



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

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN DE MOLIBDENO CON FASE LÍQUIDA DE COBRE

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
CIVIL MECÁNICO**

BENJAMÍN MANUEL SOTO YANCÁN

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

SANTIAGO DE CHILE
2014

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO
POR: BENJAMÍN MANUEL SOTO YANCÁN
FECHA DE PUBLICACIÓN: 2014
PROF. GUÍA: RODRIGO PALMA HILLERNS

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN DE MOLIBDENO CON FASE LÍQUIDA DE COBRE

La fabricación de piezas de molibdeno por el método tradicional de fundición es difícil y costosa debido a su alto punto de fusión (2563 °C), por lo que una alternativa es la sinterización en fase sólida, donde se necesitan temperaturas del orden de 1600 a 2000°C. Sin embargo, es posible disminuir aún más la temperatura requerida para tal proceso si este último se realiza en presencia de una fase líquida, lo que permite trabajar a temperaturas cercanas a 1000°C.

Una de las etapas más importantes en la densificación del último proceso mencionado, es la disolución en el líquido de los elementos que constituyen las partículas más pequeñas y su reprecipitación sobre las partículas más grandes. Para el éxito de esta etapa, se requiere que el sólido sea soluble en la fase líquida, por lo que se utiliza el proceso de molienda mecánica para generar una solución sólida metaestable.

El objetivo del presente Trabajo de Título es estudiar el efecto de usar polvos prealeados de Mo-Cu mezclados con Mo elemental, en vez de polvos elementales o polvos prealeados de Mo-Cu, sobre el proceso de sinterización del Mo con presencia de una fase líquida de Cu.

Para obtener las soluciones sólidas metaestables se realizan una serie de moliendas húmedas, de 30 h de mezclas de polvos elementales de Mo con distintas cantidades de Cu (10,20, 30%v y 50%p). Los polvos Mo50%pCu derivados de la molienda son estudiados para 10, 20, 30 h del proceso y posteriormente son mezclados con polvos de Mo hasta alcanzar distintos contenidos de Cu (10, 20 y 30%v). Paralelamente se mezclan (sin moler) polvos elementales de Mo con distintos contenidos de Cu (10, 20 y 30%v). Los polvos se compactan a una presión de 450 MPa y posteriormente se sinterizan, en atmósferas neutra y reductora, a 1150°C por 1 h. Las probetas sinterizadas son caracterizadas por su densidad, dureza y microestructura.

Tanto para los polvos aleados como para los simplemente mezclados, al aumentar la cantidad de cobre en las muestras, incrementa ligeramente la densidad en verde, sin embargo para los formados por mezcla de polvos aleados y polvos elementales de Mo la densidad no varía notoriamente.

Los resultados posteriores a la etapa de sinterización muestran que para todas las muestras, el aumento de la cantidad de cobre y condiciones reductoras influyen positivamente en la densificación, donde los compactos fabricados por únicamente polvos aleados y sinterizados en una atmósfera de Ar+10%H₂ obtienen la mayor densidad, dureza y densificación.

Agradecimientos

Agradezco a todas las personas que cooperaron en la realización de este trabajo.

A Hugo Barrera, encargado del laboratorio de pulvimetalurgia, por su inmensa ayuda con el proceso de molienda y etapas posteriores.

A Juan Carlos Salgado y Don Oriel, por la ayuda brindada en la construcción y soldado de distintas piezas ocupadas en los procesos de este trabajo.

A Paulina Quevedo, encargada del laboratorio de ciencias de los materiales, por su gran paciencia y ayuda en la utilización de los hornos.

A los profesores de la Comisión: Rodrigo Palma, Aquiles Sepúlveda y Rodrigo Espinoza por su paciencia, guía y compromiso.

A mis compañeros de Plan Común e Ingeniería Civil Mecánica por su compañía y ayuda en mi periodo universitario.

Al preuniversitario José Carrasco Tapia, lugar donde conocí mi amor por la enseñanza, encontré a mucha gente valiosa para mi vida y viví grandes momentos.

A mis amigos más cercanos: Patricio Morales, Guillermo Muñoz, Carlos Quiroz, Nicolás Rocha y Adolfo Sánchez por su amistad, risas, fiestas, y consejos.

A mis padres y hermanos por su preocupación y apoyo incondicional.

Tabla de contenido

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	ANTECEDENTES GENERALES	1
1.2	MOTIVACIÓN	1
2	OBJETIVOS	2
2.1	OBJETIVO GENERAL	2
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3	HIPÓTESIS	2
4	ANTECEDENTES	3
4.1	SINTERIZACIÓN EN FASE SÓLIDA	3
4.2	SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA	3
4.3	SINTERIZACIÓN SUPERSOLIDUS (POLVOS PREALEADOS)	4
4.4	SOLUBILIDAD DE MOLIBDENO EN COBRE LÍQUIDO	4
4.5	ALEACIÓN MECÁNICA (AM)	5
4.6	MOLINO ATRITOR	6
4.7	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	7
4.7.1	SOLUBILIDAD POR ALEACIÓN MECÁNICA	7
4.7.2	SINTERIZACIÓN SUPERSOLIDUS CON FASE LÍQUIDA	7
4.7.3	SINTERIZACIÓN CLÁSICA CON FASE LÍQUIDA Y SUPERSOLIDUS CON FASE LÍQUIDA	8
4.8	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	9
4.8.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	9
4.8.2	DUREZA Y MICRODUREZA	14
4.8.3	DENSIDAD TEÓRICA DEL MATERIAL	14
4.9	CARACTERIZACIÓN DE POLVOS	14
4.9.1	CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE MO	15
4.10	CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE CU	16
4.11	CONTAMINACIÓN DEBIDO A LA MOLIENDA	17
5	METODOLOGÍA	18
6	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
6.1	PREPARACIÓN Y PROCEDIMIENTO PARA LA MOLIENDA	19
6.2	PREPARACIÓN DE POLVOS MEZCLADOS	20
6.3	COMPACTACIÓN DE POLVOS	20
6.4	SINTERIZACIÓN	20
6.5	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	20
6.5.1	DENSIDAD	20
6.5.2	DENSIFICACIÓN	21
6.5.3	POROSIDAD	21
6.5.4	PREPARACIÓN DE PROBETAS PARA METALOGRAFÍA	22

6.5.5	OBTENCIÓN DE MICRODUREZA	22
7	RESULTADOS	23
7.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	23
7.2	DENSIDAD	28
7.3	DENSIFICACIÓN	29
7.4	MICROGRAFÍA ÓPTICA.....	31
7.5	MICRODUREZA.....	35
8	DISCUSIÓN.....	36
8.1	ANÁLISIS DE DRX.....	36
8.2	DENSIDAD Y DENSIFICACIÓN.....	36
8.3	ANÁLISIS DE LA MICROESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES SINTERIZADAS.....	41
8.4	ANÁLISIS DE LA MICRODUREZA DE LAS ALEACIONES SINTERIZADAS.....	42
9	CONCLUSIONES	45
	BIBLIOGRAFÍA	46
	ANEXO A	47
	ANEXO B	49
	ANEXO C	51

1 Introducción

1.1 Antecedentes Generales

El molibdeno es un metal refractario de variados usos cuyo empleo metalúrgico frecuente es como elemento aleante de aceros, aumentando la resistencia mecánica. Además es utilizado en la industria metalúrgica, aeronáutica y componentes electrónicos, debido a su alto punto de fusión y a su baja dilatación térmica.

El mayor problema en la fabricación de piezas de molibdeno es su alto punto de fusión (2563°C) y alta reactividad con el oxígeno, lo que hace su manufactura extremadamente difícil y costosa por el método de fundición tradicional. Por este motivo se buscan alternativas para su fabricación.

En base a lo anterior el proceso de sinterización reduce la temperatura necesaria para fabricar piezas. Este actúa uniendo los polvos del material deseado. La temperatura de sinterización debe ser la suficiente para que los átomos difundan a los puntos de contacto entre partículas y así formen enlaces metálicos y cuellos, generando de ese modo la pieza deseada.

Además para reducir aún más la temperatura del proceso puede mezclarse con un componente de más bajo punto de fusión, o prealearse, de tal forma que se logre una fase líquida a menor temperatura; esta fase sirve de ruta fácil para la difusión de átomos entre granos de la fase sólida lo que conlleva a un mayor nivel de sinterización.

Para que la difusión de átomos en la fase líquida sea efectiva, se necesita que suceda re-precipitación de la fase sólida en la fase líquida, lo que significa que elementos que constituyen las partículas pequeñas de fase sólida sean disueltas por el líquido y luego re-precipiten sobre partículas más grandes de fase sólida.

1.2 Motivación

Investigar alternativas para disminuir la temperatura necesaria en la fabricación de piezas de molibdeno a través de molienda mecánica, con cobre.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar y optimizar el proceso de sinterización Mo-Cu usando polvos prealeados, obtenidos por molienda de alta energía.

2.2 Objetivos Específicos

Estudiar la influencia de la aleación mecánica sobre la densidad, densificación y microestructura de las muestras de Mo-Cu.

Estudiar el efecto de la cantidad de fase líquida sobre la densificación y microestructura de estas aleaciones.

Comparar los resultados del presente trabajo con investigaciones realizadas previamente, con el fin de buscar y descartar rutas para este proceso.

3 Hipótesis

La molienda de alta energía incorporará el cobre en el molibdeno y viceversa, de tal forma que al sinterizar, sobre la línea solidus esta aleación, habrá reprecipitación de molibdeno desde la fase líquida a la fase sólida, donde además la adición de molibdeno elemental, previo a la fase compactación, permitirá que exista una densidad final más alta, dado que permite una mejor deformación plástica al no estar endurecida por molienda mecánica.

4 Antecedentes

4.1 Sinterización en fase sólida.

La sinterización en estado sólido es el proceso unión de polvos mediante su calentamiento hasta una temperatura cercana a su punto de fusión; esta elevada temperatura le da la energía inicial a los átomos para que difundan a través del volumen, superficie, y por evaporación y condensación. Este efecto de difusión hace que se creen cuellos entre partículas como se muestra en Fig [1], formando enlaces fuertes metálicos que incrementan la resistencia de la pieza.

Este proceso tiene muchas ventajas sobre la fundición tradicional así por ejemplo, se pueden lograr piezas de alta complejidad con menores temperaturas de trabajo, la vida de los moldes se alarga enormemente y hay una reducción de costos.

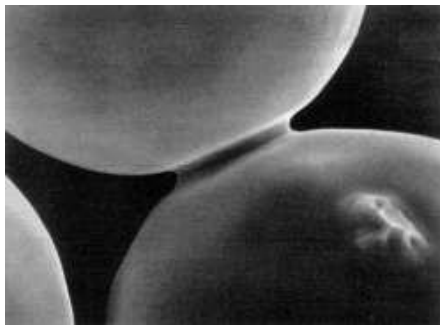


Fig [1]: Cuello formado por el proceso de sinterización de partículas de 20 μ m de níquel [2]

4.2 Sinterización en fase líquida

La sinterización en fase líquida, ver Fig [2], es un proceso similar a la sinterización clásica, con la diferencia que los polvos se mezclan con un componente que tiene menor punto de fusión. Al calentar los polvos, este último componente pasará de estado sólido a líquido, mojando así la superficie de la fase sólida (condición necesaria para la sinterización) y atrayendo mutuamente las partículas debido a la fuerza de capilaridad. Además, esta fase líquida hace de puente para la difusión de átomos entre partículas de la fase sólida y permite el proceso de solución-reprecipitación.

En este proceso se origina un aumento de la densidad, debido a que las partículas más pequeñas se disuelven en la fase líquida y re-precipitan en partículas más grandes de fase sólida, cambiando la forma de las partículas sólidas para permitir un mayor empaquetamiento. A mayor cantidad de fase líquida se tendrá una mayor densificación.

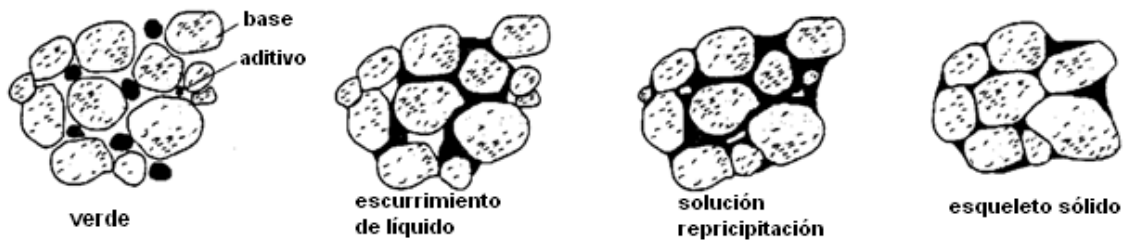


Fig [2]: Esquema de sinterización en fase líquida [2]

4.3 Sinterización Supersolidus (Polvos Prealeados)

En el proceso de sinterización *supersolidus*, ver Fig [3] los polvos a compactar son prealeados, o sea cada polvo es una aleación. Al calentar los polvos, dentro de los granos y en los límites de grano de la fase sólida, aparece la fase líquida cuando se supera la temperatura *solidus* de la aleación. En la medida que aumenta la temperatura, aumenta la cantidad de fase líquida. A partir de ese punto, sigue el mismo camino de sinterización en fase líquida clásica.

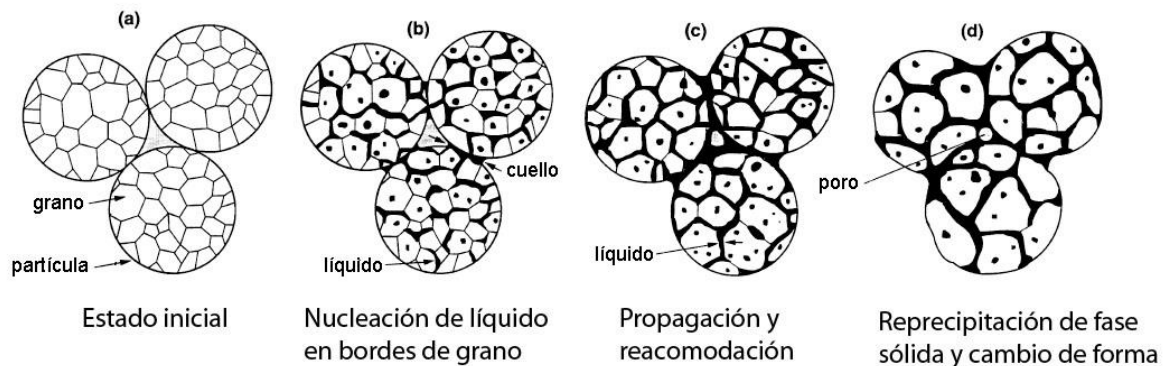


Fig [3]: Esquema de sinterización en fase líquida [3]

4.4 Solubilidad de Molibdeno en Cobre líquido

Al equilibrio, para una temperatura de 1085 °C se tiene una fase líquida muy rica en cobre (con escaso Mo en solución) y una fase sólida de molibdeno con muy poco Cu disuelto. Donde a mayores temperaturas aumenta imperceptiblemente la solubilidad de molibdeno en el cobre, llegando a ser apenas del 1% de Mo en la fase líquida a 1400°C.

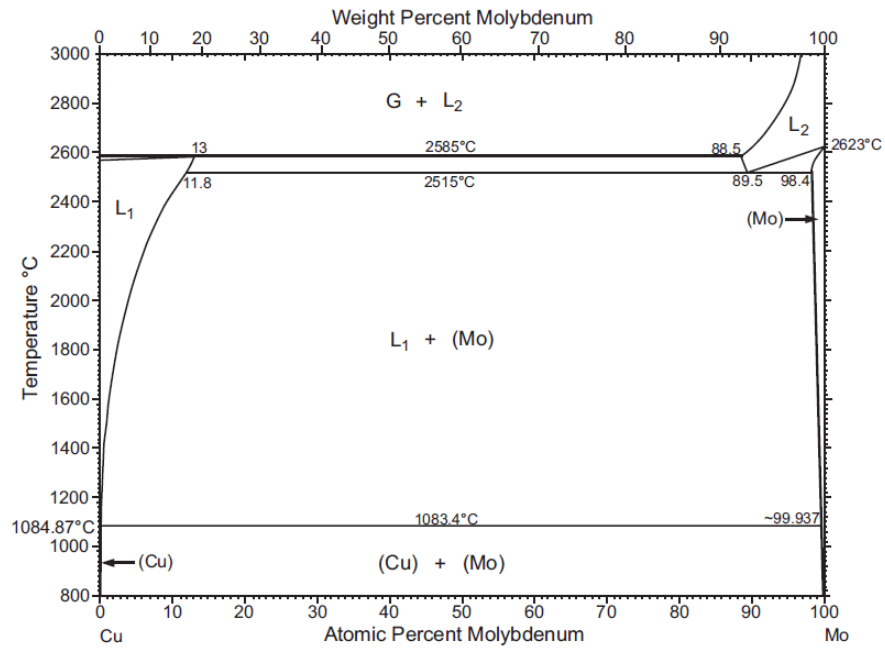


Fig [4]: Diagrama de fases Mo-Cu

4.5 Aleación Mecánica (AM)

Una forma de aumentar la solubilidad fuera del equilibrio es por aleación mecánica, un proceso de molienda de alta energía (ver Fig [5]). En ella los polvos son sometidos a golpes repetitivos, a alta velocidad, lo que causa deformación y soldaduras en frío; al mismo tiempo, existe endurecimiento por deformación seguido de fractura, todo esto en forma reiterada.

