



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

SINTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN T2M A PARTIR DE POLVOS OBTENIDOS POR
MOLIENDA REACTIVA.

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION MECÁNICA.
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL MECÁNICA.

NATALIA GABRIELA YAÑEZ FREGONARA

PROFESOR GUÍA:

RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
JORGE RAMOS GREZ
AQUILES SÉPULVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE
2014

RESUMEN

El presente trabajo, tiene como objetivo la fabricación de compactos de TZM (Mo-0,5Ti-0,08Zr-0,02C) por la vía de la pulvimetalurgia con adición de carbono mediante el líquido de molienda y el posterior estudio de sus propiedades.

Se fabricó la aleación a partir de polvos elementales de Mo, Ti y Zr mediante molienda reactiva. Los polvos fueron compactados a una presión de 450 [MPa] y sinterizados bajo atmósfera reductora. Se estudió la densidad final, dureza y microestructura para 9 condiciones diferentes de tiempo (2 – 4 h) y temperatura de sinterización (1400 – 2000 °C). Se realizaron gráficas a partir de las mediciones desarrolladas para describir el efecto del tiempo y la temperatura sobre la densidad, y se describió la microestructura junto con la porosidad residual por observación en microscopio óptico. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico de recocido, para recocido por un tiempo de 1 h a 4 temperaturas entre 500-1100 °C, con el fin de conocer el efecto de la temperatura sobre las propiedades del material consolidado.

La densidad máxima obtenida para el experimento fue de 9593,30 kg/m³ (93,4% de la densidad teórica del material) y una dureza máxima de 251 HV. Ambos valores máximos se obtuvieron para la muestra sinterizada a 1900 °C por 4 h. Los resultados fueron usados para obtener la curva maestra de sinterización de los polvos fabricados, obteniéndose una alta correlación.

El aumento de la temperatura de sinterización produce mayor densificación y una densidad final mayor. La temperatura es un parámetro importante en la densidad final, ya que influye en forma exponencial en el coeficiente de autodifusión del molibdeno. A mayor temperatura se observa también un engrosamiento de la microestructura, con mayor crecimiento del tamaño de grano, y los poros se esferoidizan. En el caso de la dureza, la temperatura tiene distinta influencia en los variados mecanismos de endurecimiento: por un lado, disminuye la dureza por aumento del tamaño de grano; por otra parte, el aumento en la temperatura aumenta la solubilidad de los elementos aleantes en la matriz de molibdeno y posteriormente, durante el enfriamiento, la precipitación de carburos.

El aumento en el tiempo de sinterización produjo mayor densificación y una densidad final mayor. Aun así, el tiempo resultó ser un parámetro de menor influencia en la densidad final, producto de que la distancia típica de auto difusión del molibdeno depende de la raíz cuadrada del tiempo. También se observa un leve crecimiento de grano asociado al aumento del tiempo, el cual disminuye levemente el endurecimiento por límite de grano.

El tratamiento térmico no produjo cambios apreciables en la densidad del material para las temperaturas estudiadas. Para el caso de la dureza sí se observa un decaimiento por sobre los 700 °C, causado por el aumento sostenido del tamaño de grano en función de la temperatura, como también de un probable aumento del tamaño de los carburos y una recuperación del material.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres por todo su cariño y apoyo entregado durante todo este proceso, por motivarme constantemente, guiarme y esperar siempre lo mejor de mí. A mis queridos hermanos por sus bromas, su ayuda y por siempre preocuparse por mí en los momentos difíciles. Son todo lo que uno podría querer en una familia. Agradezco igualmente a Regina, por su buen ánimo, alegría y cariño entregado en todo el tiempo que nos conocemos.

Me gustaría agradecer también al profesor Rodrigo Palma por darme la oportunidad de realizar este trabajo, por su constante un apoyo, guía y consejo a lo largo de todo el proceso. Agradezco igualmente a los profesores Aquiles Sepúlveda, Rodrigo Espinoza y Jorge Ramos por aceptar ser parte de esta comisión evaluadora, y por tomarse el tiempo de entregarme sus correcciones y sugerencias respecto al trabajo realizado. Aprovecho de agradecer a todos los profesores del departamento de ingeniería mecánica a contribuir a mi formación a través de sus enseñanzas.

Doy las gracias a la empresa Molymet por hacer posible la realización de este trabajo, en especial a Edgardo Cisternas y Álvaro Ponce por el tiempo que dedicaron a llevar a cabo los distintos experimentos, por aconsejarnos y por el interés demostrado a lo largo del proceso.

Agradezco a Maricarmen y María Eugenia por su ayuda constante, la buena disposición y, por sobre todo, la sonrisa y alegría que siempre contagian a los que rondamos el cuarto piso. Igualmente agradezco a los demás funcionarios del departamento, quienes han puesto a los estudiantes como una prioridad durante todo su tiempo en la universidad.

Doy las gracias a mis queridos compañeros de bachillerato, especialmente a aquellos que seguimos juntos el camino de la ingeniería y que se han transformado en mis grandes amigos. En especial a mis queridas amigas Daniela Romero, Valeria Zavala y María Angélica Contreras por todos los buenos y malos momentos que hemos pasado juntas, y por todas las cosas que vamos a seguir pasando juntas en el futuro.

A mis muy queridos compañeros, amigos y próximamente colegas de ingeniería mecánica, quienes me acompañaron durante toda la carrera, fueron parte (y los responsables también) de mis mejores momentos en la universidad, fueron siempre generosos con sus conocimientos e hicieron más llevadero hasta los peores trabajos con su compañía. El gran nivel que siempre mostraron en todo lo que hacían me motivo a lo largo de la carrera a trabajar siempre dando lo mejor. Estoy segura de que van a lograr grandes cosas en lo que se propongan.

Agradezco en especial a Leonardo Villagrán: compañero, amigo y pololo, por ayudarme siempre que lo necesite, darme ánimos, motivarme a hacer siempre lo mejor y entregarme todo su cariño.

A todos los integrantes de Oikos les agradezco todo lo vivido como miembro del grupo, todo lo que aprendí con ustedes me va a acompañar el resto de mi vida. No solo significaron un complemento a mi formación profesional, sino que en muchos aspectos me voy sintiendo que me ayudaron a ser una mejor persona.

Finalmente agradezco a las personas que de alguna u otra forma contribuyeron a que llegara este momento.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
INDICE DE TABLAS.....	vii
INDICE DE ILUSTRACIONES.....	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	2
1.1.1. Objetivos Generales.....	2
1.1.2. Objetivos Específicos.....	2
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1. Caracterización de los elementos.....	3
2.1.1. Molibdeno.....	3
2.1.2. Diagramas de fase de molibdeno.....	3
2.1.3. Aleación TZM.....	5
2.2. Pulvimetalurgia.....	6
2.2.1. Etapas del proceso.....	6
2.3. Compactación.....	8
2.3.1. Compactación Uniaxial.....	8
2.3.2. Condiciones de compactación.....	9
2.4. Aleación Mecánica.....	10
2.4.1. Proceso de aleación mecánica.....	10
2.4.2. Solubilidad por aleación mecánica (AM).....	11
2.4.3. Medio de Molienda.....	11
2.4.4. Molino Atritor.....	13
2.5. Sinterización.....	15
2.5.1. Sinterización en estado sólido.....	15
2.5.2. Teoría de Sinterización.....	16
2.5.3. Fuerza Motriz.....	19
2.5.4. Mecanismos de Transporte.....	20
2.5.5. Condiciones de Sinterización.....	21
2.5.6. Atmósfera.....	21
2.5.7. Resultados obtenidos para sinterizaciones de TZM realizadas en trabajos previos.	22

2.6.	Curva Maestra de Sinterización.....	25
2.7.	Marco teórico.....	26
2.7.1.	Difusión en solidos.....	26
2.7.2.	Crecimiento de cuello entre partículas en contacto durante sinterización.....	27
2.7.3.	Evolución de la densidad durante el proceso de sinterización.	27
2.7.1.	Ecuación de crecimiento de grano.....	28
2.7.2.	Ecuación de Hall – Petch.....	28
3.	METODOLOGÍA ESPECÍFICA.....	29
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	30
4.1.	Obtención de las materias primas.	30
4.2.	Preparación y molienda húmeda.....	30
4.3.	Compactación de los Polvos.	31
4.4.	Sinterización.	31
4.5.	Recocido	31
4.6.	Caracterización de las muestras.....	32
4.6.1.	Composición de la muestra	32
4.6.2.	Obtención de la morfología de los polvos molidos.....	33
4.6.3.	Densidad	33
4.6.4.	Densificación.....	33
4.6.5.	Porosidad	34
4.6.6.	Obtención de microestructura para muestras sinterizadas.....	35
4.6.7.	Obtención de la composición de las fases y contaminación en las muestras.	35
5.	RESULTADOS.....	37
5.1.	Caracterización de los polvos tras la molienda.....	37
5.1.1.	Análisis SEM.....	37
5.1.1.	Contaminación debido al proceso de molienda.....	38
5.2.	Densidad	39
5.3.	Densificación	40
5.4.	Dureza	41
5.5.	Curva maestra de sinterización	41
5.5.1.	Trabajo de sinterización.....	41
5.5.2.	Densidad Relativa Normalizada (ρ_N)	42
5.5.3.	Gráfico	43
5.6.	Porosidad	45

5.6.1.	Porosidad Teórica.....	45
5.6.2.	Porosidad observada por microscopía óptica	45
5.7.	Microscopía óptica.....	47
5.7.1.	Microestructura de muestras sinterizadas.....	47
5.7.2.	Tamaño de grano medio observado por microscopía óptica	50
5.8.	Análisis SEM de las muestras sinterizadas.....	52
5.8.1.	Muestra 1400[°C] – 2[h].....	52
5.8.2.	Muestra 1400[°C] – 4[h].....	53
5.8.3.	Muestra 1700[°C] – 2[h].....	54
5.8.4.	Muestra 1700[°C] – 4[h].....	55
5.8.5.	Muestra 1900[°C] – 2[h].....	56
5.8.6.	Muestra 1900[°C] – 2[h].....	57
5.8.7.	Muestra 2000[°C] – 2[h].....	59
5.9.	Análisis EDS de las muestras sinterizadas.....	60
5.10.	Densidad de las muestras recocidas.	65
5.11.	Dureza de las muestras recocidas.....	66
5.12.	Porosidad de las muestras recocidas	66
5.12.1.	Porosidad Teórica.....	66
5.12.2.	Porosidad observada por microscopía óptica	67
5.13.	Microscopía óptica de las muestras recocidas.....	68
5.13.1.	Microestructura de las muestras recocidas	68
5.13.2.	Tamaño de grano medio observado por microscopía óptica	70
6.	DISCUSIÓN.....	71
6.1.	Efecto de la adición de carbono mediante líquido de molienda y las condiciones de molienda sobre las características del polvo obtenido.....	71
6.2.	Efecto de la presión de compactación sobre la densidad del material.	72
6.3.	Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la densidad y porosidad del material.	74
6.4.	Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la dureza del material.....	78
6.5.	Efecto de la presión de compactación sobre la microestructura del material sinterizado.....	82
6.6.	Efecto del tiempo y temperatura de sinterización sobre la microestructura del material. 83	
6.7.	Curva maestra de sinterización.....	85
6.8.	Efecto de la temperatura de recocido sobre la densidad del material.	88