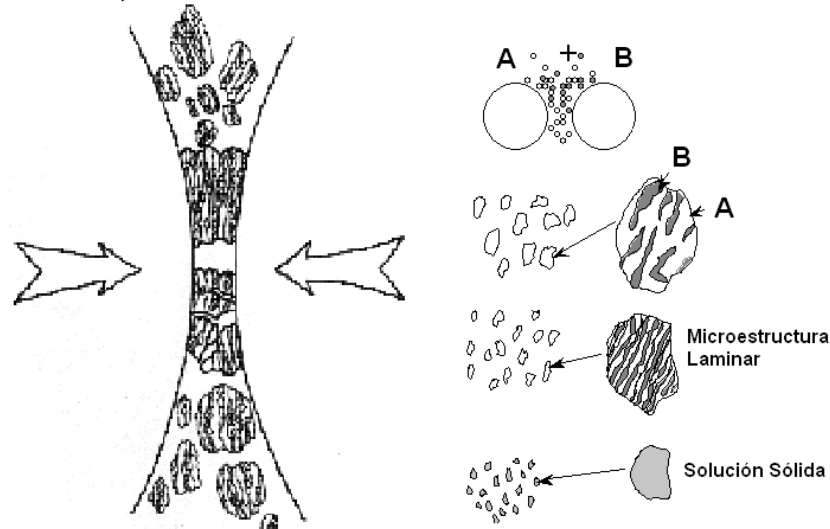


Fig [5]: Esquema del proceso de aleación mecánica [3]

Después de un cierto número de horas de molienda se alcanza un estado de equilibrio entre la soldadura y la fractura, obteniéndose una distribución angosta de tamaño de partículas micrométricas y un tamaño de grano nanométrico. Con este proceso mecánico, la solubilidad entre componentes aumenta y se logra una solución sólida metaestable.

La evolución del proceso se ilustra en la Fig [6].

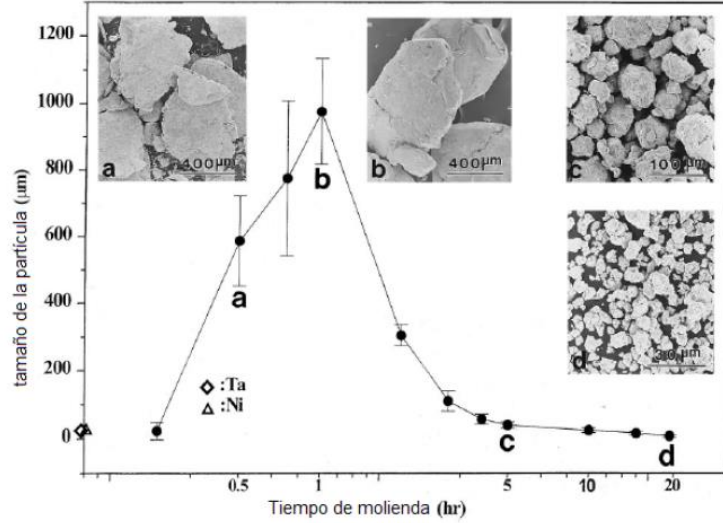


Fig [6]: Evolución del tamaño de los polvos en función del tiempo [4].

4.6 Molino Atritor

Molino de bolas convencional, cuyo tambor gira en un eje en el centro, y que posee paletas perpendiculares al eje que mueven las bolas dentro del contenedor, junto con los polvos, cuyos movimientos van generando la atrición de los polvos. Las bolas normalmente son de acero inoxidable, al igual que el contenedor. El modelo usado en experiencias anteriores es el modelo tipo Szegvari Attritor Grinding Mill, de 1500 cc de capacidad y giro de 500rpm, con contenedor de acero inoxidable, aunque puede tener varios tipos de recubrimiento. Este tipo de molino, tiene una gran capacidad de carga. La vista exterior e interior del molino se aprecian en la Fig [7].

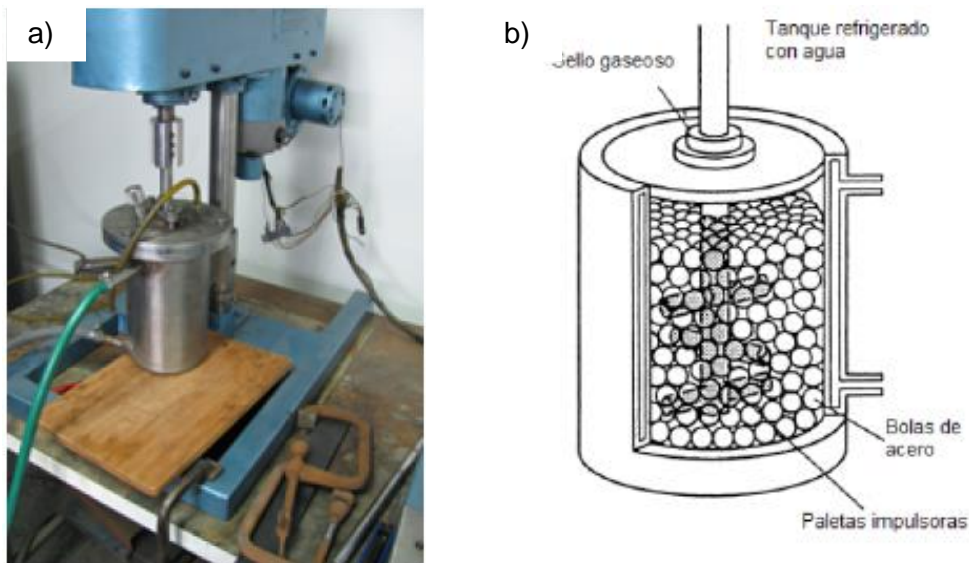


Fig [7]: a) Molino Atritor (U de Chile) b) Vista interior del Molino Atritor

4.7 Antecedentes bibliográficos.

4.7.1 Solubilidad por aleación mecánica

Martínez y otros [1] estudia la integración de Mo en una red cristalina de Cu a través del método de aleación Mecánica mediante un molino SPEX 8000D, donde observa la variación de la composición con el tiempo de molienda, hasta las 100 horas.

Utilizan una relación de peso fija (10/1) entre bolas y polvo, donde varían con distintos tipos de bolas y proporciones de Cu-Mo (1, 5 y 8 %at Mo). Para estimar el tamaño de grano y la composición hacen análisis de Difracción de rayos X, Micrografía SEM y análisis EDS para las partículas contaminantes. El tamaño de la cristalita se determina por el método de Sherrer y el de Williamson-Hall, para hacer una comparación de resultados. El estudio del incremento de la solubilidad de Mo en Cu se explica mediante análisis termodinámico.

El tamaño de grano disminuye al aumentar el tiempo de molienda. Al llegar a 21 horas se obtiene tamaños de alrededor de 15-40nm, donde los polvos con mayor cantidad de molibdeno muestran menor disminución de grano. Después de 21 horas se observa un proceso de recristalización y aglomeración.

En otro trabajo [5], elaborado por el mismo grupo de investigadores, se lleva a cabo una aleación mecánica Cu-Mo bajo atmosfera controlada de argón y estudian la evolución del tamaño de grano en función del tiempo de molienda, donde determinan que para 50 h de molienda alcanza un tamaño mínimo de grano (20nm) para los polvos compuestos de Cu-8%at.Mo.

Shengqi y otros [6] también analizan la aleación mecánica (AM) de sistemas binarios y ternarios. De este trabajo se puede rescatar la experiencia que hacen con una aleación Cu-10%wt.Mo. El trabajo se lleva a cabo en un molino Atritor con atmosfera controlada de Argón con una fracción de bolas y polvo de 20/1 a unas 300 rpm.

De las investigaciones anteriores [1,6,7] se concluye que es posible disolver Mo en Cu mediante (AM) por lo que es de esperar que para mayores concentraciones de Mo (70-90%.p) se logre el mismo efecto de disolución de Mo en Cu.

4.7.2 Sinterización supersolidus con fase líquida

Jinglian y otros [7] logran obtener polvos prealeados de Mo-18, 30, y 40%p Cu, mediante un proceso de calentar y reducir sales de Mo y sales de Cu (“sol-spray-drying”); estos polvos tienen un tamaño de 30nm para el Mo y de 28nm para el Cu.

Los polvos son compactados y sinterizados en fase líquida con una atmosfera controlada de hidrogeno para luego analizar la microestructura mediante análisis SEM y composición mediante EDS.

Los gráficos de densidades tras sinterizar, muestran una alta densidad final de las probetas con 30%p Cu, llegando a valores cercanos a 99% de la densidad teórica.

En cuanto al efecto de la cantidad de fase líquida sobre la densidad, encuentran que llega a un máximo para una cantidad de 30%p Cu; al sobrepasar esa cantidad de Cu tienen una disminución en la densidad. Este fenómeno se explica con la volatilización de la fase rica en cobre a alta temperatura.

PengSong y otros [8] estudian el efecto de la sinterización en fase líquida de polvos prealeados de Mo-15%p Cu, elaborados a través de un proceso químico llamado “gelatification-reduction” que da lugar a polvos de tamaño cercano a los 100-200 [nm]. Estos son sometidos a sinterización a tres temperaturas relativamente bajas (1050, 1100, 1150°C) dando una densidad relativa final del 99,59% para la muestra sinterizada a 1150°C.

4.7.3 Sinterización clásica con fase líquida y supersolidus con fase líquida

En una experiencia, elaborada en el departamento de ingeniería mecánica por R.Moroni [9], estudia el proceso de sinterización Cu-Mo a través de la molienda mecánica, donde sus resultados son descritos a continuación.

La aleación mecánica en húmedo (en hexano) y en seco disminuye la densidad en verde y tras sinterizar de las aleaciones Mo-Cu, en comparación a las mezclas en forma simple.

La aleación mecánica en húmedo produce refinamiento de grano en comparación a las simplemente mezcladas; y un buen mojado, en comparación a las molidas en seco, donde el cobre es exudado.

La aleación mecánica en seco tiene un efecto negativo en la densidad en verde y densidad final debido a endurecimiento de los granos y una inesperada exudación de cobre al interior y exterior de la matriz, todo ello en comparación a las muestras simplemente mezcladas.

La variación de la cantidad de cobre en las muestras aleadas mecánicamente no muestra mayor incidencia sobre la sinterización ya que este es exudado al exterior e interior de la matriz.

El aumento de la cantidad de cobre en las probetas mezcladas en forma simple, aumenta la densificación y densidad final, pero no tiene mayor incidencia en la dureza.

El aumento de la cantidad de cobre en las probetas mezcladas en forma simple produce una mayor interconexión de la fase rica en cobre (que fue líquida a alta temperatura) al interior de la matriz en las muestras sinterizadas

El utilizar una atmosfera reductora tiene un efecto positivo sobre la densificación y densidad debido a la capacidad de eliminar los óxidos superficiales de los polvos de Mo y Cu.

La mayor densificación se obtiene en la muestra aleada mecánicamente en hexano y sinterizada en atmósfera de Ar+10%H₂. [9]

4.8 Caracterización de materiales.

4.8.1 Difracción de rayos X (DRX) [10]

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 (ver Fig [8]).

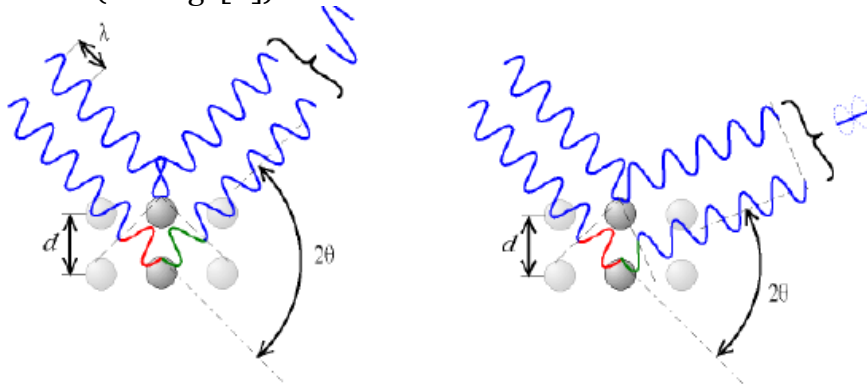


Fig [8]: Interferencia constructiva (izquierda) e interferencia destructiva (derecha).

La ecuación que explica este fenómeno es la llamada Ley de Bragg, que indica a qué 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 ecuación (1) muestra la ley de Bragg, que indica cuándo ocurre este peak en la señal.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (1)$$

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 (ver Fig [9].)

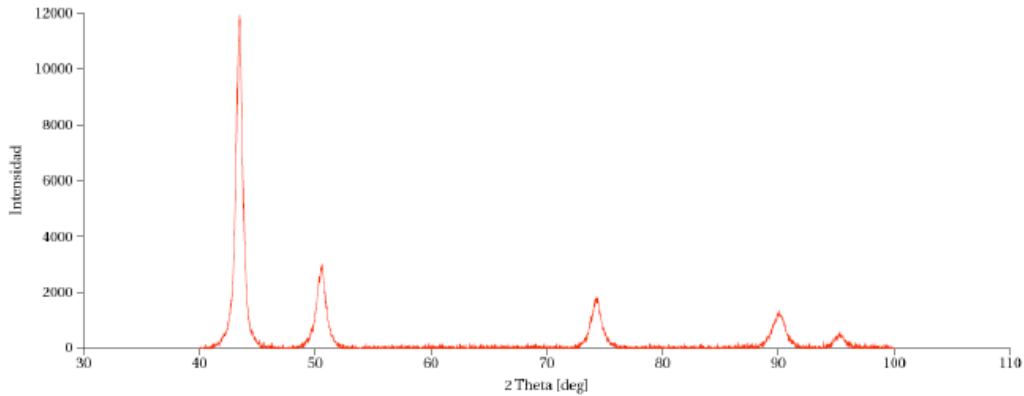


Fig [9]: Patrón de análisis RDX

Un corrimiento del centro de los peaks en los ángulos 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 de Mo en solución sólida a la matriz de Cu y también de manera inversa, 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 isósceles 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 línea, ya que depende de que curva se asume en el perfil de difracción.

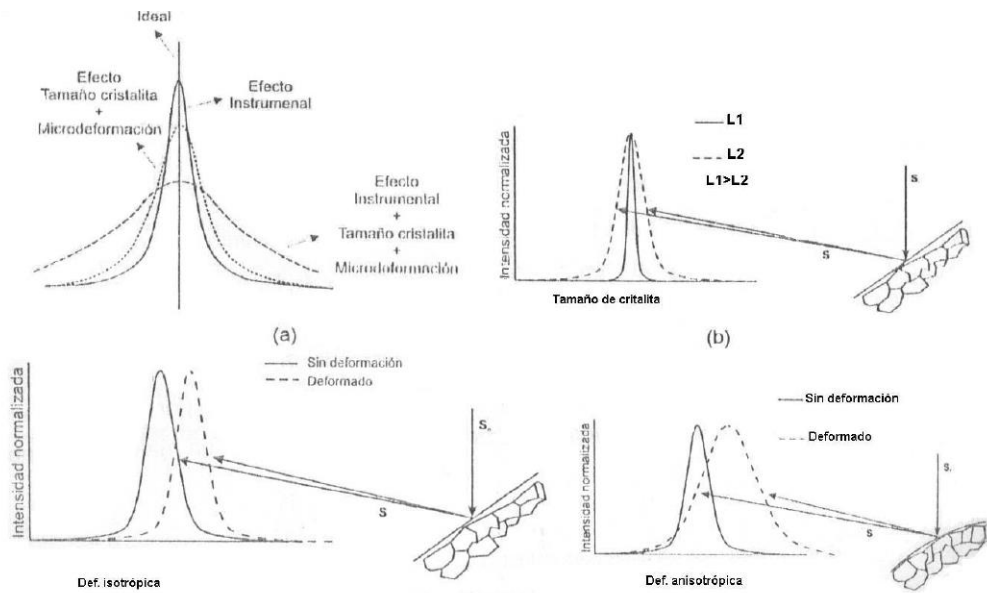


Fig [10]: Aporte de diferentes fuentes al ensanchamiento del peak de difracción

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 ensanche por efecto Doppler y por colisión, entre otros. Dichas distribuciones son:

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

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

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

$$f(x, x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma}{(x-x_0)^2 + \gamma^2} \right) \quad (3)$$

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:

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

$$\text{con } 0 < \eta \leq 1 \quad (4)$$

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 B_{exp} también se debe parametrizar mediante esta distribución (caso CC):

$$B_{exp} = \beta + B_{ins} \quad (5)$$

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

$$B_{exp}^2 = \beta^2 + B_{ins}^2 \quad (6)$$

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:

$$\frac{\beta}{B_{exp}} = 1 - \left(\frac{B_{ins}}{B_{exp}}\right)^2 \quad (7)$$

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 las 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:

$$B_S = \frac{K\lambda}{L \cos(\theta_b)} \quad (8)$$

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 mostrado la ecuación (9)

$$B_D = 4e \tan(\theta_b) \quad (9)$$

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

$$e = 1,25 \langle \varepsilon^2 \rangle \quad (10)$$

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 por lo que el ancho total queda simplemente determinado por la siguiente ecuación.

$$\beta \cos(\theta_b) = \frac{K\lambda}{L} + 4e \sin(\theta_b) \quad (11)$$

Luego, mediante una regresión lineal, tomando $Y = \beta \cos(\theta_b)$ y $X = \sin(\theta_b)$ 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 la ecuación mostrada posteriormente.

$$\frac{\beta^2}{\tan^2(\theta_b)} = \frac{K\lambda}{L} \left(\frac{\beta}{\tan(\theta_b)\sin(\theta_b)} \right) + 16e^2 \quad (12)$$

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

Se ha estudiado la correspondencia entre el tamaño de cristalita predicho por estos dos métodos con los valores medidos mediante observaciones en TEM de muestras de polvos de Al molidos criogénicamente. 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.

Densidad de dislocaciones [11]

Un método sencillo para evaluar la densidad de dislocaciones es el mostrado en la siguiente ecuación. Cabe señalar que para utilizar este método, se debe contar con un valor de $\langle \varepsilon^2 \rangle$.

$$\rho = \frac{K_{hkl} \langle \varepsilon_L^2 \rangle}{a_0^2} \quad (13)$$

Dónde: a_0 es el parámetro de red ($a_0(\text{Cu}) = 3,615[\text{Å}^0]$) y K_{hkl} una constante ($K_{hkl}(\text{Cu})=40$)

4.8.2 Dureza y microdureza[12]

La dureza de un material es la resistencia a la deformación plástica localizada. Existen distintas formas de medir la dureza, los métodos se distinguen básicamente por: la forma de la herramienta empleada (indentador), las condiciones de aplicación de la carga y la manera de calcularla o definirla.

La elección del método para determinar la dureza depende del tipo, dimensiones y espesor de la muestra.

Microdureza Vickers

En el ensayo de microdureza Vickers se emplea una pirámide de diamante de base cuadrada como indentador. Las caras opuestas de la pirámide forman un ángulo de 136° , que corresponde a la relación óptima de diámetro de huella del ensayo Brinell. La microdureza Vickers se define como la relación entre la carga y el área de la superficie de la huella. En la práctica el área se calcula a partir de medidas microscópicas de la longitud de las diagonales de la huella. La ecuación (14) define la microdureza Vickers como:

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen}(\theta/2)}{L^2} \quad (14)$$

Donde P es la carga, θ es el ángulo que forman las caras opuestas de la pirámide y L es la distancia diagonal.

4.8.3 Densidad teórica del material

Para el cálculo de la densidad teórica final del material se considera las densidades del Mo y Cu según la ecuación 15.

$$\rho_{teorica} = \sum_i \alpha_i \rho_i \quad (15)$$

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

4.9 Caracterización de polvos

La caracterización de los materiales y de la contaminación se analiza en experiencias anteriores por R. Moroni [9], donde se detalla a continuación los resultados obtenidos en dicho caso.

4.9.1 Caracterización de polvos de Mo [9]

Análisis SEM

En la Fig [11] se aprecia una imagen SEM que refleja la forma de los polvos de molibdeno que se utilizan para este estudio.

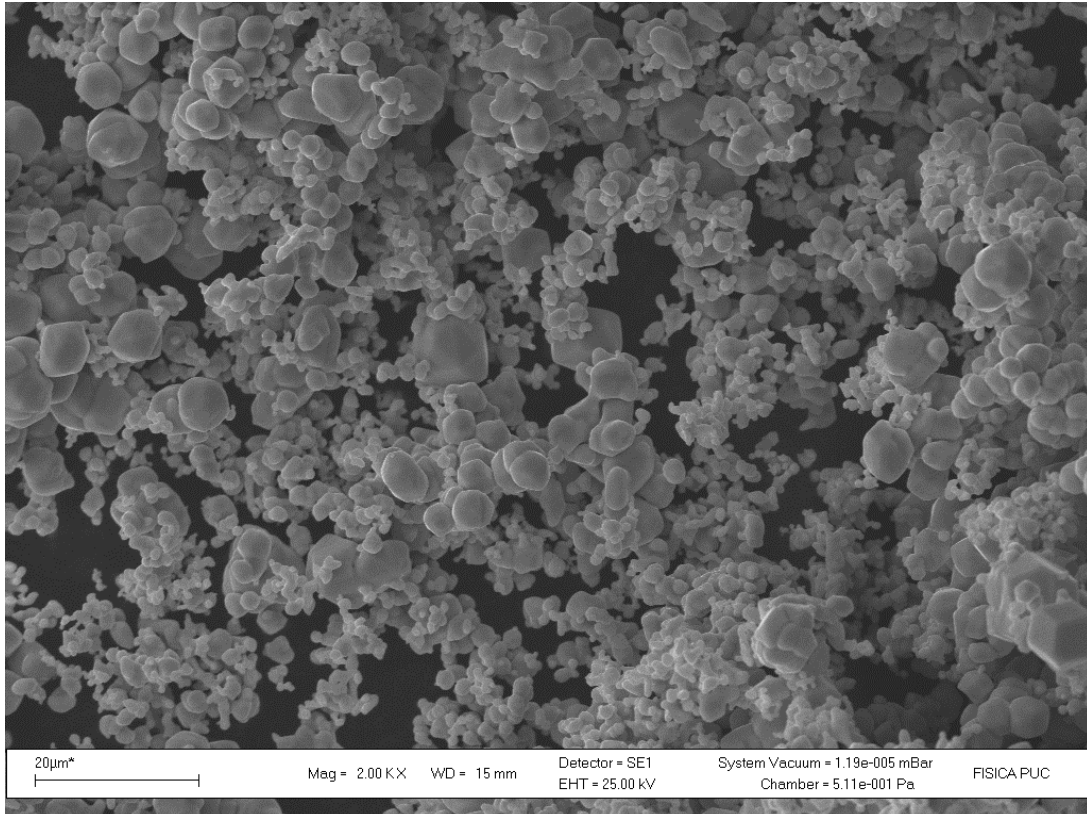


Fig [11]: Imagen SEM de los polvos de molibdeno utilizados para el estudio

En la Fig [11] se observa una distribución bimodal de partículas, donde priman las partículas de menor tamaño, 1 a 4 micrones, redondeadas, aglomeradas entre si y partículas más grandes, 8 a 14 micrones, que describen una especie de poliedro irregular conformado por caras cuadradas y triangulares.

Análisis EDS:

En la Fig [12] se muestra el análisis EDS en el cuál se identifican los 2 elementos más abundantes en la muestra que son el molibdeno puro y el oxígeno, en donde el Molibdeno ronda a un 93%p y el oxígeno a un 7%p en forma aproximada.

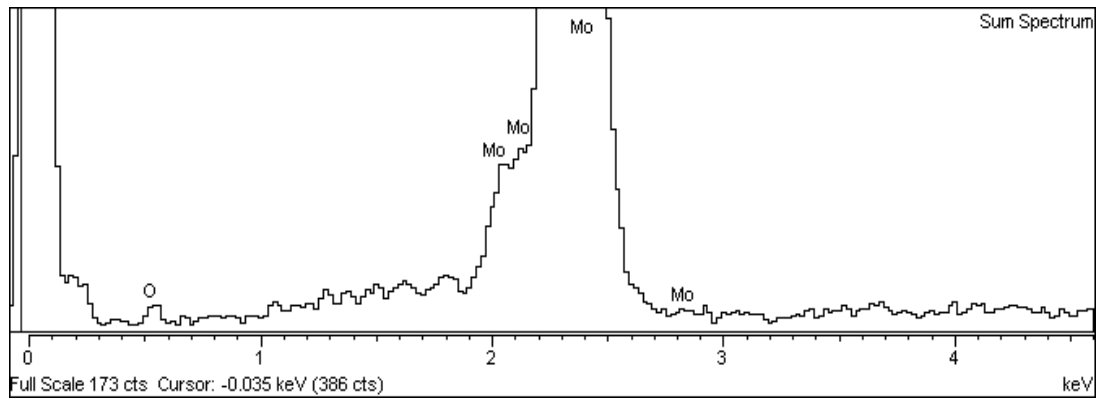


Fig [12]: Diagrama EDS de polvos Mo

4.10 Caracterización de polvos de Cu

Análisis SEM

En la Fig [13] se puede apreciar una imagen SEM que refleja la forma de los polvos de cobre que se utilizan para este estudio.

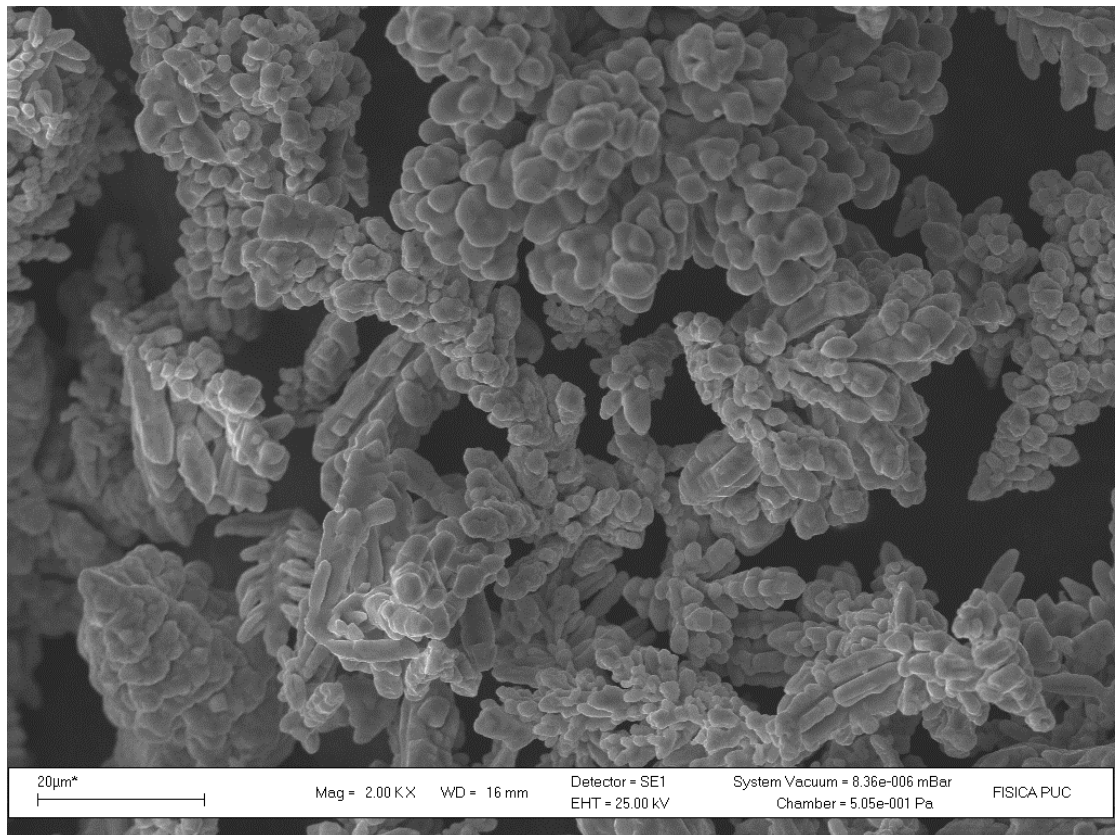


Fig [13]: Imagen SEM de los polvos de cobre utilizados para el estudio

De la Fig [13] se miden los tamaños de las partículas de cobre, dando una longitud entre 30 y 50 micrones con forma dendrítica irregular.

Análisis EDS:

En la Fig [14] se adjunta el análisis EDS, que muestra una casi nula existencia de oxígeno en los polvos.

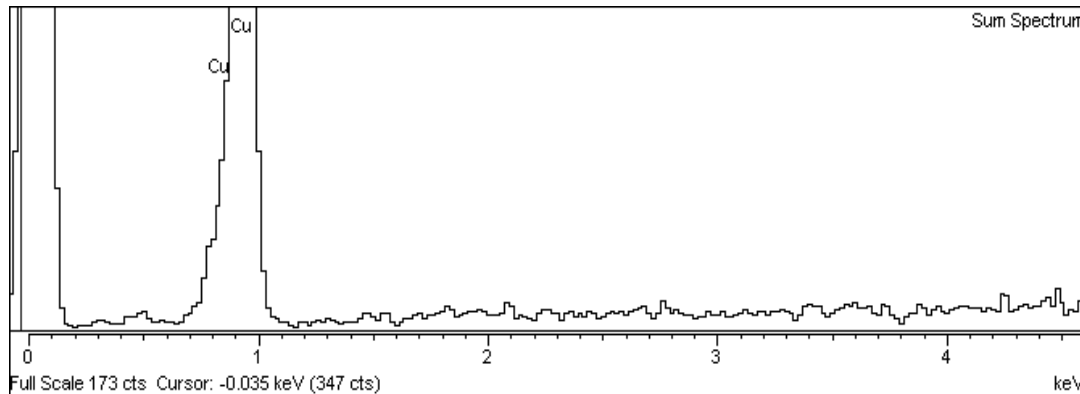


Fig [14]: Diagrama EDS de polvos de cobre

4.11 Contaminación debido a la molienda

De acuerdo a la experiencia de R. Moroni [9] se presentan en la tabla [1] los resultados del análisis químico de una molienda de prueba para polvos Mo-20%Cu (AM) en húmedo (N + Hexano) (30 horas), con el fin de determinar la contaminación que sufren los polvos provenientes de la molienda mecánica.

Tabla [1]: Análisis químico de polvos Mo-20%pCu molidos (AM) en húmedo (hexano) en atmósfera de N.

Descripción	Resultados
Nitrógeno	1.98%
Hierro	2.38%
Oxígeno	3.31%
Carbono	0.58%
Molibdeno	73.61%
Cobre	20.63%

Los resultados muestran la incorporación de pequeñas cantidades de Carbono (hexano) y Nitrógeno (atmósfera) a los polvos.

5 Metodología

Para el estudio de las variables consideradas en este trabajo se consideran los siguientes aspectos:

Para estudiar la influencia del tiempo de molienda sobre el tamaño de la cristalita y las dislocaciones de las muestras de Mo-Cu, se muelen polvos elementales en la proporción Mo50%pCu, en presencia de hexano y atmosfera de Argón en un molino Atritor. Donde se extraen muestras a 10, 20 y 30 horas iniciada esta fase.

Para observar la influencia de la aleación mecánica sobre la densificación y microestructura de las muestras de Mo-Cu, se preparan tres tipos de compactos fabricados por:

- Mezcla simple de polvos elementales
- Polvos aleados mecánicamente
- Mezcla de polvos prealeados de Mo 50%p Cu con polvos elementales de Mo

Para el estudio el efecto de la cantidad de la fase líquida sobre la densificación y microestructura de estas aleaciones se fabrican, para cada tipo de compacto, probetas con composiciones de Mo-Cu: 10, 20,30%v Cu.

Los polvos se compactan a una presión de 450 MPa para luego sinterizar en un horno, bajo distintas atmosferas: Neutra (Argón) y Reductora (Argón10% Hidrogeno)

Las respuestas de las experiencias se miden de la siguiente manera:

Para determinar la evolución de los polvos Mo 50%p Cu en la fase de molienda se usa análisis por XRD (difracción de rayos x)

La densidad se evalúa mediante masado y medición de dimensiones.

La microestructura se caracteriza por las fases presentes (tipo y distribución) mediante la utilización de un microscopio óptico.

Se hacen pruebas de dureza mediante micro-indentación Vickers.

6 Procedimiento Experimental

6.1 Preparación y procedimiento para la molienda

Se asegura la limpieza interior del molino y bolas que se utilizan durante la molienda, con el fin de retirar los óxidos e impurezas de moliendas anteriores.

Para ello se coloca al interior del contenedor la cantidad de bolas a utilizar en la molienda, luego se vierte un litro de metanol al interior del contenedor. Se hace funcionar el molino durante una hora en forma continua. Enseguida el líquido y las bolas son retirados del contenedor para su posterior secado.

Se pesan 150gr de polvos manteniendo las proporciones deseadas, donde para este trabajo corresponden a cuatro experiencias: Mo 50%p Cu, Mo 10, 20, 30 %v Cu. Posterior a ello son mezclados en un torno en donde el frasco que los contiene se hace girar, en un ángulo de 45 grados con respecto al eje de giro, por una hora.

Luego se llena nuevamente el contenedor del molino con las bolas de molienda.

Se agregan los polvos para moler al interior del contenedor

Se agrega un litro de líquido de molienda (Hexano) al interior del contenedor.

El contenedor se sella mediante pernos y se coloca en la posición correcta para moler

Se abre la llave de paso de Argón hasta llegar a 8 L/min y se espera 1 minuto antes de pasar al siguiente paso

Se hace una disminución del flujo hasta obtener 1 L/min.

Se enciende la bomba de agua para la refrigeración

Finalmente se enciende el molino a una frecuencia de 24.5 Hz que genera un giro de 500 RPM.

Nota: Cada 10 horas (promedio) se para el molino por poco tiempo para verter 500ml de Hexano y así impedir que la molienda se seque, además se toma una muestra de 10 gr de polvos, los cuales son posteriormente analizados por DRX.

Al terminar el tiempo de molienda se corta el suministro de Argón y se retira la tapa y para luego vaciar el contenido de este a un recipiente a través de un colador con tal de asegurar que las bolas de molienda se separen del polvo.

Los polvos recuperados se secan bajo una luz alógena durante una hora.

6.2 Preparación de polvos mezclados

Una vez se obtiene los polvos aleados Mo 50%p Cu del proceso anterior, se mezcla con polvo de Mo elemental, hasta satisfacer los porcentajes requeridos. Para este experimento se fabrican mezclas de Mo 10, 20, 30%v Cu.

Además se arman probetas en las proporciones Mo 10, 20, 30%v Cu a partir de polvos elementales.

Para asegurar que los polvos queden mezclados en forma homogénea estos se agitan en un torno en donde el recipiente se hace girar, en un ángulo de 45 grados con respecto al eje de giro, por una hora. Ver Fig [15]

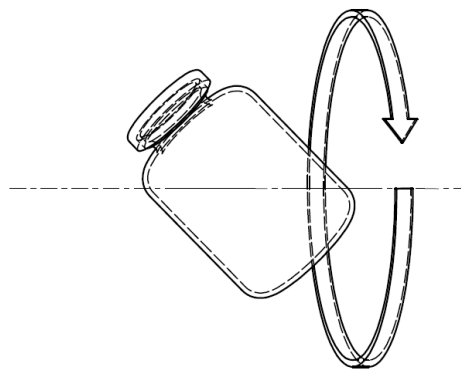


Fig [15]: Esquema de la posición de giro

6.3 Compactación de polvos

Los compactos se elaboran vertiendo una cantidad cercana a 1,5gr en una matriz de 12[mm] de diámetro a una presión de 350, 400 y 450[MPa]. Para cada tipo de polvo, se preparan 5 probetas las que se sinterizan bajo condiciones distintas.