6.9.	Efecto de la temperatura de recocido sobre la dureza y del material.....	88
6.10.	Efecto de la temperatura de recocido sobre la microestructura del material.	90
7.	CONCLUSIONES	91
7.1.	Efecto de las distintas variables en el comportamiento de la aleación	91
7.2.	Recomendaciones para futuros trabajos	92
7.3.	Comentario final	93
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	94
9.	ANEXOS.....	97
	ANEXO A.....	97
	ANEXO B.....	99
	ANEXO C.....	100
	ANEXO D.....	101
	ANEXO E.....	127
	ANEXO F.....	128
	ANEXO G.....	130

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Principales propiedades físicas y químicas del molibdeno.	3
Tabla 2.2: Propiedades de los principales agentes de control de proceso.	13
Tabla 2.3: Contenidos de Hidrogeno, oxígeno y carbono por descomposición de distintos agentes de control de proceso (por gramo).....	13
Tabla 4.1: Características generales de los polvos elementales usados para la formación de la aleación TZM.	30
Tabla 4.2: Condiciones de Sinterización para las probetas de TZM.	31
Tabla 4.3: Condiciones de sinterización y recocido usadas para la conformación de distintas muestras.	32
Tabla 4.4: Condiciones de Sinterización para probetas sometidas a SEM y EDS.	35
Tabla 5.1: Análisis químico de polvos de TZM molidos por 10 [h] en medio líquido (hexano) y atmósfera de Nitrógeno.	39
Tabla 5.2: Densidad de probetas en verde y sinterizadas bajo atmosfera de Hidrogeno puro, para distintas condiciones de tiempo y temperatura.	39
Tabla 5.3: Densificación de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización.....	40
Tabla 5.4: Dureza Vickers de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrogeno puro, para distintas condiciones de tiempo y temperatura.	41
Tabla 5.5: Trabajo de Sinterización obtenido para las muestras sinterizadas en atmósfera de hidrogeno bajo distintas condiciones de tiempo y temperatura.....	42
Tabla 5.6: Densidad relativa normalizada obtenida para las muestras sinterizadas en atmósfera de hidrogeno bajo distintas condiciones de tiempo y temperatura.	42
Tabla 5.7: Valores de b y c para las muestras compactadas de 450 [MPa] y sinterizados bajo distintas condiciones de tiempo y temperatura. Cálculo según el método de Newton - Rhapson.	43
Tabla 5.8: Porosidad teórica de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización.	45
Tabla 5.9: Porosidad de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización.....	46
Tabla 5.10: Tamaño de grano medio de las muestras sinterizadas bajo atmósfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización, obtenido a partir de imágenes de microscopía óptica.	51
Tabla 5.11: Comparación entre valores obtenidos para % wt de Mo, Ti y Zr de la aleación TZM durante distintas etapas del proceso.....	62
Tabla 5.12: Composición (%wt y %at) de partícula puntual, entregada por análisis EDS, para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] bajo atmosfera de Hidrógeno.	63
Tabla 5.13: Composición (%wt y %at) de un punto dentro de la matriz de Mo, entregada por análisis EDS, para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] bajo atmosfera de Hidrógeno.	64
Tabla 5.14: Valores de la densidad para distintas condiciones de recocido de las muestras sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h].....	65
Tabla 5.15: Valores de la densidad relativa para distintas condiciones de recocido de las muestras sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h].	65

Tabla 5.16: Dureza Vickers de probetas sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h] bajo atmósfera de hidrógeno puro, y recocidas bajo atmósfera de argón para distintas condiciones de temperatura.	66
Tabla 5.17: Porosidad teórica de probetas sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h] bajo atmosfera de hidrogeno puro, y recocidas bajo atmosfera de argón para distintas condiciones de temperatura.	66
Tabla 5.18: Porosidad observada de probetas sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h] bajo atmosfera de hidrogeno puro, y recocidas bajo atmosfera de argón para distintas condiciones de temperatura.	67
Tabla 5.19: Tamaño de grano medio de las muestras sinterizadas a 1900[°C] por 4h (atmósfera de Hidrógeno) y posteriormente recocidas (atmósfera de Argón) por una hora a distintas temperaturas, obtenido a partir de imágenes de microscopia óptica.	70
Tabla 6.1: Comparación entre valores de c y b obtenidos para TZM y polvos de molibdeno puro.	86

INDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 2.1: Diagrama de fase Mo-Zr. [3]	4
Figura 2.2: Diagrama de fase Mo-Ti. [3]	4
Figura 2.3: Diagrama de fase Mo-C. [8]	5
Figura 2.4: Esquema del proceso de pulvimetalurgia. [14].....	7
Figura 2.5: Compactación uniaxial: (a) matriz, (b) punzón superior, (c) punzón inferior.	8
Figura 2.6: Efecto de la fricción en la distribución de densidad en un compacto de Cu para compactación uniaxial y de doble acción.	9
Figura 2.7: Esquema de las etapas durante el proceso de aleación mecánica. a) Deformación plástica. b) Fractura c) Formación de partículas exiaquiales, soldadura y fractura.....	11
Figura 2.8: Tamaño medio de partícula [mm] versus duración de la molienda [min] para polvos aleados con y sin agentes de control del proceso.[2].....	12
Figura 2.9: Esquema Molino Atritor. [16].....	14
Figura 2.10: Concentración de Hierro para una molienda de polvos TZM respecto al tiempo de molienda. [5].....	15
Figura 2.11: Formación del cuello entre partículas de níquel, sinterizadas a 1030[C] por 30 [min]: (a) SEM 1500X, (b) SEM 3000X. [13]	16
Figura 2.12: Densidad Relativa del Mo en función del tiempo para distintas temperaturas de sinterización. [7]	16
Figura 2.13: Modelo de dos esferas en contacto: (a) contacto puntual inicial, (b) formación del cuello y creación del borde de grano, (c) crecimiento del cuello y acercamiento de los centros, (d) condición final [13].....	17
Figura 2.14: Red interconectada de poros cilíndricos. [13].....	18
Figura 2.15: Poros esféricos aislados en las esquinas entre granos tetradodecaédricos, típicos de la etapa final de la sinterización. [13].....	18
Figura 2.16: Etapas del proceso de sinterización. Izquierda: inicial, Centro: Intermedia, Derecha: Final. [13].....	19
Figura 2.17: Los cuatro tipos de flujo difusional, en dos esferas unidas por un cuello y borde de grano. [13]	20
Figura 2.18: Tamaño medio de partícula (nm) versus tiempo de molienda para una mezcla de polvos TZM. [5]	22
Figura 2.19: Densidad de la aleación TZM nanoestructurada y microestructurada respecto al tiempo y temperatura de sinterización. [5].	23
Figura 2.20: Densidad relativa versus tiempo a distintas temperaturas de sinterización para compactos de Mo-TZM. [7]	24
Figura 2.21: Cambio en la dureza con la temperatura de sinterización para un tiempo de 1 [h]. [7]	24
Figura 2.22: Curva maestra de sinterización normalizada de Molibdeno H-1 (Fabricante: HC Starck). [19].....	26
Figura 4.1: Probetas TZM montadas en Baquelita no conductora.	34
Figura 5.1: Imagen SEM de los polvos de TZM obtenidos tras una molienda de 10 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno. Mag = 1.01 K X. Detector Secundario.	37

Figura 5.2: Imagen SEM de los polvos de TZM obtenidos tras una molienda de 10 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno. Mag = 3.00 K X. Detector Secundario.	38
Figura 5.3: Curva Maestra de Sinterización para Polvos TZM.	43
Figura 5.4: Microestructura de muestras TZM sinterizadas (Aumento: 800X). a) 1400°C - 2h. b) 1400°C - 4h.	47
Figura 5.5: Microestructura de muestra TZM sinterizada a 1600°C - 2h (Aumento: 800X).	47
Figura 5.6: Microestructura de muestras TZM sinterizadas (Aumento: 800X). a) 1700°C - 2h. b) 1700°C - 4h.	48
Figura 5.7: Microestructura de muestra TZM sinterizada a 1800°C - 2h (Aumento: 800X).	48
Figura 5.8: Microestructura de muestras TZM sinterizadas (Aumento: 800X). a) 1900°C - 2h. b) 1900°C - 4h.	49
Figura 5.9: Microestructura de muestra TZM sinterizada a 2000°C - 2h (Aumento: 800X).	49
Figura 5.10: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1400[°C] por 2[h], aumento 3,07KX. a) BSD. b) SE.	52
Figura 5.11: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1400[°C] por 2[h], aumento 4,85KX. a) BSD. b) SE.	53
Figura 5.12: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1400[°C] por 4[h], aumento 3,03 KX. a) BSD. b) SE.	53
Figura 5.13: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1400[°C] por 4[h], aumento 5,04 KX. a) BSD. b) SE.	54
Figura 5.14: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1700[°C] por 2[h], aumento 2,00 KX. a) BSD. b) SE.	55
Figura 5.15: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1700[°C] por 2[h], aumento 5,04 KX. a) BSD. b) SE.	55
Figura 5.16: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1700[°C] por 4[h], aumento 2,00 KX. a) BSD. b) SE.	55
Figura 5.17: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1700[°C] por 4[h], aumento 5,00 KX. a) BSD. b) SE.	56
Figura 5.18: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 2[h], aumento 2,01 KX. a) BSD. b) SE.	57
Figura 5.19: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 2[h], aumento 5,02 KX. a) BSD. b) SE.	57
Figura 5.20: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 4[h], aumento 2,00 KX. a) BSD. b) SE.	58
Figura 5.21: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 4[h], aumento 4,98 KX. a) BSD. b) SE.	58
Figura 5.22: Imagen SEM de muestra sinterizada a 2000[°C] por 2[h], aumento 2,00 KX. a) BSD. b) SE.	59
Figura 5.23: Imagen SEM de muestra sinterizada a 2000[°C] por 2[h], aumento 10,06 KX. a) BSD. b) SE.	59
Figura 5.24: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 4[h] bajo atmosfera de Hidrógeno. Aumento de 501 X.	60
Figura 5.25: Espectro EDS de la muestras sinterizada a 1900[°C] por 4[h], bajo atmosfera de Hidrógeno.	60
Figura 5.26: Distribución de los distintos elementos presentes en la muestra dentro de la imagen analizada. a) Oxigeno. b) Titanio. c) Molibdeno. d) Carbono. e) Circonio.	61