6.4 Sinterización

La sinterización se lleva a cabo en un horno, perteneciente al Departamento de Ciencias de Materiales (ubicado en el Laboratorio de Ciencias de Materiales), con 2 atmósferas distintas, Argón extra puro y 10% Hidrogenó balanceado en Argón, a 1150°C por 1 hora y se deja enfriar en el mismo horno.

Para las experiencias se utiliza una tasa de calentamiento de 10°C/min (aprox) y un flujo de gas pequeño, una burbuja por segundo medido en un burbujómetro.

6.5 Caracterización de las muestras

6.5.1 Densidad

La densidad previa a la sinterización (densidad en verde) se obtiene mediante el masado en una balanza electrónica, y su dimensionamiento con micrómetro.

Tras sinterizar se utiliza el método de Arquímedes para medir la densidad, donde el volumen de las muestras se obtiene mediante el masado de las muestras sumergidas en agua destilada.

Este proceso consiste en:

Sumergir la muestra en vaselina derretida, a 150°C, para luego sacarla y dejarla enfriar

Retirar el exceso de vaselina mediante papel absorbente

Sujetar la muestra mediante un hilo muy delgado de tal forma que esta quede colgando de forma vertical.

Sumergir la muestra en un recipiente con agua, que a su vez está sobre una pesa electrónica programada en cero, con tal de obtener solo la fuerza de empuje que genera la muestra.

Procurar que la muestra esté totalmente sumergida y no toque el fondo ni los lados del recipiente.

Anotar la medida correspondiente al peso de empuje.

El proceso es repetido 5 veces desde el comienzo para cada muestra con tal de obtener un promedio representativo.

6.5.2 Densificación

El concepto de densificación consiste en una medición, de tipo porcentual, de la densidad lograda con respecto a la densidad necesaria teórica, para obtener 100% de densidad final.

Se calcula utilizando la siguiente ecuación (16):

$$\text{Densificación} = \frac{\rho_{final} - \rho_{verde}}{\rho_{Teo} - \rho_{verde}} \quad (16)$$

Donde

ρ_{final} : Densidad final después de sinterizar

ρ_{verde} : Densidad en verde

ρ_{Teo} : Máxima densidad teórica

6.5.3 Porosidad

La porosidad se determinara como la diferencia porcentual entre la densidad final lograda y la densidad máxima teórica como se muestra en la ecuación (17).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{final}}{\rho_{Teo}} \quad (17)$$

Donde

ε : Corresponde a la porosidad porcentual

6.5.4 Preparación de probetas para metalografía

Las muestras son cortadas de forma transversal y luego son montadas en baquelita ver Fig [16]. Estas luego son lijadas y pulidas hasta obtener una superficie sin rayas.



Fig [16]: Muestras montadas en baquelita

6.5.5 Obtención de Microdureza

La microdureza se hace mediante una máquina de micro-indentación Vickers de marca Struers.

Los parámetros a utilizar son una carga de 1960 mN por 10 segundos.

Para cada probeta se realiza un total de 5 micro-indentaciones que se toman a lo largo de la pieza con tal de obtener un promedio representativo.

7 Resultados

7.1 Difracción de Rayos X

Parte del trabajo desarrollado consiste en la fase de la molienda mecánica, donde se estudia el progreso de los polvos aleados Mo 50 %p Cu en función de las horas de molienda. Para ello se toman muestras a 10, 20 y 30 horas empezado el proceso y se analizan por medio de difracción de rayos x (ver Fig [17]), en donde se observa la evolución del tamaño de grano y el número de las dislocaciones presentes.

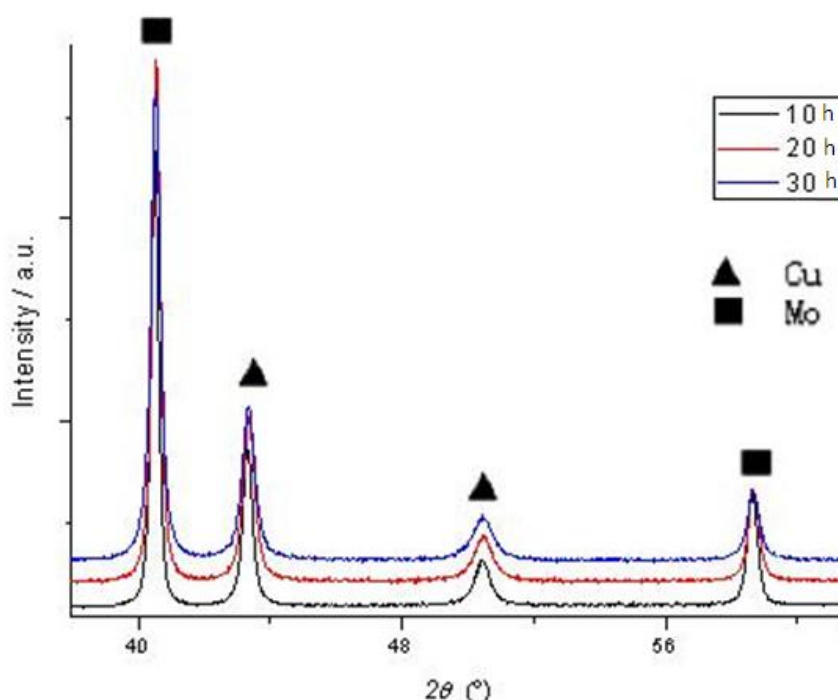


Fig [17]: Análisis XRD (Difracción de Rayos X)

En la tabla [2] se muestra la evolución del ancho real del peaks (β) junto con el ángulo en donde se centra (2θ) correspondiente a cada ajuste (Gaussiana: GG, Cauchy: CC Pseudo-Voigt: CG), tanto para los polvos de Mo como para los de Cu

Tabla [2]: Evolución ancho real peaks (β) en el tiempo según sus distintos ajustes Gaussiana (GG), Cauchy (CG), Pseudo-Voigt (CG)

	Mo {110}	Cu {111}	Cu {200}	Mo {200}	Mo {211}	Cu {220}	Mo {220}	Cu {311}
β 10 Horas								
	Peak1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
2 θ GG [deg]	40.49	43.32	50.43	58.63	73.69	74.12	87.67	89.98
β GG [deg]	0.23	0.31	0.51	0.36	0.50	0.38	0.61	0.79
2 θ CC [deg]	40.50	43.32	50.43	58.63	73.69	74.03	87.67	89.97
β CC [deg]	0.15	0.24	0.46	0.34	0.52	0.78	0.71	0.82
2 θ CG [deg]	40.50	43.32	50.43	58.63	73.69	74.06	87.67	89.97
β CG [deg]	0.25	0.39	0.68	0.41	0.58	0.90	0.78	1.04
β 20 Horas								
	Peak1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
2 θ GG [deg]	40.54	43.36	50.47	58.66	73.70	74.08	87.70	90.01
β GG [deg]	0.28	0.39	0.60	0.40	0.47	0.44	0.75	1.15
2 θ CC [deg]	40.54	43.36	50.47	58.67	73.71	74.03	87.68	90.00
β CC [deg]	0.20	0.39	0.66	0.39	0.55	0.75	0.84	1.17
2 θ CG [deg]	40.54	43.36	50.47	58.66	73.73	74.05	87.70	89.99
β CG [deg]	0.30	0.50	0.90	0.51	0.71	0.99	0.89	1.19
β 30 Horas								
	Peak1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7	Peak 8
2 θ GG [deg]	40.53	43.34	50.45	58.66	73.72	74.12	87.70	90.02
β GG [deg]	0.28	0.42	0.74	0.42	0.61	0.64	0.79	1.05
2 θ CC [deg]	40.53	43.34	50.45	58.66	73.71	74.05	87.69	90.00
β CC [deg]	0.26	0.46	0.80	0.52	0.67	0.83	0.87	1.38
2 θ CG [deg]	40.53	43.34	50.45	58.66	73.70	73.98	87.70	90.01
β CG [deg]	0.41	0.56	1.01	0.59	0.76	1.07	1.00	1.46

Con los valores presentados en la tabla [2] y junto a las ecuaciones 11, 12 y 13 se obtiene el tamaño medio de cristalita y la densidad de dislocaciones por el método de Williamson-Hall y el Método de Klug-Alenxander, para el Cu.

Método Williamson-Hall

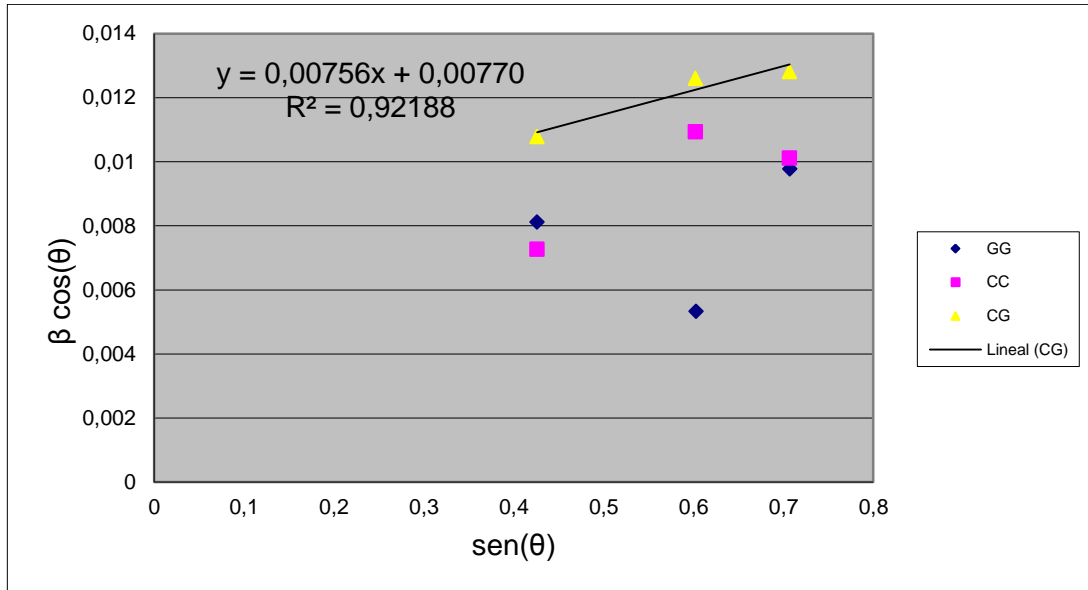


Fig [18]: Método Williamson-Hall aplicado en fase de Cu, proveniente de molienda Mo%50pCu de 10 h.

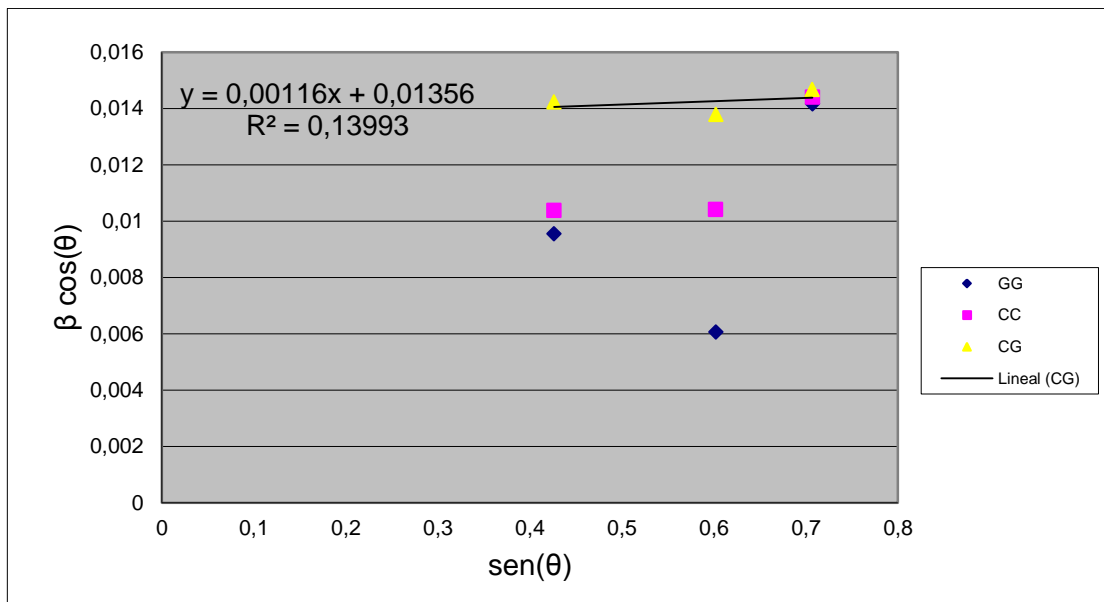


Fig [19]: Método Williamson-Hall aplicado en fase de Cu, proveniente de molienda Mo%50pCu de 20 h.

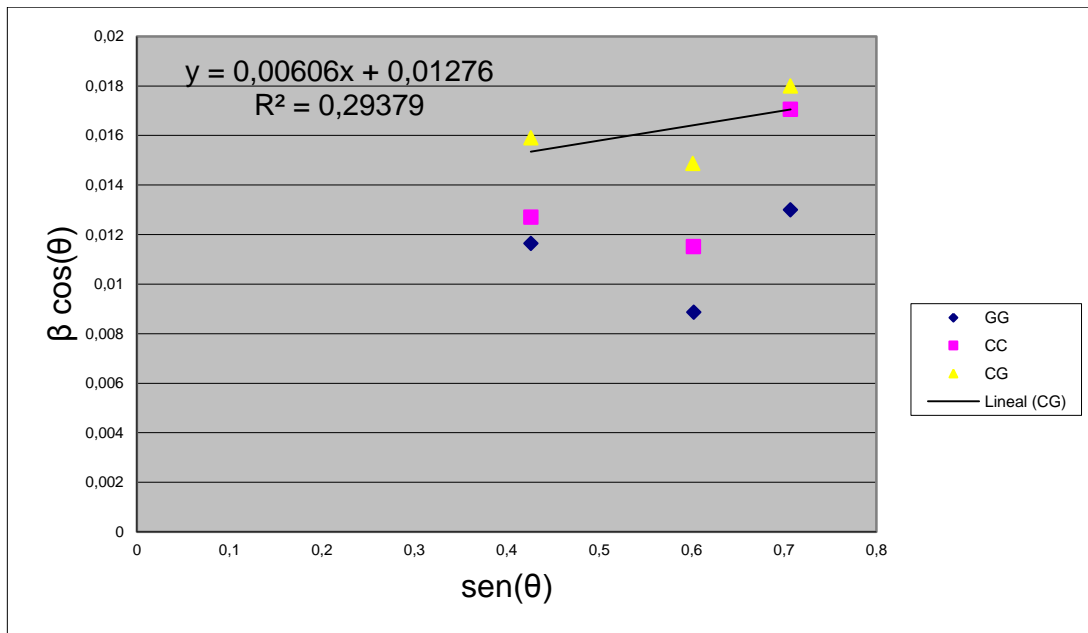


Fig [20]: Método Williamson-Hall aplicado en fase de Cu, proveniente de molienda Mo%50pCu de 30 h.

Cabe destacar que el índice de correspondencia R^2 , resulta un mal parámetro comparativo cuando las curvas tienen pendientes cercanas a 0 (Curvas 20 y 30 h), por lo que da una impresión errada que los datos no se comportaran de forma lineal.