Figura 5.27: Derecha: Imagen SEM realizada a la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h], bajo atmosfera de Hidrógeno. Izquierda: Espectro EDS de partícula puntual analizada.	63
Figura 5.28: Derecha: Imagen SEM realizada a la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h], bajo atmosfera de Hidrógeno. Izquierda: Espectro EDS para un punto dentro de la matriz de Mo.....	64
Figura 5.29: Microestructura de una muestra de TZM sinterizada a 1900[°C] - 4h (Aumento: 800X).....	68
Figura 5.30: Microestructura de muestras de TZM sinterizadas a 1900[°C] - 4h y posteriormente recocidas por una hora a distintas temperaturas (Aumento 800X). a) 500[°C]. b) 700[°C]. c) 900[°C]. d) 1100[°C].	69
Figura 6.1: Contaminación en %wt de Hi. Cr y Ni en función del tiempo de molienda para polvos de TZM.	72
Figura 6.2: Agrietamiento en compactos de TZM sinterizados en atmósfera de Hidrógeno para distintas condiciones de tiempo y temperatura. Aumento 50X. a) 1700 [°C] - 2 [h], b) 1900 [°C] - 4 [h], c) 1900 [°C] - 2 [h], d) 1400 [°C] - 4 [h].	73
Figura 6.3: Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la densidad de los compactos de TZM.....	75
Figura 6.4: Porosidad de la aleación TZM sinterizada a 1400 [°C] por 4 [h] bajo atmósfera de Hidrógeno.	76
Figura 6.5: Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la porosidad de los compactos de TZM.....	77
Figura 6.6: Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la dureza de los compactos de TZM.....	78
Figura 6.7: Gráfico de la densidad relativa sinterizada en función de la dureza para los compactos TZM sinterizados bajo atmósfera de Hidrogeno.	81
Figura 6.8: Microestructura de muestras de TZM sinterizadas bajo atmósfera de Hidrógeno para distintas condiciones de tiempo y temperatura (Aumento 500X). a) 1400 [°C] por 2 [h]. b) 1400 [°C] por 4 [h]. c) 1600 [°C] por 2 [h].	83
Figura 6.9: Tamaño de grano medio vs. Temperatura de sinterización para compactos de TZM sinterizados bajo atmósfera de Hidrogeno.....	84
Figura 6.10: Comparación MSC obtenida para polvos de TZM estudiados y para polvos de Mo de distintos fabricantes estudiados por C.Blaine. [19]	87
Figura 6.11: Dureza de compactos de TZM versus temperatura de recocido para 1 hora de tratamiento bajo atmósfera de Argón.	89
Figura 6.12: Tamaño de grano en compactos de TZM versus temperatura de recocido para 1 hora de tratamiento térmico bajo atmósfera de argón.	89

1. INTRODUCCIÓN

El molibdeno es un metal refractario que se caracteriza por un alto punto de fusión, buena conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, resistencia a la corrosión y alta dureza, características que lo convierten en un material apto para múltiples aplicaciones. [1] [2]

Su empleo metalúrgico más frecuente es como elemento aleante en los aceros, con el fin de endurecerlo y aumentar su resistencia a la corrosión. Actualmente, alrededor de dos tercios de la producción de este metal se usa para la fabricación de distintas aleaciones. También este metal se usa con frecuencia como catalizador en la industria petrolera para la eliminación del azufre, y como lubricante en la fabricación de grasas y aceites.

Por otra parte, con el desarrollo de las industrias aeroespacial, nuclear y electrónica, el molibdeno ha experimentado una creciente demanda por la obtención de mejores propiedades mecánicas a temperatura ambiente, junto con una alta confiabilidad bajo condiciones de temperatura cada vez más altas. Para las nuevas generaciones de reactores nucleares de alta temperatura, existe además una demanda por materiales capaces de soportar los agresivos ambientes de esfuerzo, radiación y corrosión por metales líquidos a altas temperaturas. [3] [4]

En estas circunstancias las aleaciones TZM, cuya composición nominal es de 0.5-0.8%Ti, 0.08-0.1%Zr y 0.016-0.02%C (%p), han sido investigadas ampliamente debido a sus excelentes propiedades, tales como: alta resistencia a la tracción, alta resistencia al Creep y excelente resistencia a la corrosión producida por metales líquidos para temperaturas de trabajo de hasta 1200 [°C]. [4-6]

En la práctica resulta difícil fabricar estas aleaciones en base a Mo de alta densidad y con una microestructura homogénea, debido a la insolubilidad de los elementos y la alta temperatura de fusión del molibdeno (aprox. 2623°C). Actualmente, la aleación TZM es usualmente preparada por arco de fusión al vacío, con un posterior forjado en caliente o un proceso de extruido [4]. Sin embargo, estos métodos se encuentran limitados en términos de que solo permiten la fabricación de productos de formas simples y granos gruesos. En forma alternativa, los procesos de pulvimetalurgia (PM) tienen la ventaja de poder producir piezas de geometrías complejas y obtener microestructuras finas y homogéneas. Por este motivo, cada vez más investigadores están empleando este método para la fabricación de materiales de molibdeno para diversas aplicaciones. [3] [5] [6] [7]

Dentro del proceso de PM, existen múltiples factores que pueden influir sobre las propiedades finales del compuesto, por lo que resulta de gran interés el estudiar nuevas técnicas para mejorar el producto final y obtener así, un compuesto de alta calidad.

El presente trabajo tiene como motivación el estudio de la fabricación de la aleación vía sinterización, mediante la obtención de la mezcla por molienda reactiva, con aporte del carbono

a través del medio líquido. Con esto, se busca obtener una distribución homogénea de los elementos en la mezcla, que ayude a producir una aleación de alta dureza y densidad.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVOS GENERALES

Estudiar el efecto de las condiciones de sinterización de una aleación TZM obtenida por molienda reactiva, sobre la micro estructura y densificación.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos del trabajo son:

- a) Estudiar el efecto de la adición de C a través del líquido de molienda y la composición de los polvos molidos sobre densificación y microestructura sinterizada.
- b) Estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de sinterización sobre la densificación y dureza de la aleación Mo-0.6T-0.2Zr-0.02C.
- c) Determinar la curva maestra de sinterización del compuesto Mo-0.6T-0.2Zr-0.02C.
- d) Estudiar el efecto de la temperatura de recocido en la microestructura y dureza de la aleación Mo-0.6T-0.2Zr-0.02C.

2. ANTECEDENTES

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELEMENTOS

2.1.1. MOLIBDENO

El Molibdeno corresponde a un elemento químico que se ubica en el sexto grupo de elementos de la tabla periódica. Es un metal plateado que no se presenta como metal libre en la naturaleza, sino que bajo diferentes estados de oxidación en los minerales. La *Tabla 2.1* resume algunas principales propiedades de este compuesto.

Tabla 2.1: Principales propiedades físicas y químicas del molibdeno.

Propiedad	Valor
Densidad	10,28 [g/cm^3]
Temperatura de Fusión	2623 [°C]
Módulo de Young (E)	329 [GPa]
Módulo de Corte (G)	126 [GPa]
Dureza Vickers	1530 [MPa]

Fuente: [1] [2]

2.1.2. DIAGRAMAS DE FASE DE MOLIBDENO

Una fase es una porción homogénea de un sistema que tiene características físicas y químicas uniformes. Los diagramas binarios de fase al equilibrio muestran las fases estables para un sistema de dos componentes en función de las condiciones de presión, temperatura y composición porcentual. Las *Figura 2.1* a *Figura 2.3* muestran los diagramas de fase binarios a presión atmosférica para Mo-Zr, Mo-Ti [3] y Mo-C [8] respectivamente.

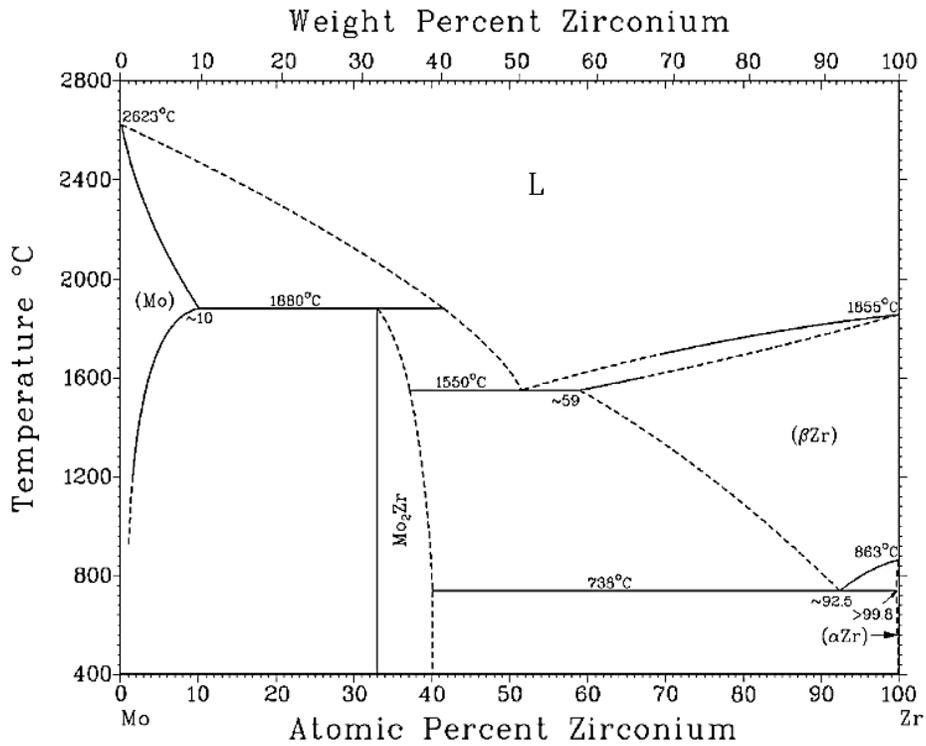


Figura 2.1: Diagrama de fase Mo-Zr. [3]

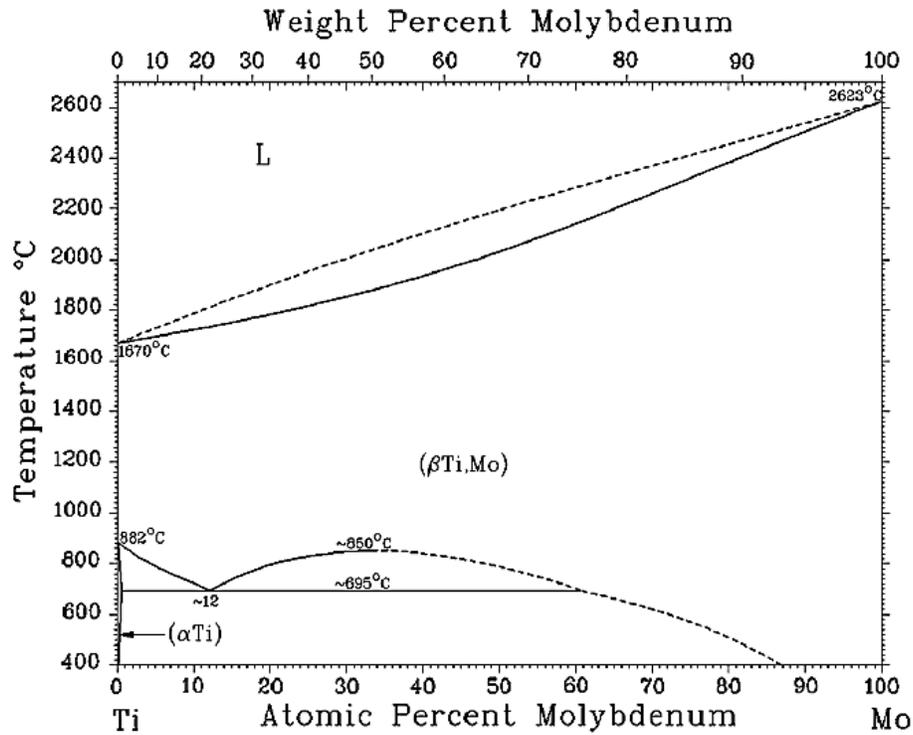


Figura 2.2: Diagrama de fase Mo-Ti. [3]

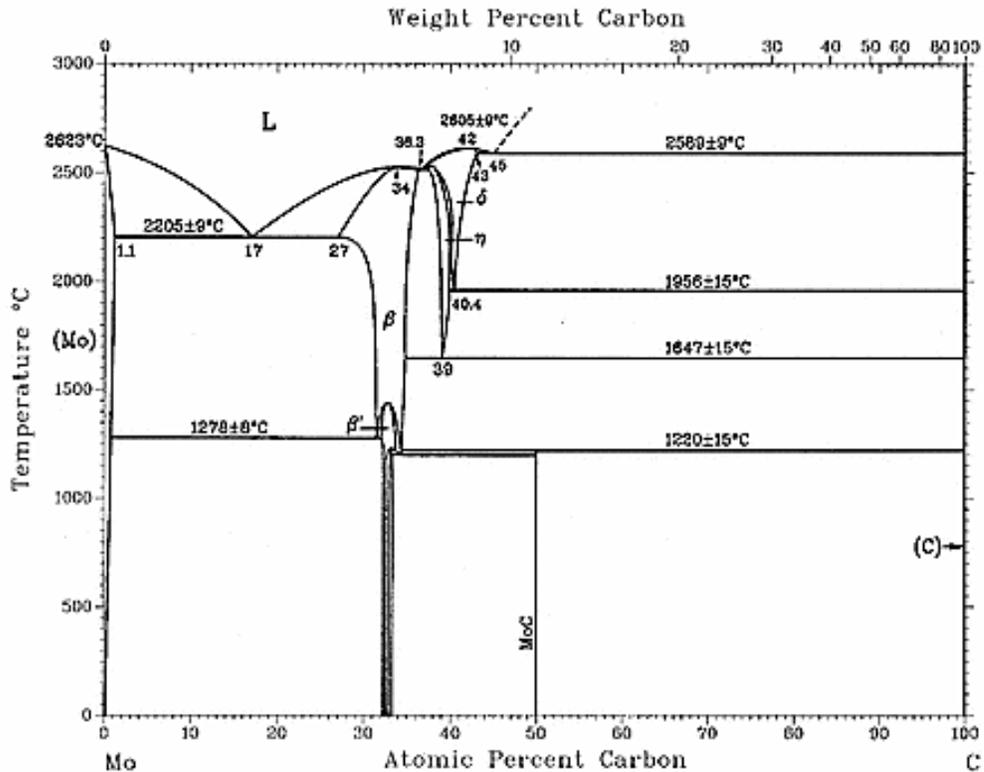


Figura 2.3: Diagrama de fase Mo-C. [8]

A partir de estos diagramas, es posible determinar que fases es probable encontrar en la aleación bajo determinadas condiciones de fabricación.

2.1.3. ALEACIÓN TZM

La abreviación TZM hace referencia a una aleación en base a molibdeno, cuya composición está dada por: 0.5-0.8%wt Ti, 0.08-0.1%wt Zr y 0.016-0.02%wt C. Esta aleación posee propiedades únicas como resistencia al creep, resistencia al ablandamiento en comparación con el molibdeno puro, alta resistencia a la corrosión por metales líquidos, baja expansión térmica, buena conductividad de calor, excepcional dureza y rigidez a altas temperaturas. También exhibe compatibilidad térmica con otros materiales como cobre o la aleación Ti-6Al-4V, y estabilidad de sus propiedades físicas y mecánicas para un amplio rango de temperaturas [5, 6, 9, 10].

La adición de Ti, Zr y C tiene como resultado un endurecimiento por solución sólida y por precipitación de carburos complejos de Ti y Zr [3, 11, 12]. La presencia de carburos en la microestructura también tiene como resultado un aumento en la temperatura de recristalización del Mo, la cual es un importante factor en la resistencia al creep del material [6].

Debido a la alta temperatura de fusión de los elementos y su baja solubilidad, el conformado por el método tradicional de fundición resulta muy difícil y con pobres resultados. Frente a esto la fabricación de esta aleación se realiza por métodos como fundición por arco en vacío

(vacuum arc melting -VAM-), fundición por haz de electrones (electron beam melting -EBM-) y pulvimetalurgia (Powder Metallurgy -PM-), con excelentes resultados. [4, 7, 10]

2.2. PULVIMETALURGIA [13]

La pulvimetalurgia es un proceso de fabricación de metales que permite obtener piezas de geometrías complejas, con una alta precisión, a partir de polvos metálicos.

En términos generales, el proceso consiste en un calentamiento de las partículas de polvo por debajo del punto de fusión del metal, con el fin de generar la unión entre estas mediante distintos fenómenos de transporte de masa.

El proceso utiliza operaciones automatizadas que requieren un consumo relativamente bajo de energía, con un alto uso de materiales y bajos costos de capital. Ahora bien, aunque la tecnología de metales en polvo puede ser una solución eficaz en función a los costos para volúmenes más pequeños, el costo de herramientas de moldeado asociados al proceso de mayor volumen puede desalentar las aplicaciones de menor volumen. Los clientes que necesitan mayores volúmenes de piezas anuales entienden rápidamente los ahorros sustanciales. Por otro lado, la posibilidad de generar altos volúmenes de piezas de geometrías de alta complejidad reducen considerablemente los costos asociados al mecanizado posterior a las piezas conformadas.

Consecuentemente, el empleo del proceso está creciendo y reemplazando a otros métodos tradicionales de conformado de metales. Además, el proceso de manufactura por pulvimetalurgia es de alta flexibilidad lo que permite entregar un rango amplio de nuevos materiales, micro estructuras y propiedades. Todo esto crea un nicho único de aplicaciones para la PM como, por ejemplo, compuestos resistentes al desgaste, alta resistencia al creep, alta homogeneidad, etc.

2.2.1. ETAPAS DEL PROCESO

La *Figura 2.4* muestra un esquema con las distintas etapas que comprenden el proceso de pulvimetalurgia. La primera etapa corresponde a la selección de la materia prima, la cual puede ser: polvos metálicos simples o polvos pre-aleado, donde cada partícula de polvo contiene la aleación en cuestión, y los aditivos necesarios para el proceso como lubricantes, aglutinantes, etc. Una vez que se cuenta con la materia prima, se procede a la mezcla de los elementos en la proporción necesaria (En el caso del uso de polvos simples) o bien su dosificación en la cantidad requerida (para polvos pre-aleados). En este punto, existe la posibilidad de realizar un pre procesamiento de aleado mecánico, con el fin de disminuir el tamaño de las partículas de polvo y generar reacciones en estado sólido necesarias para la formación de la aleación deseada.