Método de Klug-Alexander

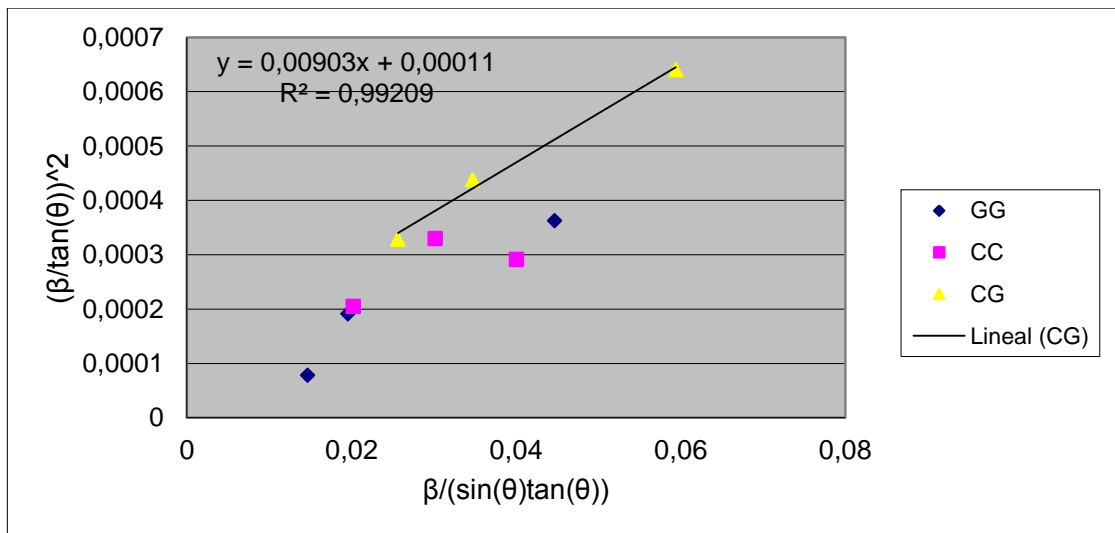


Fig [21]: Método Klug-Alexander aplicado en fase de Cu, proveniente de molienda Mo%50pCu de 10 h

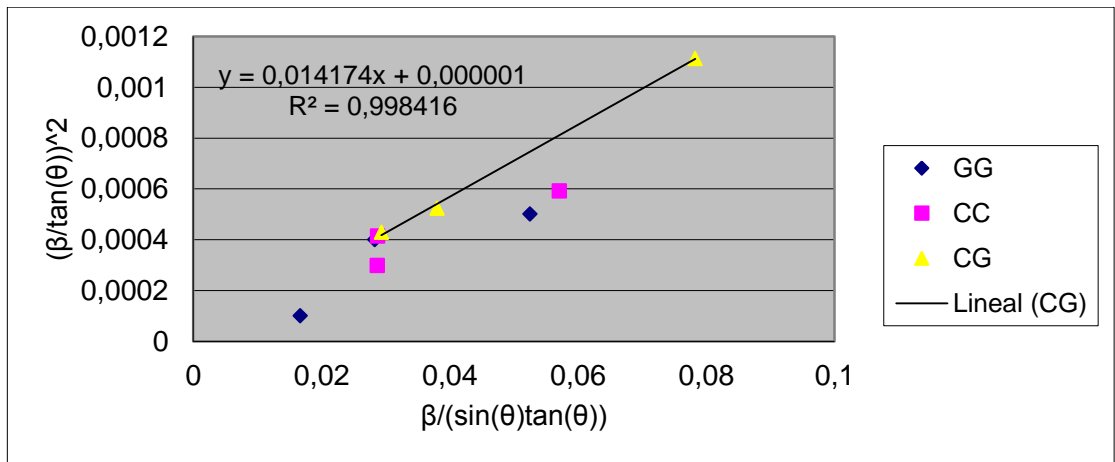


Fig [22]: Método Klug-Alexander aplicado en fase de Cu, proveniente de molienda Mo%50pCu de 20 h

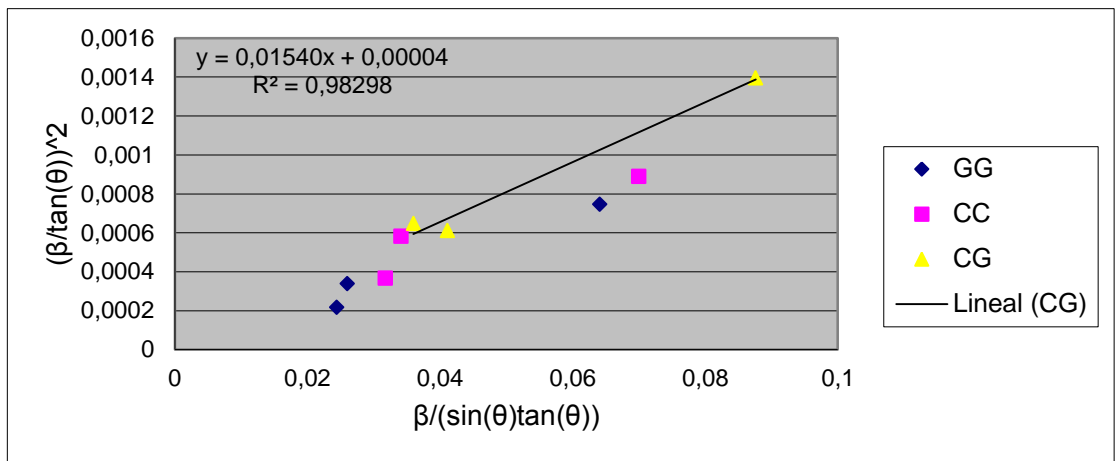


Fig [23]: Método Klug-Alexander aplicado en fase de Cu, proveniente de molienda Mo%50pCu de 30 h

A partir de las curvas anteriores se resume los resultados en la Tabla [3] obtenidos mediante ambos métodos, para los ajustes Pseudo-Voigt (CG)

Tabla [3]: Densidad de dislocaciones y tamaño medio de cristalita (L) del Cu y coeficiente de determinación (R^2) para Método de Williamson-Hall (a), Método de Klug-Alexander (b)

(a)				(b)			
Tiempo de Molienda [H]	Densidad de dislocaciones [m^{-2}]	L [nm]	R^2	Tiempo de Molienda [H]	Densidad de dislocaciones [m^{-2}]	L [nm]	R^2
10	4.6E+17	18	0.92	10	6.1E+17	15	0.99
20	7.1E+16	10	0.29	20	6.1E+16	10	0.99
30	3.7E+17	11	0.13	30	3.9E+17	9	0.98

Ambos métodos muestran una disminución en el tamaño de la cristalita y un mínimo de dislocaciones a 20 horas del proceso.

7.2 Densidad

Posterior a la etapa de compactación se registran las densidades en verde de las muestras.

Donde en la tabla [4] se tabulan estos datos en función de la presión de compactación para probetas armadas por mezcla de Mo elemental y Mo50%pCu aleado.

Tabla [4]: Resultados densidad en verde[gr/cc]y densidad relativa en verde [%] en función de la presión de compactación para mezcla entre polvos elementales y aleados.

Presión [MPa]	Mo10%vCu [gr/cc]	Mo10%vCu [%]	Mo20%vCu [gr/cc]	Mo20%vCu [%]	Mo30%vCu [gr/cc]	Mo30%vCu [%]
300	6.48	64.0%	6.42	64.2%	6,27	63.5%
350	6.75	66.6%	6.67	66.7%	6,52	65.9%
400	6.97	68.8%	6.74	67.4%	6,78	68.6%
450	7.01	69.1%	6.92	69.1%	6.81	68.9%

En la tabla [5] se registran las densidades en verde de las todos los tipos de muestras compactadas a 450 MPa.

Tabla [5]: Resultados densidad en verde de probetas compactadas a 450 MPa.

Tipo	Muestra	Densidad verde [gr/cc]	Densidad Relativa verde [%]
Mezcla Simple Mo-Cu	Mo10%vCu	7.31	72.1%
	Mo20%vCu	7.32	73.1%
	Mo30%vCu	7.39	74.8%
Mo elemental + Mo50%pCu aleado	Mo10%vCu	7.01	69.1%
	Mo20%vCu	6.92	69.1%
	Mo30%vCu	6.81	68.9%
Mo-Cu aleado	Mo10%vCu	6.41	63.2%
	Mo20%vCu	6.51	65.2%
	Mo30%vCu	6.73	68.1%

En la tabla [6] se observan las densidades de las muestras compactadas a 450 MPa posterior a la etapa de sinterizado.

Tabla [6]: Resultados densidad de sinterizado a 1150°C por 1 h.

Tipo	Muestra	Atmosfera	Densidad Sinterizado[gr/cc]	Densidad Relativa Sinterizado [%]
Mezcla Simple Mo-Cu	Mo10%vCu	Ar-10%H	7.61	74.9%
	Mo20%vCu		7.75	77.4%
	Mo30%vCu		7.86	79.5%
Mo elemental + Mo50%pCu aleado	Mo10%vCu	Ar-10%H	7.55	74.4%
	Mo20%vCu		7.67	76.6%
	Mo30%vCu		7.83	79.3%
Mo elemental + Mo50%pCu aleado	Mo10%vCu	Ar	7.38	72.7%
	Mo20%vCu		7.48	74.7%
	Mo30%vCu		7.52	76.1%
Mo-Cu aleado	Mo10%vCu	Ar-10%H	7.83	77.1%
	Mo20%vCu		8.21	82.0%
	Mo30%vCu		8.68	87.8%

La densidad en verde de las muestras tiende a aumentar alrededor de 1.5% cada 50MPa

Los valores de densidad relativa en verde muestran diferencias según su preparación: las provenientes de polvos aleados poseen valores entre 63-68%, las constituidas por mezcla de polvos elementales de Mo y aleados poseen un valor cercano al 69% independiente del porcentaje de Cu. Finalmente las formadas por mezcla simple poseen los valores más altos entre 72-75%

Las densidades posterior al sinterizado aumentan, donde las provenientes de polvos aleados son las que poseen los mayores resultados, seguidas por las fabricadas por polvos elementales.

Se observa además que las probetas sometidas a una atmosfera reductora (Ar+10%H) posee densidades mayores que las expuestas a atmosfera neutra (Ar)

7.3 Densificación

En la tabla 7 se registraron los resultados de densificación para los distintos tipos de probetas sinterizadas.

Se observa que la atmosfera reductora propicia mejores resultados en la densificación de las probetas. Además de esto las probetas compuestas por mezcla simple poseen los menores resultados.

Tabla [7]: Resultados densificación de probetas sinterizadas a 1150°C por 1 h

Tipo	Muestra	Atmosfera	Densificación [%]
Mezcla Simple Mo-Cu	Mo10%vCu	Ar-10%H	10.3%
	Mo20%vCu		15.9%
	Mo30%vCu		18.8%
Mo elemental + Mo50%pCu aleado	Mo10%vCu	Ar-10%H	17.4%
	Mo20%vCu		24.4%
	Mo30%vCu		33.2%
Mo elemental + Mo50%pCu aleado	Mo10%vCu	Ar	11.7%
	Mo20%vCu		18.2%
	Mo30%vCu		23.0%
Mo-Cu aleado	Mo10%vCu	Ar-10%H	37.8%
	Mo20%vCu		48.6%
	Mo30%vCu		61.9%

7.4 Micrografía óptica

En las Figs [24-26] se muestran las microestructuras de los polvos compactados a 450 MPa y sinterizados a 1150°C por 1 hora, para composiciones de Mo 10,20,30%v Cu formados por mezcla simple, mezcla de polvos elementales de Mo y Mo50%pCu aleados, y polvos aleados previamente.

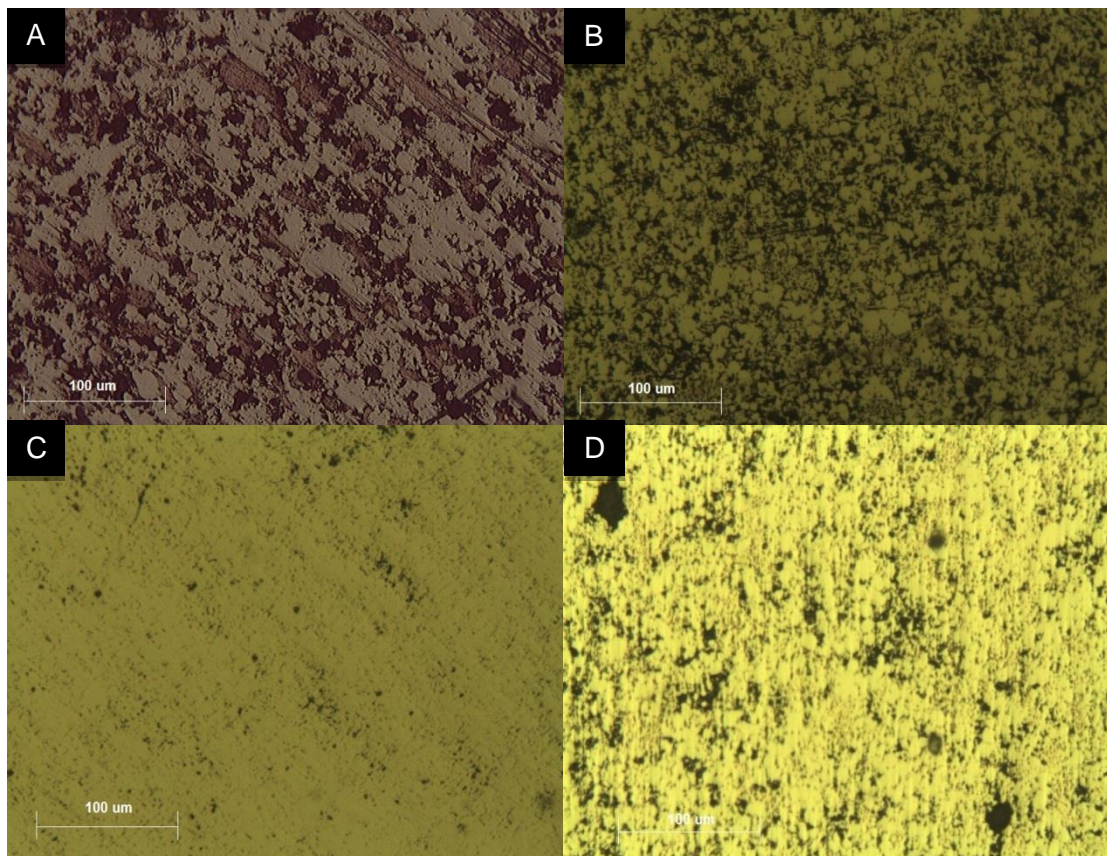


Fig [24]: Microestructura de polvos Mo10%vCu a) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar, b) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar10%H ,c) Mo-Cu aleado sinterizado en Ar10%H,d) Mezcla simple sinterizado en Ar10%H

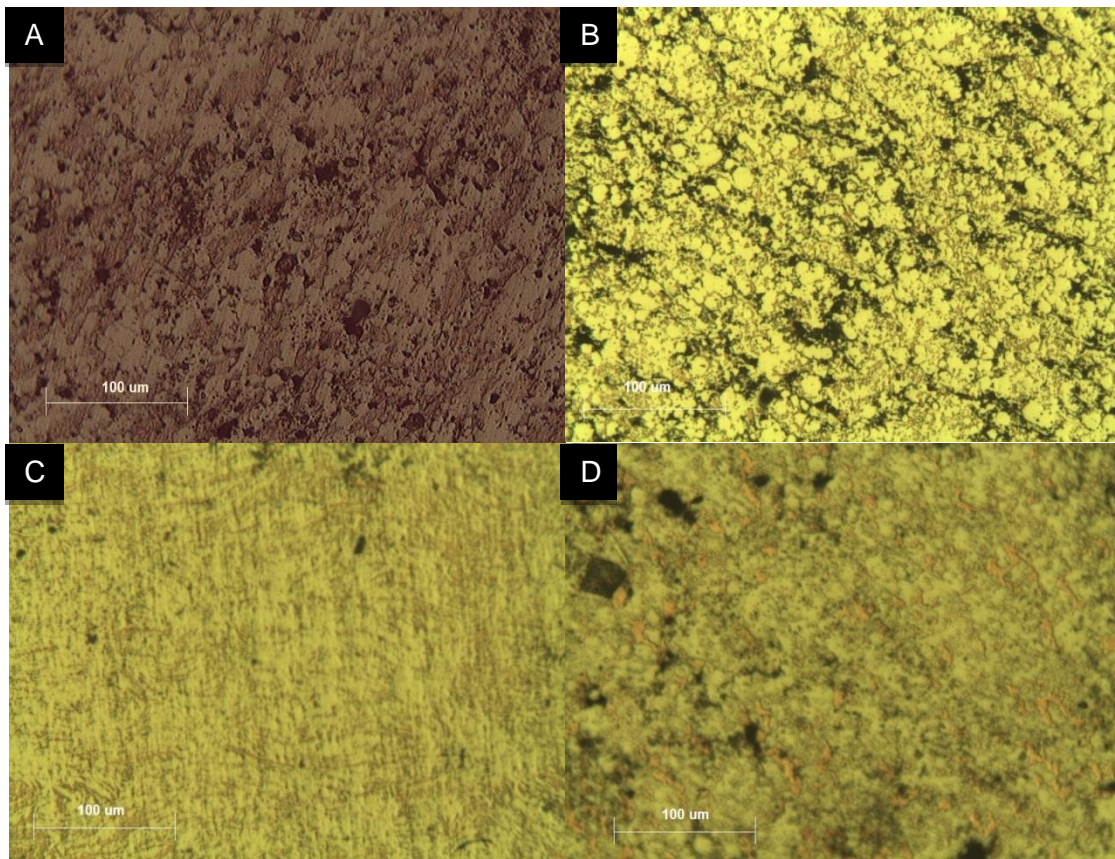


Fig [25]:Microestructura de polvos Mo20%vCu a) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar, b) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar10%H ,c) Mo-Cu aleado sinterizado en Ar10%H,d) Mezcla simple sinterizado en Ar10%H

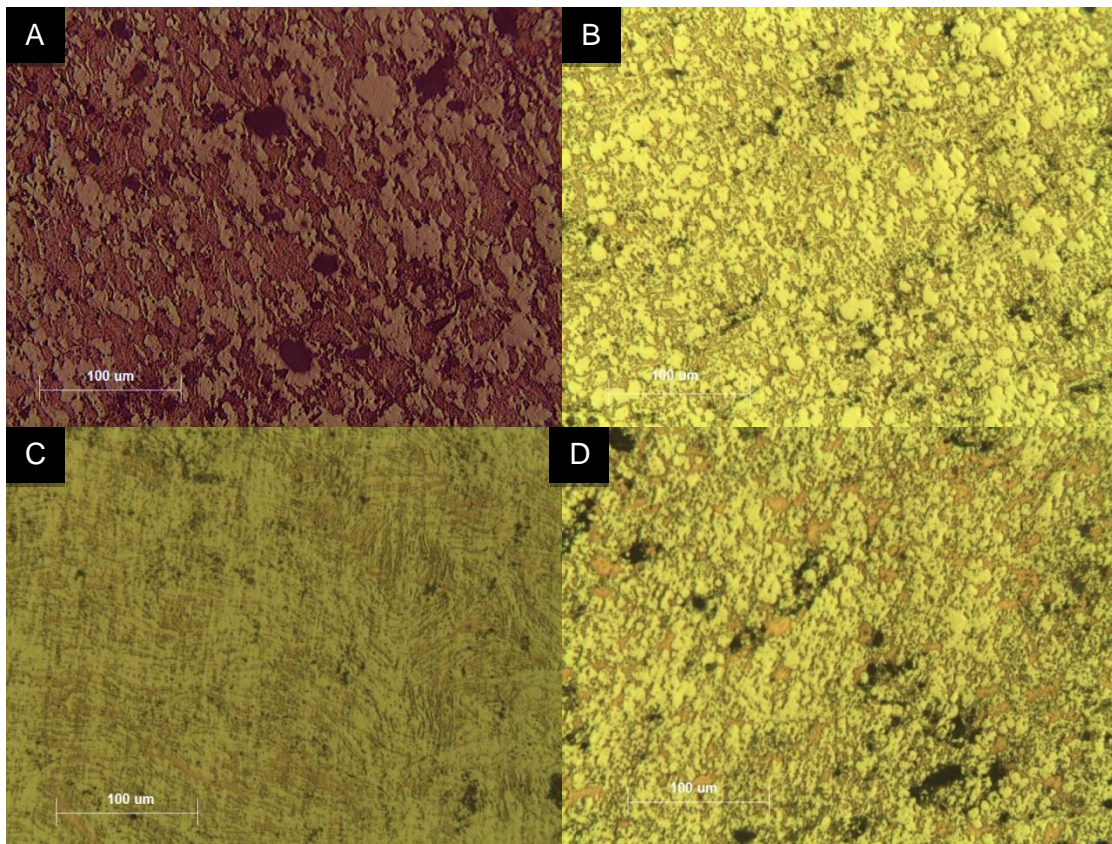


Fig [26]:Microestructura de polvos Mo30%vCu a) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar, b) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar10%H ,c) Mo-Cu aleado sinterizado en Ar10%H,d) Mezcla simple sinterizado en Ar10%H

De las figuras anteriores se observa que:

Las probetas sinterizadas a partir de únicamente polvos aleados poseen las estructuras con menos porosidad $\varepsilon=12-23\%$ donde se observan granos redondos aglomerados entre sí formando estructuras laminares en las cuales el cobre se encuentra distribuido uniformemente

Las probetas sinterizadas a partir de mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y polvos elementales de Mo sinterizados en atmosfera de Ar, poseen las estructuras con porosidad $\varepsilon=24-27\%$ donde se observan granos grandes y redondos unidos por lagunas de cobres

Las probetas sinterizadas a partir de mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y polvos elementales de Mo sinterizados en atmosfera de Ar10%H, poseen las estructuras con porosidad $\varepsilon=21-26\%$ donde se observan principalmente dos fases: granos grandes y redondos junto con granos pequeños y alargados donde el cobre se distribuye uniformemente en la estructura

Las probetas sinterizadas a partir de polvos elementales sin moler tienen una distribución de tamaño grano de Mo parecido entre sí, con tamaños similares a los del polvo elemental, dando cuenta de la casi nula disolución del molibdeno en el cobre con porosidad $\varepsilon=20-25\%$. La diferencia en la composición se hace evidente en la microestructura donde a menos cantidad de cobre se tiene más piscinas de cobre aisladas

En las Fig [A.1,B.1,C.1] de los anexos [A,B,C] se puede ver en más detalle la distribución de la fase Cu y fase Mo en las muestras, en donde se ve claramente la ubicación de la porosidad, tamaño de grano, etc.

7.5 Microdureza

En la Fig [27] se muestran la durezas promedio obtenidas para los distintos tipos de probetas sinterizadas.

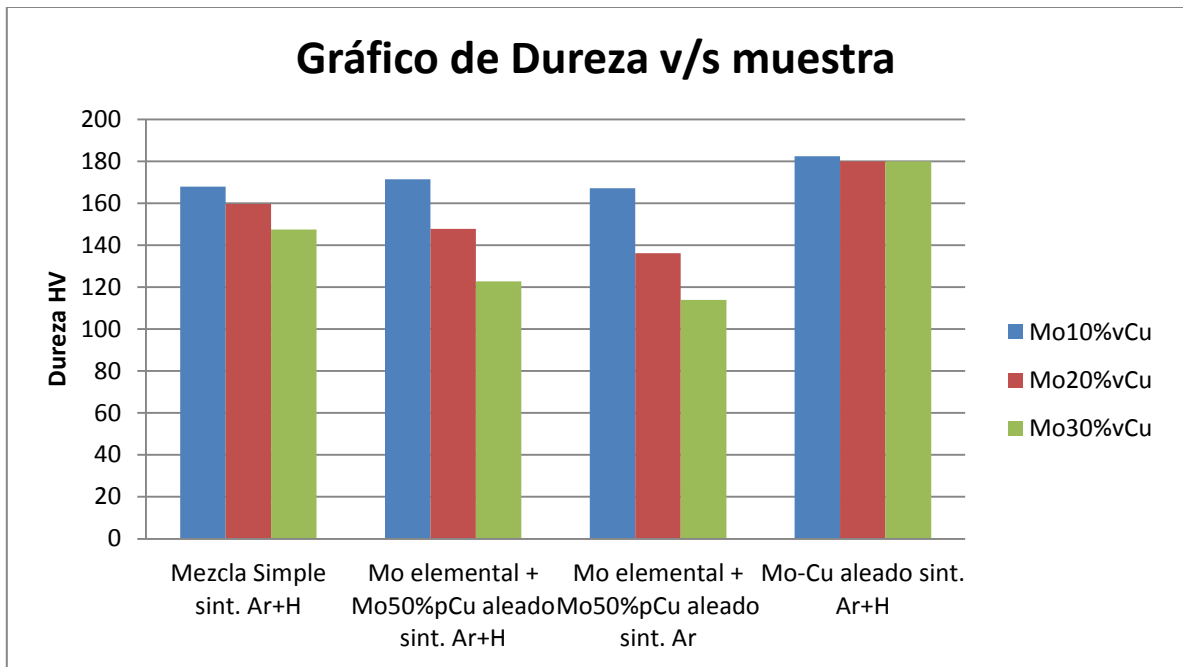


Fig [27]:Gráfico de Dureza Vickers para distintos tipos de muestras sinterizadas.

Se observa que existe una diferencia de dureza de las probetas en función del cobre, donde a mayor cantidad de cobre menor es la dureza.

Existe una diferencia entre las sinterizadas en atmosfera neutra y reductora, donde esta última tiene un impacto positivo en la dureza que la diferencia entre 5-20 HV para probetas armadas con polvos aleados Mo50%pCu y polvos elementales de Mo.

Las muestras formadas por únicamente polvos aleados son las que poseen mayores durezas alrededor de 180 HV y no se ven afectadas por la cantidad de Cu

8 Discusión

8.1 Análisis de DRX

Con respecto a los modelos de ajuste utilizados en los espectros de difracción se observa al igual que en el trabajo de F. Figueroa [10], que las curvas Pseudo-Voigt (CG) son las que poseen una mejor aproximación, para las cuales el coeficiente de determinación (R^2) se maximiza.

En la comparación de ambas técnicas se denota que para la metodología de Klug-Alexander los valores de R^2 son mayores que los de Williamson-Hall debido en mayor medida a que este resulta un mal indicador para rectas con pendientes cercanas a 0, lo que ocurre en este último caso. Sin embargo ambos dan resultados de órdenes similares.

El análisis de difracción de rayos x en las muestras (ver Tabla [3]) se puede observar que el incremento de horas de molienda refina el tamaño de la cristalita alcanzándose un mínimo desde las 20 horas empezado el proceso, entregando valores cercanos a los 9-10 nanómetros para el cobre, lo que es concordante con las observaciones de la evolución del tamaño de grano en la molienda de alta energía por C. Suryanarayana [4].

Para ambos métodos se observa que transcurridas 20 horas del inicio del proceso, los polvos presentan un mínimo en el número de dislocaciones, esto sugiere que en este tiempo ocurre un ablandamiento del material producto de una recristalización, del mismo modo que se observó en el trabajo de Martínez y otros [1] para polvos Cu-8%at.Mo.

8.2 Densidad y Densificación

Para las probetas fabricadas a partir de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental, se observa en la Fig [28] como la presión de compactación ayuda en la densidad en verde de la probeta, esto se debe a que a mayor fuerza ejercida ocurren mayor deformación plástica del material lo que permite una mejor acomodación de los polvos obteniéndose estructuras más densas.

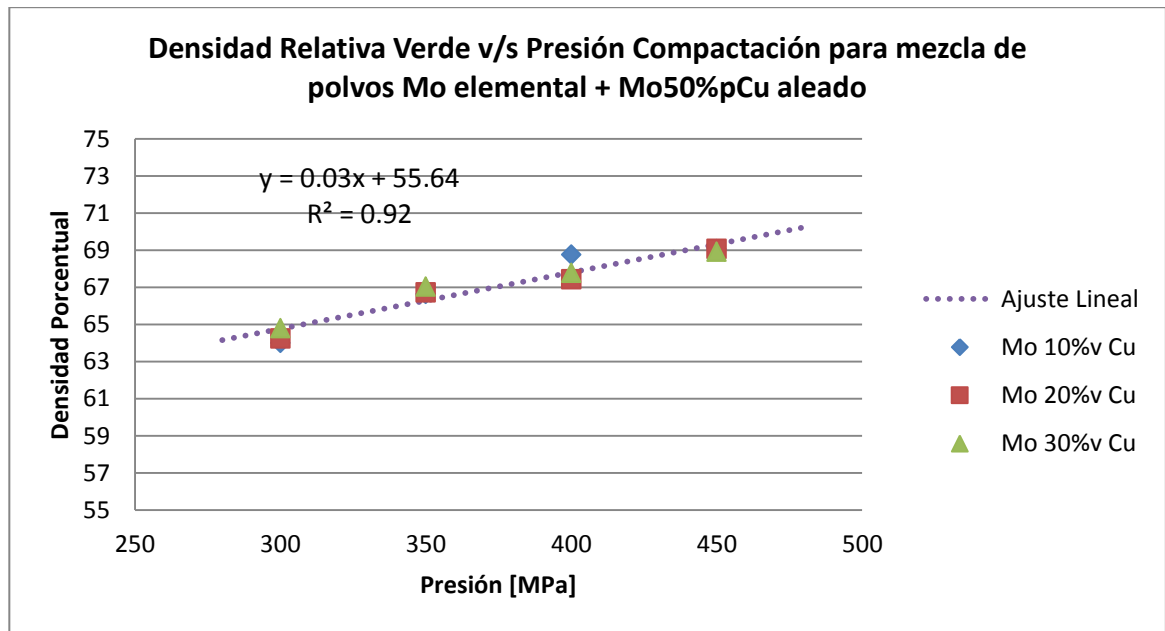


Fig [28]: Densidad en verde en función de la presión de compactación para mezcla de polvos Mo elemental + Mo50%pCu aleado

De la Fig [29] se observa como el Cu disminuye la densidad en verde de las probetas fabricadas a partir de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental, debido a que posee una menor densidad.

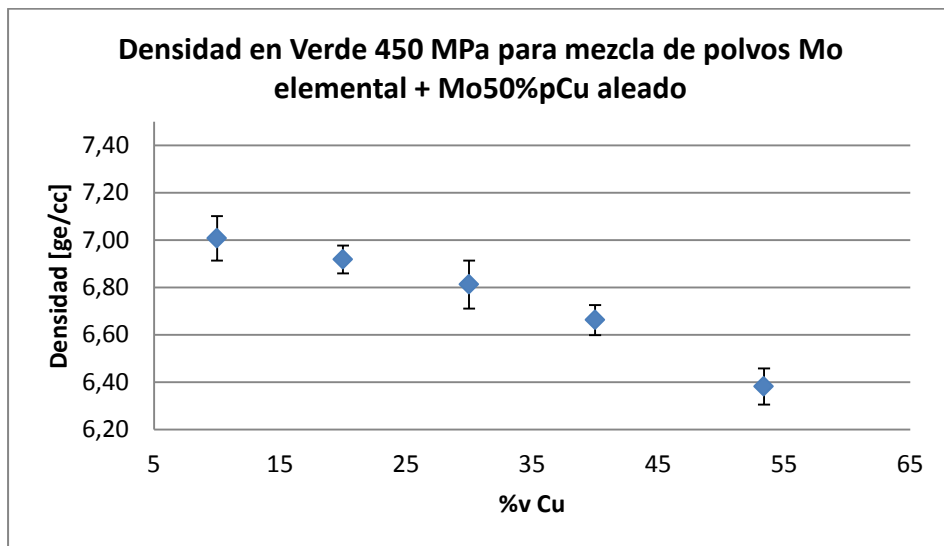


Fig [29]: Densidad en verde en función del % Cu para mezcla de polvos Mo elemental + Mo50%pCu aleado

De la Fig [28] y [30] es posible observar que el porcentaje de Cu no influye en gran medida sobre la densidad relativa en verde para las probetas con composición Mo10, 20, 30%vCu armadas por mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental.

En Fig [30] es posible notar la variación del factor antes mencionado versus el porcentaje de polvos blandos (Mo elemental) incluidos en la muestra. Donde se ve que alcanza un máximo cuando este supera un 50% del total, este valor corresponde a la densidad relativa del polvo de Mo elemental, lo que podría deberse dado las diferencias de tamaños de las partículas, donde los polvos blandos al poseer mayores diámetros (2-14 micrones) que los polvos aleados (1-3 micrones) actúan más en la deformación plástica.

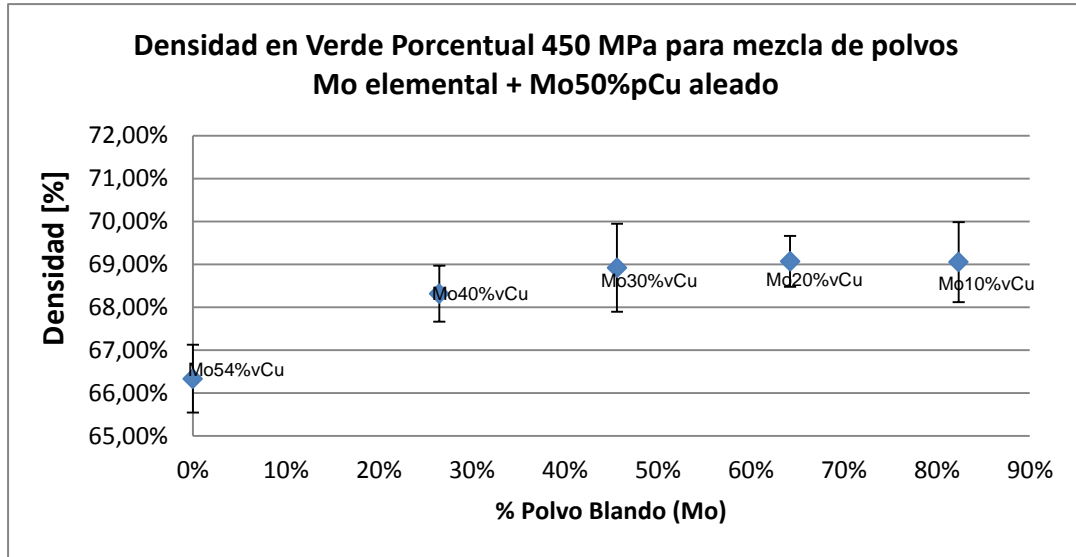


Fig [30]: Densidad en verde porcentual en función del % Cu para mezcla de polvos Mo elemental + Mo50%pCu aleado

Como ya se mencionaba antes, las densidades mostradas para probetas fabricadas con mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental, alcanzan un máximo cercano a la densidad relativa del último mencionado. Sin embargo todas las probetas poseen un mayor valor que las fabricadas a partir de únicamente polvos aleados mecánicamente, debido a que el polvo blando posee una menor resistencia a la deformación plástica.

Además, tanto como para las probetas por mezcla simple como las por polvos aleados, muestran que a mayor cantidad de Cu se mejora la densidad relativa en verde del material, dado que es un material más blando que permite un mejor flujo plástico, disminuyendo la porosidad final.