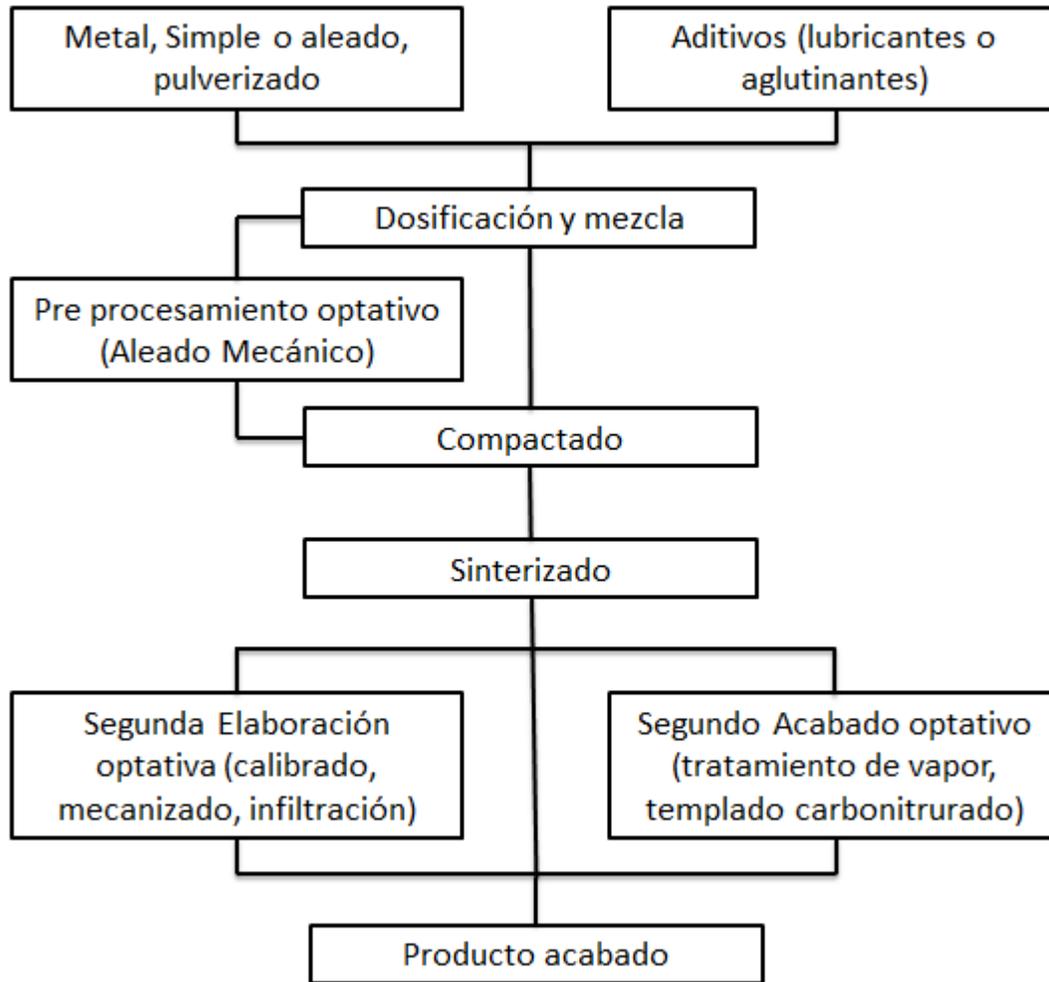


Figura 2.4: Esquema del proceso de pulvimetalurgia. [14]

La tercera etapa corresponde a la compactación de los polvos mezclados o aleados mecánicamente, con el fin de realizar un conformado inicial de la pieza, reducir la porosidad y disminuir el volumen. Posteriormente, la pieza conformada o en verde, pasa al proceso de sinterización, en la cual se produce la unión de las partículas de polvo mediante la aplicación de temperatura bajo una atmósfera controlada. Una vez terminado el tratamiento a temperatura, se obtiene el producto acabado, existiendo la posibilidad de hacer operaciones de elaboración (mecanizado, infiltración) o acabado (tratamiento de vapor, tratamiento de carbonitrurado) optativos, en función de la pieza que se necesite obtener.

Es necesario destacar que todas las etapas del proceso contribuyen significativamente a las características de la pieza final, por lo que es necesario controlar cuidadosamente las variables involucradas en cada una de las etapas para obtener el producto con las características deseadas.

2.3. COMPACTACIÓN

La compactación corresponde al aumento de la densidad de un compacto de polvos, por medio de la aplicación de presión. Esta etapa del proceso tiene como objetivo obtener un compuesto manipulable que será sometido posteriormente a sinterización, para la obtención de una máxima densidad.

2.3.1. COMPACTACIÓN UNIAXIAL

La compactación uniaxial convencional, es el método más simple para lograr el aumento de densidad por presión, y consiste en la aplicación de presión a un volumen de polvos a través de un solo eje. Lo anterior, se realiza mediante una matriz como la que se muestra en la *Figura 2.5*. En caso de que ambos punzones sean móviles (Parte superior e inferior), se denomina compresión uniaxial de doble acción.

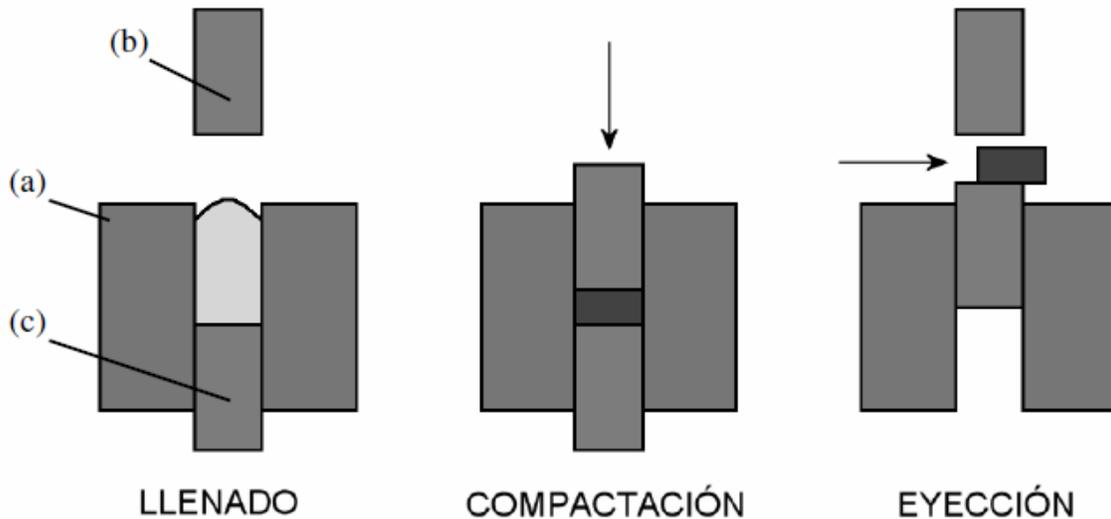


Figura 2.5: Compactación uniaxial: (a) matriz, (b) punzón superior, (c) punzón inferior.

La fricción que se produce entre las paredes internas de la matriz y los polvos durante la compactación, es uno de los principales problemas a la hora de obtener altas densidades por este método. Altas fuerzas de fricción pueden generar gradientes de presiones dentro del volumen de polvos, generando distribuciones no uniformes de densidad en el compacto, como se aprecia en la *Figura 2.6*. Este fenómeno dependerá fuertemente de las propiedades del material, como su dureza, coeficiente de fricción y capacidad de endurecimiento por deformación. Por otra parte, también existen características físicas de los polvos que podrán afectar el comportamiento durante la compactación, como la forma y el tamaño de las partículas. La aplicación de lubricantes a los distintos elementos de la matriz, puede contribuir a disminuir el efecto de la fricción entre las paredes y los polvos, dando como resultado compactos de densidades más homogéneas.

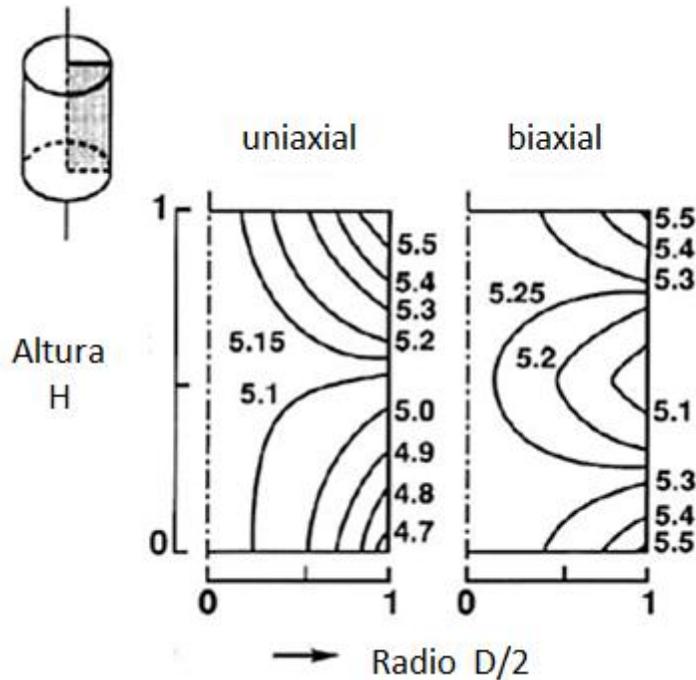


Figura 2.6: Efecto de la fricción en la distribución de densidad en un compacto de Cu para compactación uniaxial y de doble acción.

Finalmente, es de vital importancia considerar el efecto de la recuperación elástica del material durante la eyección. En este punto, el compacto se ve enfrentado a un fuerte gradiente de presión al ser liberado de la matriz, y se genera una expansión del material. En el momento en que la probeta comienza a ser eyectada, se generan altos gradientes de esfuerzos entre la parte superior (en expansión) y la parte que aún se encuentra dentro de la matriz, lo que puede generar fracturas en el compacto. Existen diversos elementos que pueden contribuir a acentuar este fenómeno, como por ejemplo: presiones de compactación muy altas, materiales muy duros o tamaños de partícula muy pequeños.

2.3.2. CONDICIONES DE COMPACTACIÓN

Las presiones de compactación para una aleación dependen fuertemente del material a usar, y las condiciones de aleado mecánico a las que haya sido sometido. S.Majumdar [6] usó una presión de 350 MPa para la preparación de probetas de TZM de $\varnothing 6 \times 4$ mm, mientras que E. Ahmandi [5] usó una presión de compactación de 300 MPa para la formación de compactos de TZM de $\varnothing 13 \times 5$ mm, obteniendo ambos compactos de características adecuadas para el posterior proceso de sinterización. A partir de lo anterior, podemos concluir que presiones por sobre 300 MPa pueden ser consideradas como adecuadas para la realización de compactos.

2.4. ALEACIÓN MECÁNICA

Aleación Mecánica (MA¹) es un proceso de molienda de bolas, donde una muestra de polvos es ubicada dentro del molino, y sometida a colisiones de alta energía entre las bolas. Por lo general, este proceso se lleva a cabo en atmosferas inertes. Este proceso es una técnica alternativa para la producción de partículas de polvo metálico y cerámico en estado sólido.