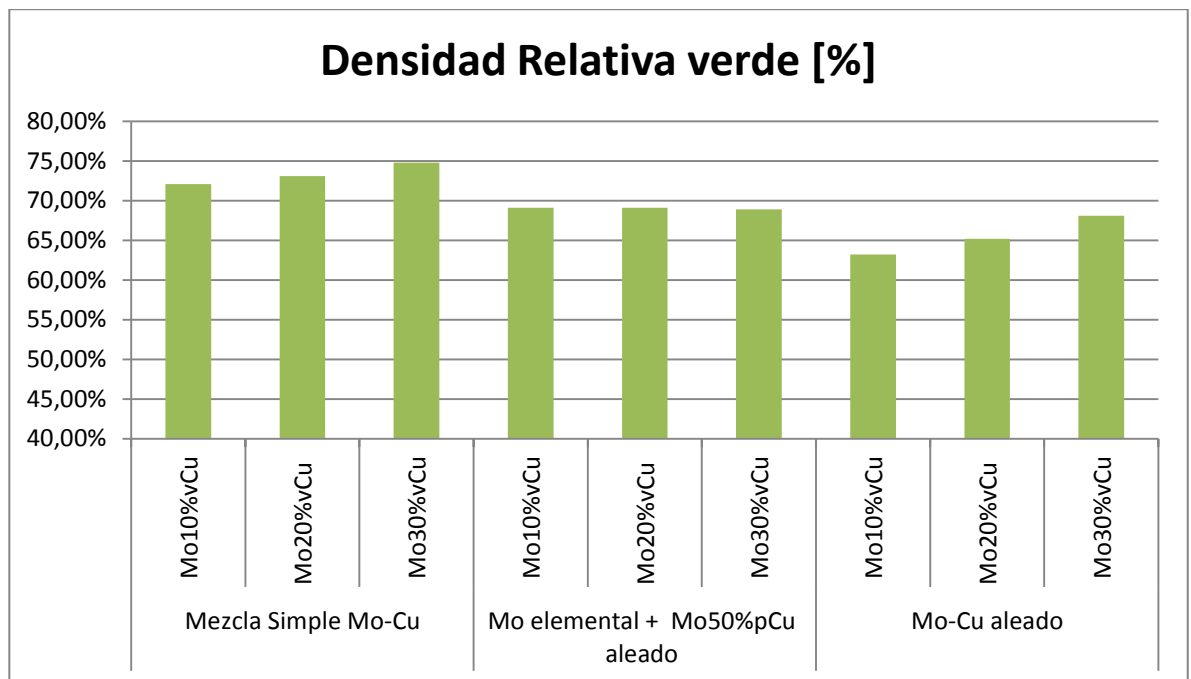


Fig [31]: Densidad relativa en verde de las muestras a sinterizar compactadas a 450MPa

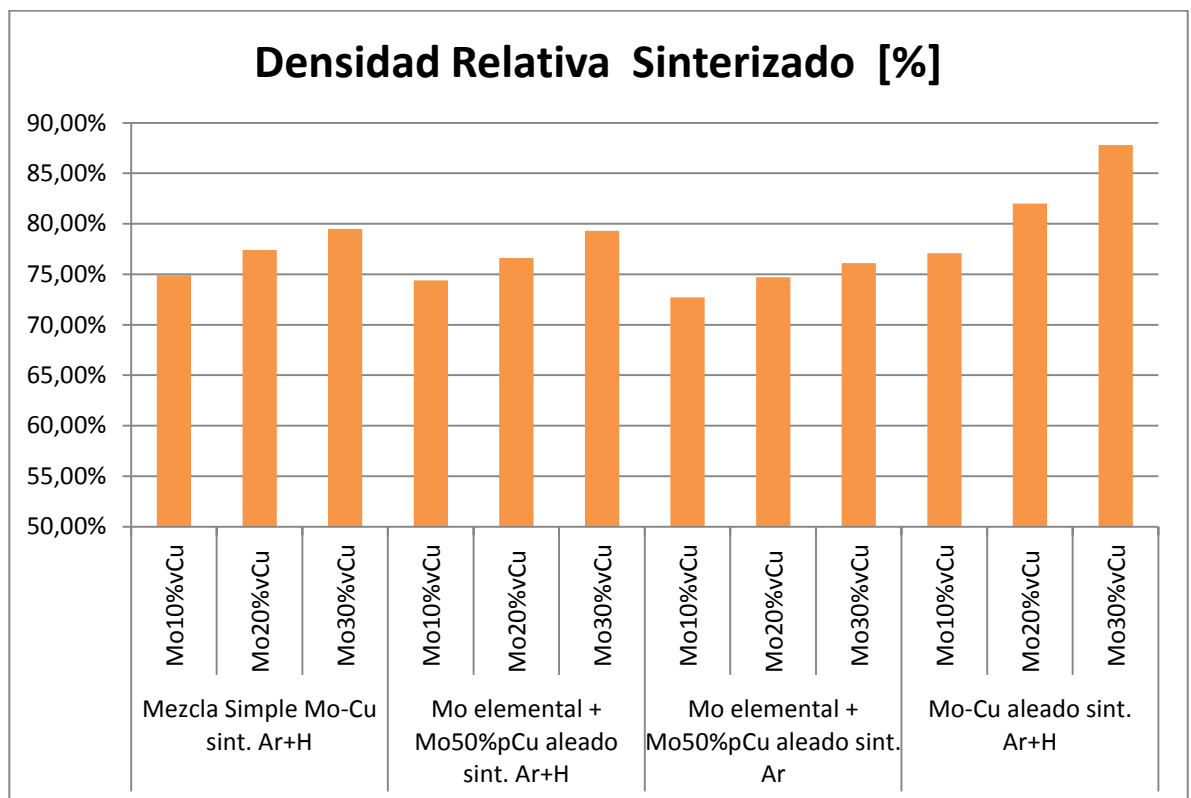


Fig [32]: Densidad relativa del sinterizado de las muestras a 1150°C a distintas atmosferas.

El proceso de sinterización de las probetas se lleva a cabo superando la temperatura de fusión del cobre con el fin de que pase a un estado líquido.

De la Fig [32] se puede observar que:

En general con el incremento de Cu mejora la densidad final, esto se debe principalmente a que el cobre al pasar a un estado líquido rellena los poros y permite una mejor unión de las partículas de Mo.

Con respecto a la cantidad de polvos aleados usados se muestra que las probetas preparadas de únicamente polvos provenientes de molienda poseen los mejores resultados en la densidad final, esto se explica en que a mayor cantidad de polvos sometidos a aleación mecánica, existe una mayor fuerza impulsora que propicia la precipitación del Mo contenido en los polvos de Cu, sobre los granos sólidos de Mo.

Los resultados de las muestras de mezcla simple ocupan el segundo lugar de densidad final, sin embargo ellas ya venían con una densidad alta del proceso anterior.

Al comparar los resultados entre las distintas atmosferas de sinterización para mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental se observa que en un ambiente reductor la densidad final alcanzada resulta mayor, lo que se puede atribuir al poder desoxidante que posee el hidrógeno, limpiando así las superficies del oxígeno, facilitando el mojado de Cu sobre el Mo, del mismo modo que se observó en la experiencia de R. Moroni [9]

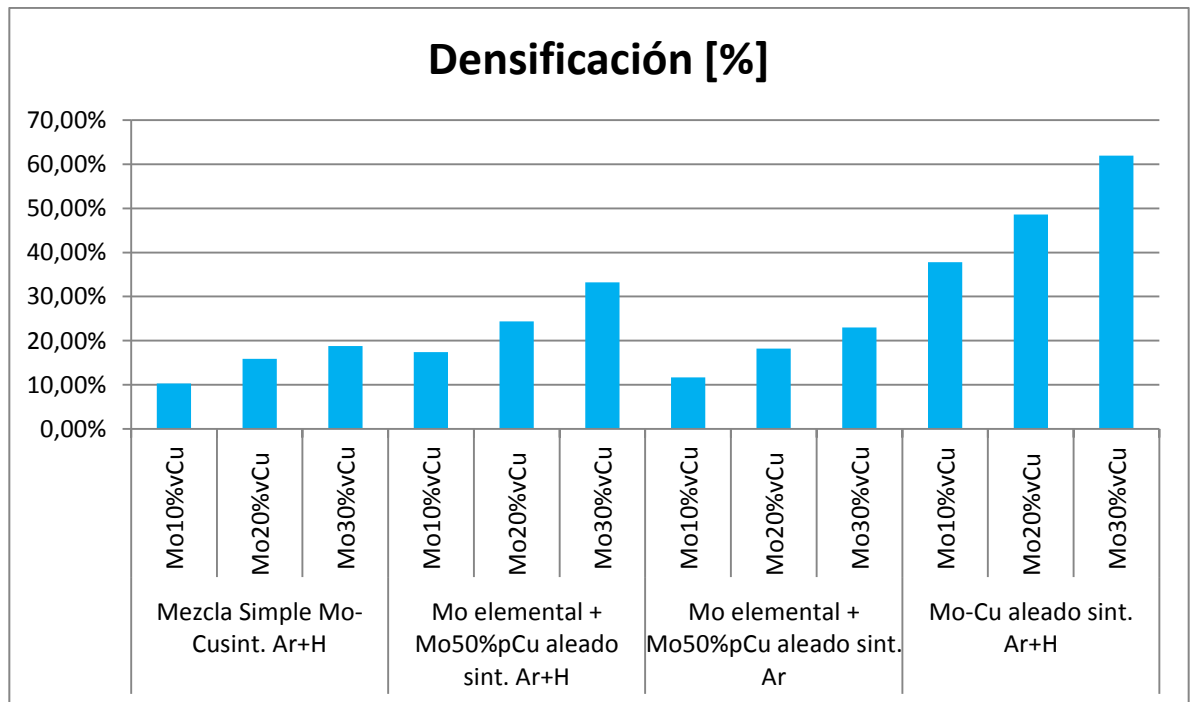


Fig [33]: Densificación de las muestras tras sinterizar a 1150°C a distintas atmosferas.

De la Fig [33] se puede observar que:

Las probetas armadas por mezcla simple son los que poseen menor densificación, debido a la mala solubilidad del Mo en el Cu, que no permite una disolución de los polvos de Mo de menor diámetro en la fase líquida, evitando la re-precipitación y crecimiento de grano de las fase de Mo.

Al comparar los resultados entre las distintas atmosferas de sinterización para mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental se observa que en un ambiente reductor la densificación de las probetas resulta mayor, como ya se mencionó anteriormente, el hidrogeno estaría actuando como un agente desoxidante.

Con respecto a la cantidad de polvos aleados usados se muestra que las probetas armadas de únicamente polvos provenientes de molienda poseen los mejores resultados de densificación dado que al estar unidos previamente el Cu y el Mo mecánicamente, propician una mayor fuerza impulsora al momento de entrar en un proceso supersolidus.

De acuerdo a la experiencia de R. Moroni [9] lo compactos armados por mezcla simple fueron los que alcanzaron mejores resultados de densidad final, pero en el presente trabajo, las probetas fabricadas a partir de polvos prealeados obtienen los mayores valores. Una explicación para esto radica en el tiempo al cual son sometidos las muestras al proceso de sinterizado, para la experiencia de Moroni el proceso dura 40 minutos y es enfriado a temperatura ambiente, en el caso actual dura 1 hora y es enfriado en el horno con atmosfera reductora presente. Esto último permite que el cobre pueda actuar de mejor forma, ya que tiene un tiempo más prolongado para rellenar los poros y que el Mo presente en la fase líquida pueda precipitar sobre las demás partículas.

8.3 Análisis de la Microestructura de las Aleaciones Sinterizadas.

Las probetas sinterizadas provenientes de polvos aleados mecánicamente muestran una distribución de grano uniforme, donde el Cu moja bien al molibdeno rodeándolo de forma uniforme contribuyendo en la obtención de una microestructura homogenizada

En general las metalografías de las probetas de mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental sinterizadas en atmosfera neutra, denotan una gran cantidad de islas de Cu con amplio tamaño que aumenta de acuerdo al porcentaje de éste. A diferencia de las del mismo tipo sometidas a condiciones reductoras, donde se ve que el cobre moja y se distribuye de forma más uniforme.

Al comparar las muestras fabricadas de mezclas de polvos aleados y elementales con las de polvos aleados se denotan claras diferencias en la microestructura, donde en esta última se observa únicamente estructuras laminares producto de la

forma que toman los polvos derivados de la molienda, a diferencia de la primera que se pueden observar además granos grandes de fase de Mo provenientes de los polvos elementales utilizados en la muestra, los cuales poseen una granulometría mayor.

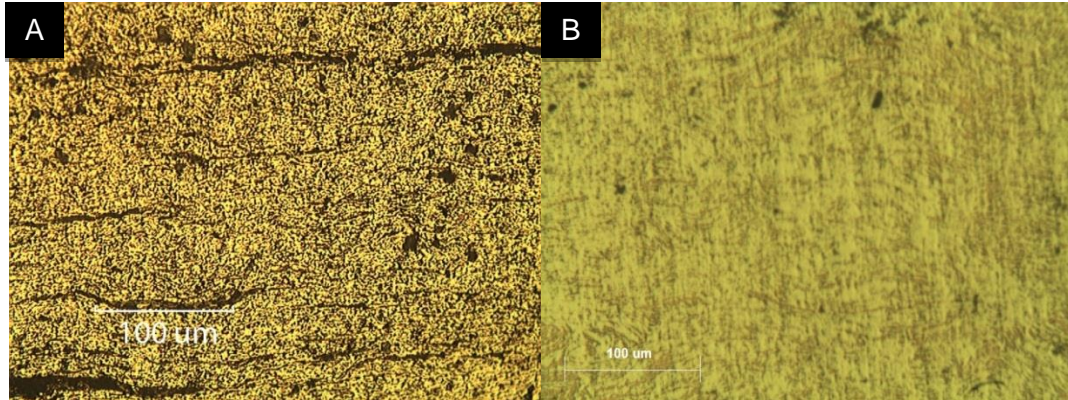


Fig [34]: Comparación metalografías Mo20%vCu obtenidas por polvos aleados a) Experiencia R. Moroni[9] b) Trabajo actual

Por último se tiene en la Fig [34] una comparación entre las metalografías de Mo20%vCu obtenidas por polvos aleados, donde se observa una porosidad mucho menor en el trabajo presente en relación al de R. Moroni, como se comentó anteriormente, el Cu tiene más tiempo para actuar y rellenar las porosidades de la muestra. Y además un tamaño de grano mayor, dado a que existe mayor tiempo para que el Mo precipite en las demás partículas.

8.4 Análisis de la Microdureza de las Aleaciones Sinterizadas.

De las probetas conformadas por mezcla de polvos aleados Mo50%pCu y Mo elemental se observa que la atmosfera influye en la dureza de los compactos, este efecto es producto de la porosidad presente, donde al ser mayor en atmosfera neutra decae la resistencia a la deformación.

Con respecto a la cantidad de Cu se ve este disminuye la dureza final a medida que aumenta para la mayoría de las probetas, dado que se trata de un material más blando que el Mo. Sin embargo este efecto se merma con la disminución de la porosidad cómo es posible observar para los compactos formados por únicamente polvos aleados.

Al comparar la dureza de las probetas provenientes por mezcla simple con las de polvos prealeados se denota que esta última poseen durezas mayores, esto se atribuye a la eficiencia del proceso de molienda en donde se logra refinar y endurecer el grano mediante deformación y fractura; este efecto de deformación persiste incluso después de sinterizar a 1150°C en donde, gracias a los estudios realizados por S. Primig [17], se sabe que la fase sólida de molibdeno aun no alcanza a recrystalizar.

De las Fig [35-38] se agrupan los resultados de dureza de acuerdo con su porcentaje de Cu con el fin de observar la dureza en función de la porosidad de cada composición química. Donde para cada caso se puede notar como afecta negativamente en este indicador, producto a que la ausencia de material provoca que una menor resistencia a la deformación por indentación.