Molienda Reactiva (RM²) corresponde a un proceso de aleación mecánica acompañada de una reacción en estado sólido.

2.4.1. PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA

El proceso empieza con la mezcla de polvos en la proporción deseada para luego ingresarlos al molino junto con las bolas durante la cantidad de tiempo deseada. Por lo tanto los elementos importantes de la molienda corresponden a los polvos iniciales, el molino y las variables del proceso [15].

Durante el aleado mecánico tienen lugar diferentes procesos que afectan la microestructura y el tamaño de los polvos aleados. A continuación se tiene una breve descripción de los procesos:

1. Aplanamiento de las partículas: Esto se debe al alto grado de deformación plástica producida en los polvos producto de las colisiones con las bolas de molienda, lo que produce que las partículas se aplanen.
2. Soldadura: Debido a la gran cantidad de energía de las partículas, se producen fenómenos de microsoldadura o sinterización, aumentando el tamaño medio de las partículas de polvo.
3. Formación de partículas equiaxiales: En esta etapa, las partículas continuamente fracturadas y soldadas forman partículas equiaxiales de mayor tamaño.
4. Soldadura y Fractura: En esta etapa, las partículas son soldadas en orientación aleatoria, manteniendo el tamaño de las partículas casi invariante. Se produce después de un determinado tiempo de molienda y se mantiene durante el resto del proceso de aleado.

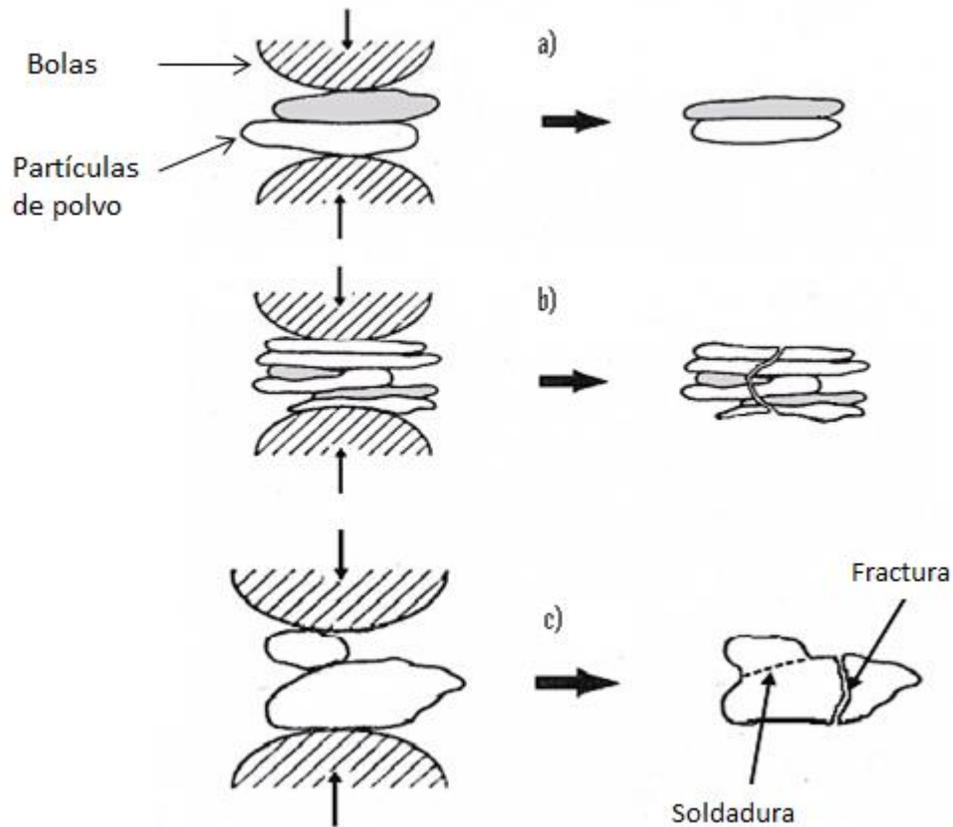


Figura 2.7: Esquema de las etapas durante el proceso de aleación mecánica. a) Deformación plástica. b) Fractura c) Formación de partículas exiaquiales, soldadura y fractura.

2.4.2. SOLUBILIDAD POR ALEACIÓN MECÁNICA (AM)

La aleación mecánica (Molienda de alta energía) es uno de los métodos que permiten aumentar la solubilidad de los compuestos fuera del equilibrio. Las colisiones a alta velocidad producidas entre las bolas y los polvos a moler, producen deformaciones y soldaduras en frío; por otro lado, se produce endurecimiento por deformación y fracturas en el material. Todo lo anterior, permite obtener granos cada vez más pequeños y de composición homogénea en su conjunto, hasta alcanzar tamaños nanométricos de grano de alta homogeneidad. Este proceso mecánico es el que permite el aumento de la solubilidad entre los componentes de la aleación con solubilidades mayores a las existentes en equilibrio. [16]

2.4.3. MEDIO DE MOLIENDA

La aleación mecánica de polvos metálicos puede ser realizada tanto en seco, como en medio líquido. Existen diversas razones por las cuales se realizan moliendas en medio líquido. En primer lugar, el líquido lubrica el molino, para facilitar el movimiento del eje por parte del

motor. También mejora la evacuación del calor generado en la molienda hacia las paredes del molino, y luego hacia el exterior.

Además, el líquido ayuda a inhibir la soldadura excesiva de los polvos al disminuir la tensión superficial de los materiales sólidos. Como la energía requerida para el proceso de molienda, es una función de la deformación plástica de las partículas de polvo y de las nuevas áreas generadas por la tensión superficial, una reducción en la tensión superficial tiene como resultado partículas más finas de polvo. La *Figura 2.8* muestra el efecto del líquido de molienda (Agente de control de proceso – PCA -) en el cambio en el tamaño medio de partícula como función del tiempo de molienda.

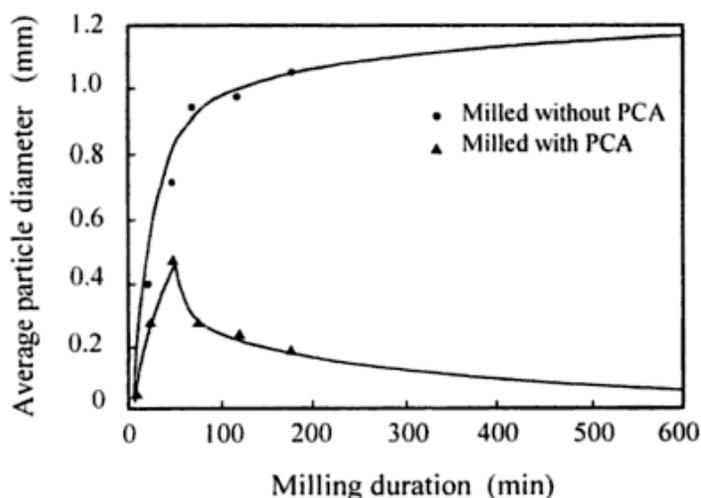


Figura 2.8: Tamaño medio de partícula [mm] versus duración de la molienda [min] para polvos aleados con y sin agentes de control del proceso.[2]

Por último, en el caso de la molienda reactiva, el líquido protege a los polvos de la oxidación y contaminación desde el ambiente y es un medio a través del cual se pueden aportar elementos para lograr alguna reacción química deseada durante la molienda. La *Tabla 2.2* presenta los líquidos comúnmente usados y sus principales propiedades.

Por otra parte, durante el proceso de molienda, se produce una inevitable descomposición del medio líquido.

Diversos estudios han encontrado [17], que realizar molienda en medios líquidos permite aportar el carbono necesario para la formación de diversos carburos, eliminando la necesidad de agregar carbono sólido (polvos de grafito).

Tabla 2.2: Propiedades de los principales agentes de control de proceso.

Nombre Genérico	Fórmula Química	Punto de Fusión [C]	Punto de Ebullición [C]
Ácido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	67-69	183-184
Heptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-91	98
Acetato de etilo	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-84	76.5-77.5
Polietilenglicol	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	59	205
Dodecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	-12	216.2
Hexano	C_6H_{14}		68-69
Alcohol Metílico	CH_3OH	-98	64.6
Alcohol Etilico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-130	78

Fuente: [16]

Tabla 2.3: Contenidos de Hidrogeno, oxígeno y carbono por descomposición de distintos agentes de control de proceso (por gramo).

Nombre Genérico	Formula Química	H ₂ (%)	O ₂ (%)	C (%)
Acido Esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	13	11	76
Heptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	16	0	84
Acetato de Etilo	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	9	36	55
Polietilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_2 - 2(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{ON})$	13	5	77
Dodecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	15	0	85
Hexano	C_6H_{14}	16	0	84
Alcohol Metílico	CH_3OH	13	50	37
Alcohol Etilico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	13	35	52

Fuente: [16]

2.4.4. MOLINO ATRITOR

Dentro de los diversos métodos que existen para realizar una aleación mecánica, la molienda de alta energía es un método ampliamente usado. Este método de aleación puede realizarse en distintos tipos de molinos de bolas. Los más comunes son: horizontales, verticales, de agitación, planetarios y atritores. En todos ellos, la molienda se logra gracias a los esfuerzos de compresión y corte que sufren las partículas al ser atrapadas entre las bolas y las superficies internas del molino.

Para el presente trabajo, se dispone de un molino de bolas tipo atritor. El equipo está compuesto por un grueso recipiente metálico dentro del cual un eje vertical con paletas se encuentra

sumergido en una mezcla de bolas, polvo y medio de molienda. El giro del eje produce impactos de alta energía entre las bolas y la carga de polvos, produciendo la aleación mecánica.