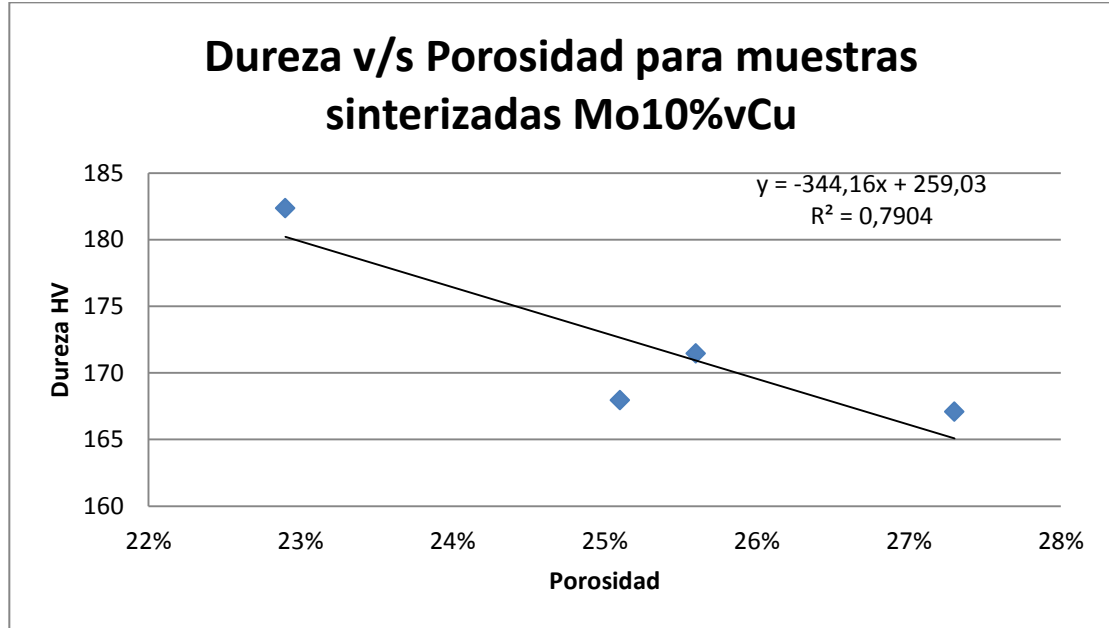


Fig [35]: Dureza en función de la porosidad para muestras sinterizadas Mo10%vCu

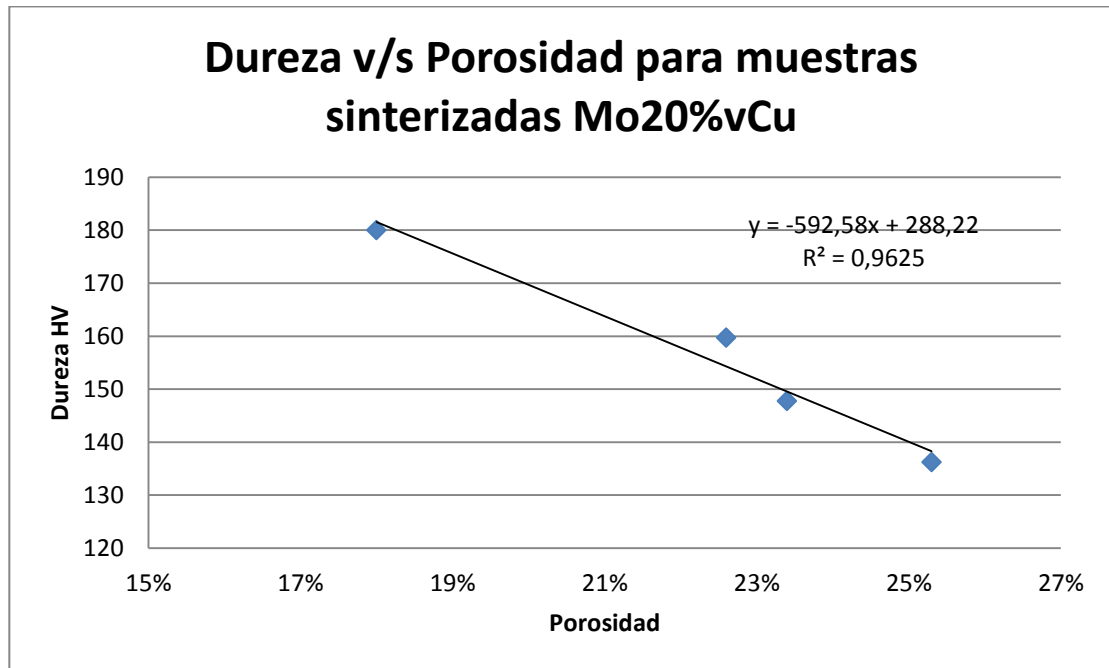


Fig [36]: Dureza en función de la porosidad para muestras sinterizadas Mo20%vCu

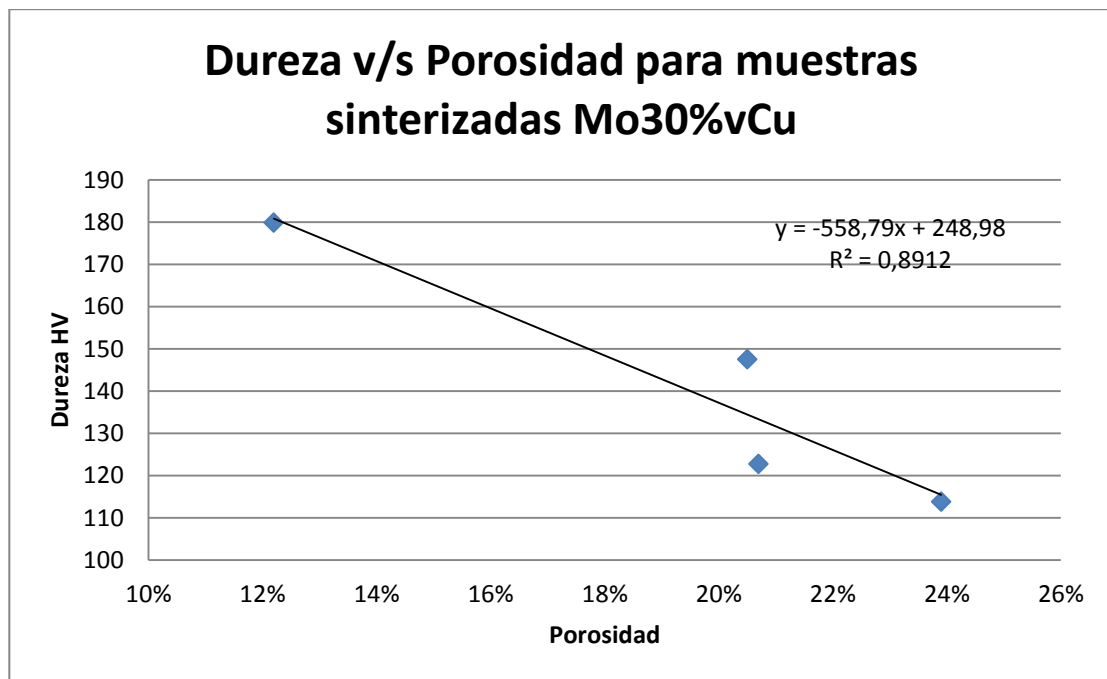


Fig [37]: Dureza en función de la porosidad para muestras sinterizadas Mo30%vCu

Comparando los resultados de este trabajo con la experiencia de R. Moroni [9] para probetas Mo20%vCu obtenidas por polvos aleados se ven diferencias en la dureza final de las muestras sinterizadas en atmósfera Ar10%H. Los valores promedio alcanzados por Moroni son de 300HV mientras que los actuales no superan los 180 HV. Esta diferencia se puede explicar producto del tiempo del proceso de sinterización, donde en el primer caso después de 40 minutos de sinterizado son enfriadas en ambiente a diferencia del trabajo actual que son mantenidas en el horno con atmosfera reductora presente, lo que genera un posible recocido que ablanda los compactos sinterizados.

9 Conclusiones

La aleación mecánica produce un refinamiento en el tamaño de la cristalita promedio alcanzándose el mínimo a las 20 h de iniciado el proceso. Además, posiblemente por recuperación y/o recristalización en ese instante que disminuye la cantidad de dislocaciones presentes en el material.

La presión de compactación favorece la densidad en verde de los compactos, creciendo de forma lineal entre los 300 a 450 MPa, observándose una mejora promedio del 5% en este valor

Para las probetas formadas por polvos aleados con polvos elementales de Mo, el porcentaje de este último deja de afectar la densidad en verde superado un 50%, donde toma valores cercanos al Mo elemental compactado.

El aumento de cobre en las muestras afecta positivamente la densidad, densificación e incrementa la interconexión de esta fase pero decae la dureza de las probetas. Se aprecia una mejora promedio de un 5.9% en la densidad de sinterizado, un 14.9% en la densificación y una disminución de 31 HV en la dureza.

El utilizar una atmosfera reductora tiene un efecto positivo sobre la densificación y densidad debido a la capacidad de eliminar los óxidos superficiales de los polvos de Mo y Cu, donde las probetas formadas por polvos aleados con polvos elementales de Mo presentaron una mejora promedio del 2.3% en la densidad de sinterizado y un 7,4% en la densificación.

El uso de polvos provenientes de aleación mecánica favorece los resultados de densidad, densificación, y dureza de las probetas. Si bien mezclarlos con polvos elementales no molidos mejora la densidad en verde de los compactos, esto se ve mermado con una disminución en la densificación en el proceso de sinterizado.

Finalmente el resultado más óptimo con respecto a densidad y densificación se obtiene para las probetas fabricadas de únicamente polvos aleados con una proporción de Mo30%vCu, compactadas a 450 MPa y sinterizadas a 1150°C en atmosfera reductora.

Bibliografía

- [1] V. de P. Martínez, C. Aguilar, J. Marín. *Materials Letters* 61 (Febrero 2007): 929-933
- [2] Randall M. German, *Powder metallurgy science*, second edition, (1994) Editorial MPIF
- [3] Randall M. German, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*
Volume 28, Number 7, 1553-1567
- [4] C. Suryanarayana. *Mechanical Alloying and milling*. *Progress Materials Science* vol. 46 (2001), pp. 1-184.
- [5] V. de P. Martínez, C. Aguilar, J. Marín. *Materials Science and Engineering: A* 464 (Agosto 2007): 288-294
- [6] Shengqi Xi, KeshengZuo, Xiaogang Li. *Acta Materialia* 56 (Diciembre 2008): 6050-6060
- [7] Fan Jinglian, ChenYubo, Liu Tao. *Rare Metal Materials and Engineering* 38 (October 2009): 1693-1697
- [8] Peng Song, Jigui Cheng, LeiWan. *Journal of Alloys and Compounds*, Volumen 476, 12 Mayo 2009, Páginas 226-230
- [9] R. Moroni, SINTERIZACIÓN DE MOLIBDENO CON FASE LÍQUIDA DE COBRE A PARTIR DE POLVOS ALEADOS MECÁNICAMENTE, Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (Julio 2011)
- [10] Felipe 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. Marzo 2008.
- [11] S. 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 (2008).
- [12] H. Aravena. Comportamiento mecánico en compresión en caliente y creep de la aleación Cu - 2,5%v TiC - 2,5%v VC, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico e Ingeniero Civil en Materiales, Universidad de Chile (2008).
- [13] S. Primig, H. Leitner, H. Clemens. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 28, Issue 6, November 2010, Pages 703-708.

Anexo A

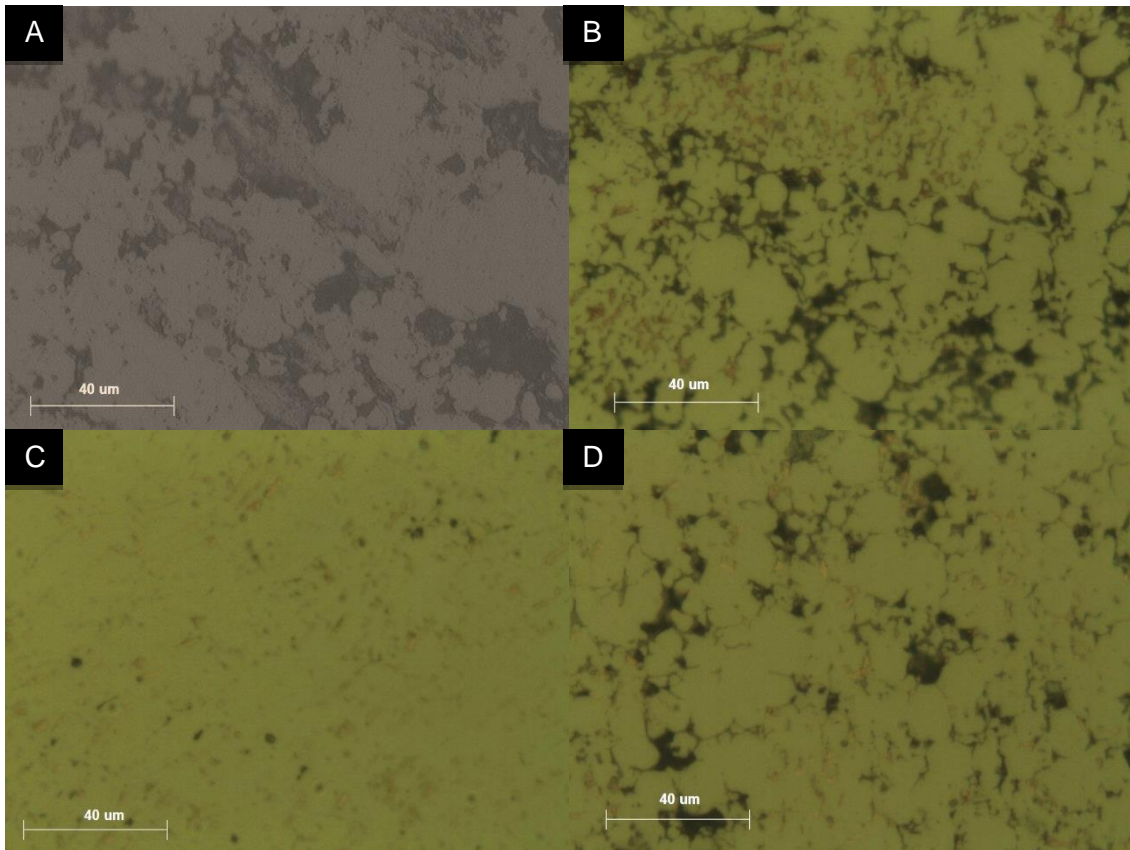


Fig [A.1]:Microestructura de polvos Mo10%vCu a) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar, b) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar10%H ,c) Mo-Cu aleado sinterizado en Ar10%H,d) Mezcla simple sinterizado en Ar10%H

Anexo B

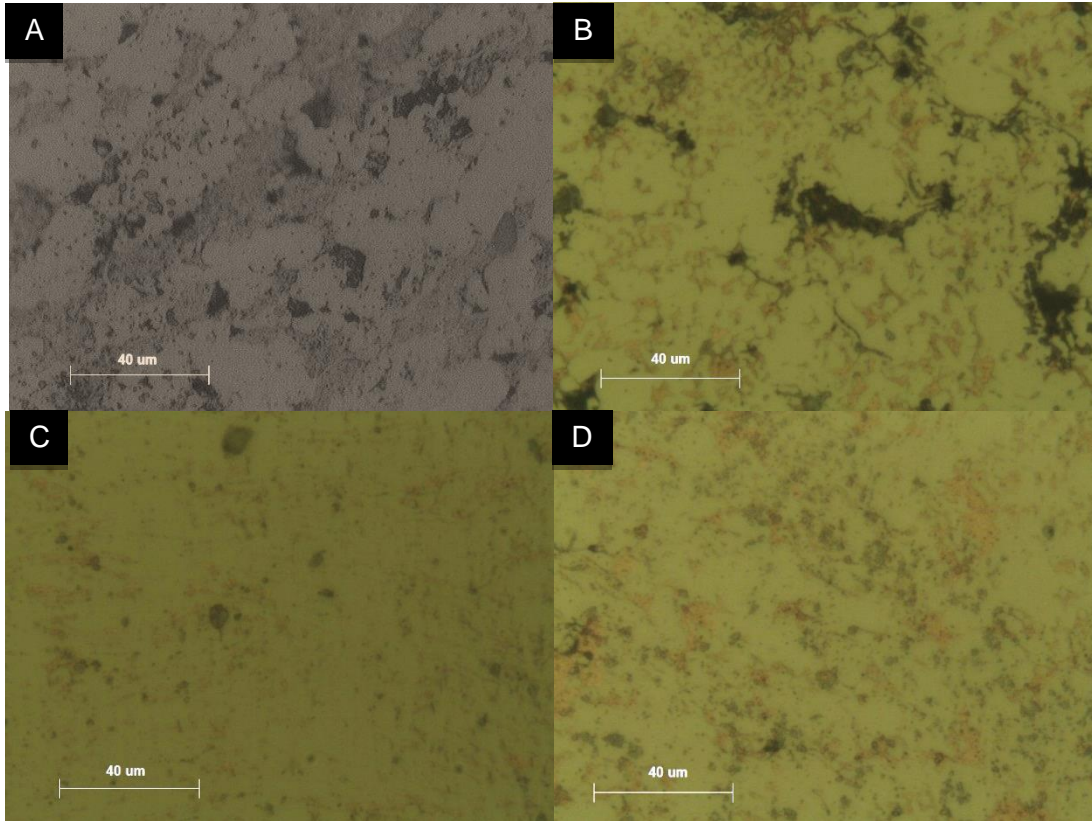


Fig [B.1]:Microestructura de polvos Mo20%vCu a) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar,b) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar10%H ,c) Mo-Cu aleado sinterizado en Ar10%H,d) Mezcla simple sinterizado en Ar10%H

Anexo C

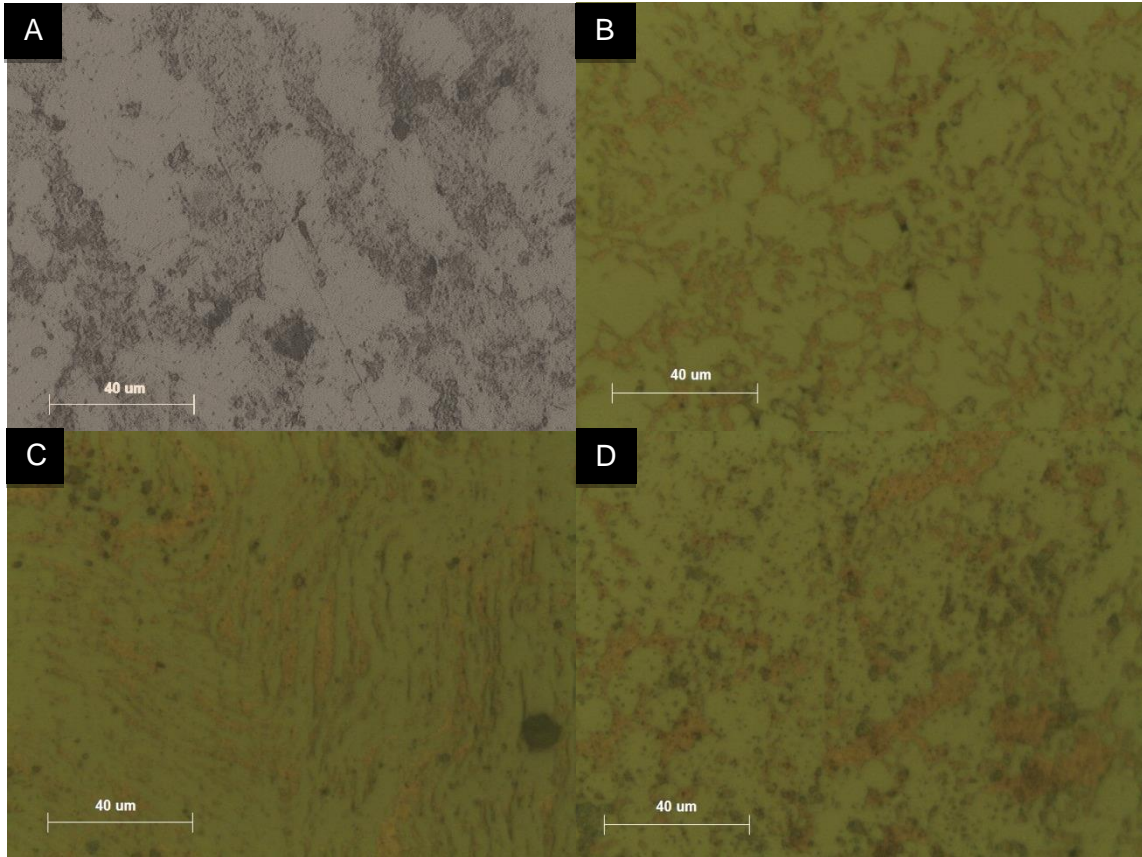


Fig [C.1]:Microestructura de polvos Mo30%vCu a) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar,b) Mo elemental + Mo50%pCu aleado sinterizado en Ar10%H ,c) Mo-Cu aleado sinterizado en Ar10%H,d) Mezcla simple sinterizado en Ar10%H