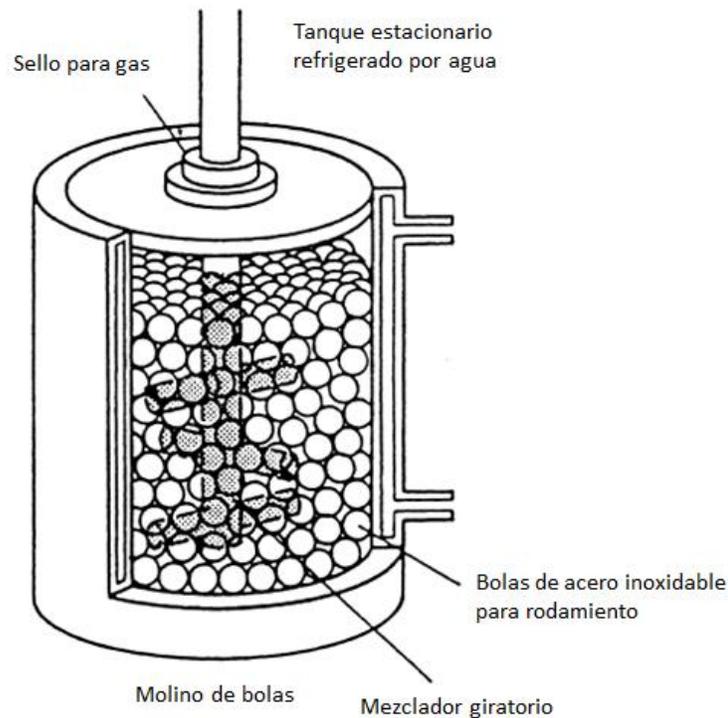


Figura 2.9: Esquema Molino Atritor. [16]

Debido a la alta fricción existente entre el eje, las bolas y las paredes del molino, es esperable una ligera contaminación de la carga de polvos con fragmentos del molino, producto de desprendimientos producidos durante las colisiones. El tipo de contaminación depende del material usado para la fabricación de los componentes del molino, siendo acero inoxidable el material más común para este tipo de aplicaciones, y la contaminación por hierro y cromo las más típicas. E. Ahmandi et al [5] estudió la contaminación por hierro para distintos tiempos de molienda de una aleación TZM. La *Figura 2.10* presenta los resultados obtenidos por el estudio, los cuales dan cuenta del aumento de la concentración de hierro en función del tiempo de molienda, hasta una concentración máxima de aproximadamente 400 ppm, la cual se alcanza a partir de las 30 horas de molienda.

Finalmente, la alta fricción puede generar un aumento en la temperatura, pudiendo incluso alcanzar temperaturas superiores a los 100[°C], sin embargo el calor es fácil de remover mediante refrigeración, puesto que el vaso del molino se encuentra estacionario.

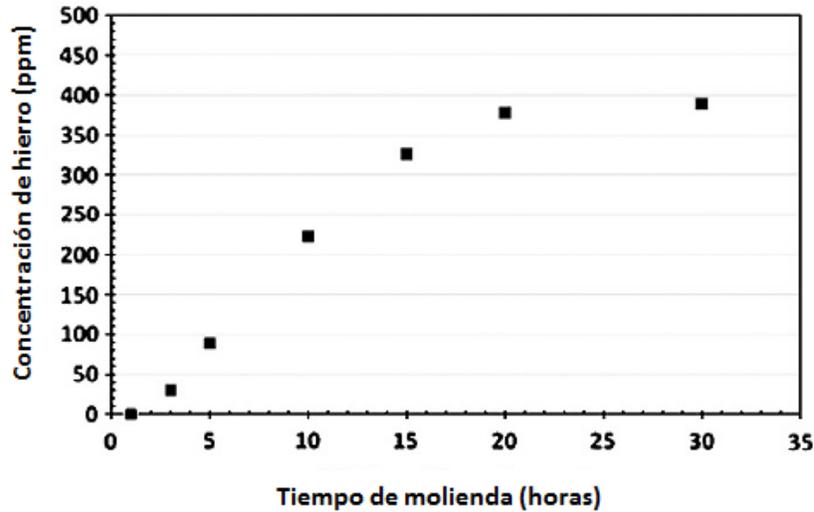


Figura 2.10: Concentración de Hierro para una molienda de polvos TZM respecto al tiempo de molienda. [5]

2.5. SINTERIZACIÓN

2.5.1. SINTERIZACIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La sinterización en estado sólido, corresponde a la unión de partículas sólidas a temperaturas menores a su temperatura de fusión, gracias a distintos mecanismos de transportes de masa. El fenómeno comienza cuando dos partículas sólidas en contacto son sometidas a altas temperaturas, facilitando el movimiento de átomos hacia la unión y generando el ensanchamiento de “cuellos” entre los puntos de contacto, como se observa en la *Figura 2.11*. El crecimiento de las uniones entre las partículas se traduce en la formación de un compuesto sólido y un cambio en las propiedades del material.

La fuerza motriz del desplazamiento atómico es la tensión superficial, que tiende a reducir la alta energía de superficie asociada al material pulverizado. La energía de superficie por unidad de volumen es inversamente proporcional al tamaño de partícula. En consecuencia, un polvo fino que tiene mucha superficie por unidad de volumen, tiene mucha energía superficial, y se sinterizará más rápido que un polvo grueso. Sin embargo, no toda la energía está disponible para sinterizar, ya que cada punto de contacto entre partículas desarrolla un límite de grano, con el consecuente gasto de energía asociado a la interfaz.

El grado de avance de la sinterización puede medirse a través de la densidad del compacto. Una medida útil es la densidad relativa: la razón entre la densidad de la muestra y la densidad de un material equivalente, totalmente sólido. La *Figura 2.12* muestra un ejemplo de cómo evoluciona la densidad relativa para un compactado de polvos de molibdeno, para diferentes

condiciones de sinterización. Cabe destacar que en ningún caso se alcanza la densidad completa del molibdeno sólido, ya que siempre queda una porosidad residual.

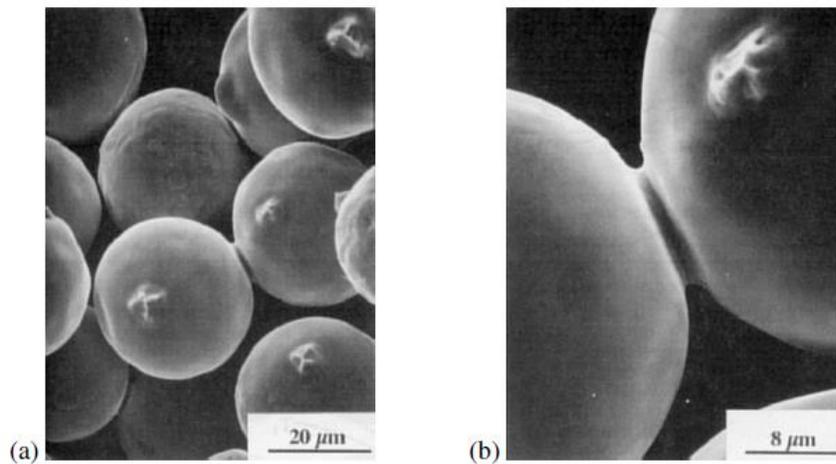


Figura 2.11: Formación del cuello entre partículas de níquel, sinterizadas a 1030[C] por 30 [min]: (a) SEM 1500X, (b) SEM 3000X. [13]

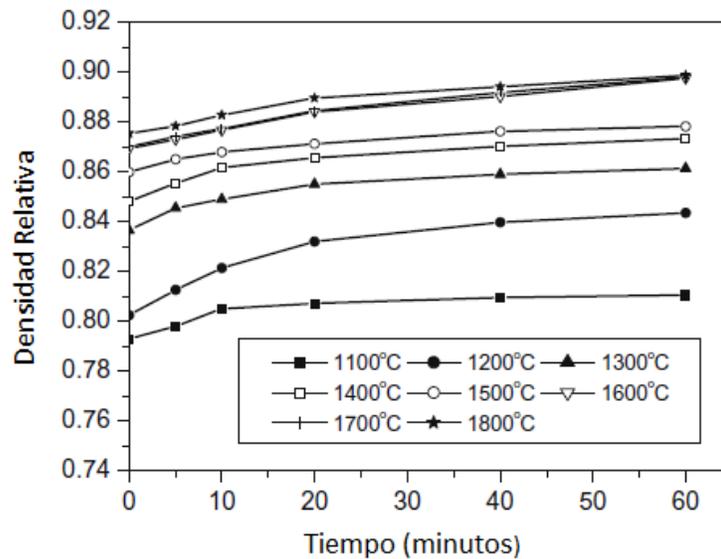


Figura 2.12: Densidad Relativa del Mo en función del tiempo para distintas temperaturas de sinterización. [7]

2.5.2. TEORÍA DE SINTERIZACIÓN

Consideremos dos esferas perfectas e iguales en contacto, como se muestra en la *Figura 2.13*. En un polvo cualquiera, cada partícula tendrá varios puntos de contacto como éste. A medida que progresa la sinterización, cada punto de contacto se agranda, dando origen a un borde de grano que reemplaza la interfaz sólido-gas. La sinterización prolongada de dos esferas da como

resultado final, una única esfera con un diámetro igual a 1,26 veces el diámetro (conservando el volumen inicial) original de las partículas. Esta última corresponde a la configuración con la mínima energía de superficie.

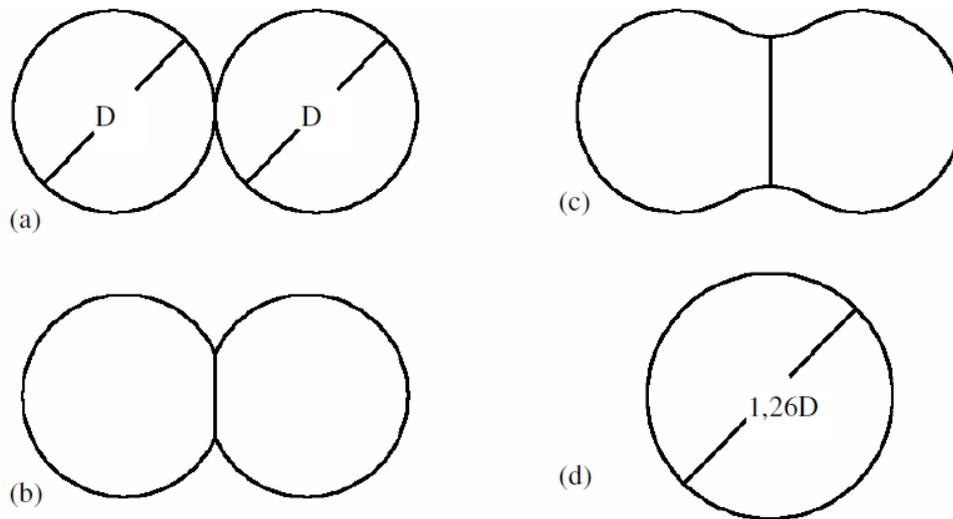


Figura 2.13: Modelo de dos esferas en contacto: (a) contacto puntual inicial, (b) formación del cuello y creación del borde de grano, (c) crecimiento del cuello y acercamiento de los centros, (d) condición final [13].

La etapa inicial de la sinterización se caracteriza por la formación y crecimiento rápido de cuellos entre partículas, dando lugar a los primeros enlaces atómicos entre ellas. Por lo general, en esta etapa no hay aumento de densidad, ya que los centros de las partículas no se acercan entre ellos. El espacio vacío entre las partículas se encuentra totalmente interconectado.

En la etapa intermedia de la sinterización, la estructura de poros se suaviza, adquiriendo formas redondeadas, pero aún interconectadas entre sí. Impulsado el material a reducir su energía de superficie, los poros adquieren formas cilíndricas, dando lugar a una estructura similar a una red, como la que se ilustra en la *Figura 2.14*. Es común que ocurra crecimiento del tamaño de grano en la última parte de la etapa intermedia, y también es posible que algunos poros queden aislados al interior de los granos, separados de la red de porosidad.

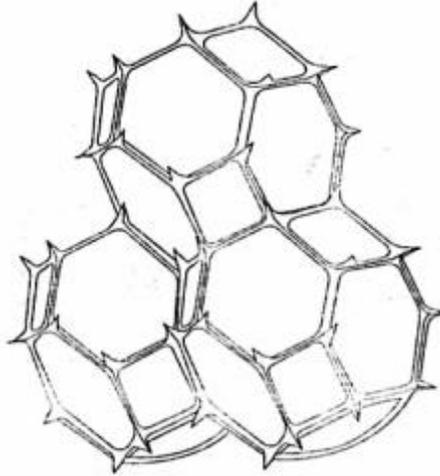


Figura 2.14: Red interconectada de poros cilíndricos. [13]

La red de porosidad se vuelve geoméricamente inestable cuando se alcanza una densificación cercana al 92%. En ese punto, los poros cilíndricos colapsan hacia esferas aisladas, destruyendo la red y dando lugar a una estructura como la ilustrada en la *Figura 2.15*.

La existencia únicamente de poros aislados indica que el material ha ingresado en la etapa final de la sinterización. Como los poros esféricos son mucho menos efectivos que la red interconectada para detener el movimiento de los bordes de grano, el tamaño de grano puede aumentar considerablemente durante la etapa final de la sinterización. Por otro lado, el gas atrapado en los poros aislados limita la densidad máxima alcanzable, por ello es posible alcanzar una mayor densidad si se realiza el proceso en vacío.

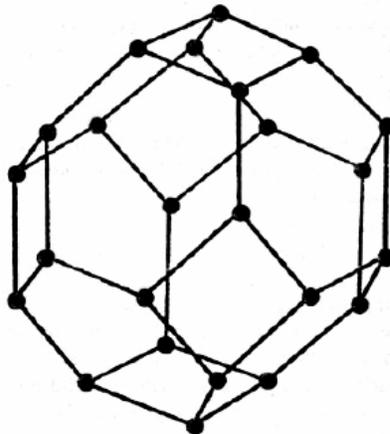


Figura 2.15: Poros esféricos aislados en las esquinas entre granos tetradodecaédricos, típicos de la etapa final de la sinterización. [13]

Al observar metalografías de un material real, no existe un límite claro entre las tres etapas de la sinterización. La etapa inicial se caracteriza por una microestructura tosca, con cambios bruscos de curvatura, puntas afiladas, poros totalmente interconectados, poca o nula

densificación, inicio de la formación de cuellos, y un tamaño de grano similar al tamaño inicial de las partículas. La etapa intermedia, presenta poros más suaves (bordes redondeados) pero aún interconectados, una densidad relativa entre 70% y 92%, y un tamaño de grano mayor que el tamaño inicial de las partículas. La etapa final de la sinterización presenta crecimiento del tamaño de grano, con poros esféricos y aislados (sin estar conectados entre sí). La *Figura 2.16* muestra un esquema con las etapas inicial, intermedia y final del proceso de sinterización.

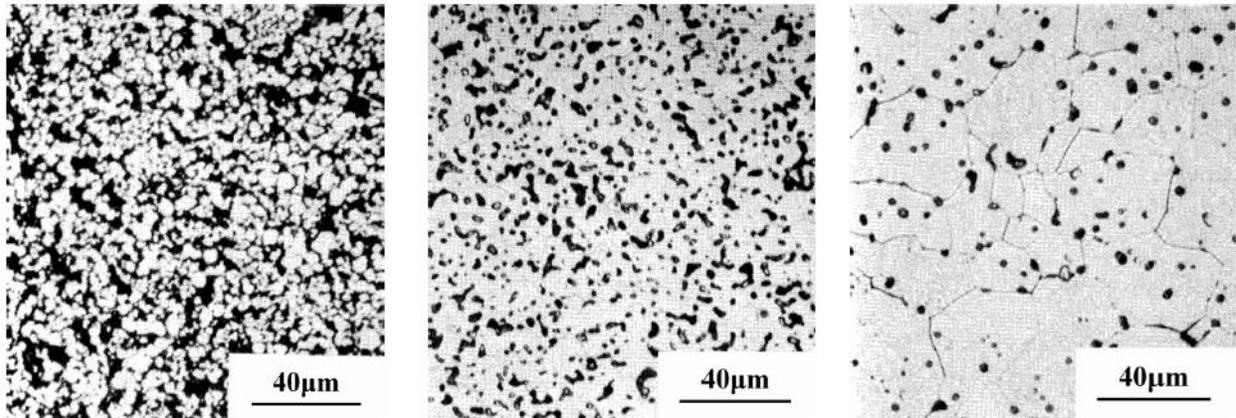


Figura 2.16: Etapas del proceso de sinterización. Izquierda: inicial, Centro: Intermedia, Derecha: Final. [13]

2.5.3. FUERZA MOTRIZ

La fuerza motriz para la sinterización, en ausencia de fuerzas externas, es la tensión superficial. Las fuerzas inducidas por la tensión superficial provocan transporte de materia desde las superficies con menor curvatura hacia las superficies más curvas, ocasionando la esferoidización de las superficies y poros. La ecuación de Laplace entrega el esfuerzo asociado a una superficie curva:

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad 2.1$$

donde γ es la tensión superficial, R_1 y R_2 son dos radios de curvatura ortogonales de la superficie, en el punto en cuestión. Por convención, si el centro de curvatura se encuentra dentro de la masa, el radio es positivo, por ende, las superficies cóncavas tienen signo negativo (una superficie plana está libre de esfuerzos). Donde existen gradientes de esfuerzo, se promueve el transporte de masa de tal forma que los gradientes de curvatura se relajen, y el proceso se frena. Por esta razón, las superficies con protuberancias o cavidades se aplanan con el tiempo durante la sinterización. Estas fuerzas también provocan una reducción de la superficie total de los poros, provocando una reducción de tamaño o “encogimiento” del material.

2.5.4. MECANISMOS DE TRANSPORTE

Al inicio de la sinterización, la deformación plástica por movimiento y generación de dislocaciones contribuye al transporte de materia. En los materiales con una alta presión de vapor a la temperatura de sinterización, también se produce transporte de masa por evaporación y condensación. Sin embargo, el mecanismo más importante de transporte de masa corresponde al flujo difusional. [13] Los cuatro tipos posibles de flujo difusional se ilustran en la *Figura 2.17*. En todos ellos, el material fluye hacia el cuello, que es una zona altamente cóncava. La diferencia radica en el lugar desde donde proviene la materia, y el mecanismo mediante el cual se mueve.

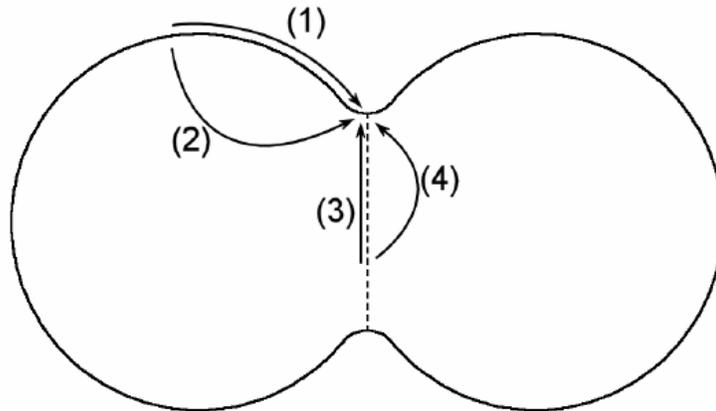


Figura 2.17: Los cuatro tipos de flujo difusional, en dos esferas unidas por un cuello y borde de grano.
[13]

En (1) los átomos provienen de una superficie relativamente lisa, lejana al cuello, y se mueven por difusión superficial. En (2) provienen del mismo sitio, pero se trasladan por difusión a través del volumen. En (3) los átomos provienen del borde de grano, y se mueven por difusión a través del borde de grano. En (4) también provienen del borde de grano, pero se trasladan por difusión a través del volumen.

En los tipos (1) y (2) el material fluye desde las superficies internas de los poros hacia los cuellos, haciendo más redondeados los poros, pero sin aumentar la densidad del material, ya que el volumen encerrado por el poro no cambia. Por otro lado, los tipos de flujo (3) y (4) no sólo producen esferoidización de los poros y engrosamiento de cuellos, sino que además agregan materia al interior de los poros, lo cual reduce su tamaño y eleva la densidad del material durante la sinterización.

El mecanismo mediante el cual los átomos se desplazan, es saltando hacia vacancias en la red, ya sea en la superficie, en el borde de grano, o en el volumen del metal, atraídos por las fuerzas de tensión superficial. La difusión es un proceso activado térmicamente, por lo cual existe una energía umbral para provocar el movimiento atómico. El movimiento requiere que un átomo tenga una energía superior a la energía de activación para poder salir de su ubicación y moverse hacia otro sitio vacante. La población de vacancias y el número de átomos con suficiente energía para moverse hacia ellas es descrita por la relación de temperatura de Arrhenius:

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad 2.2$$

donde N/N_0 es la relación entre vacancias o átomos activados y la cantidad total de átomos, Q es una energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. De aquí se desprende que la sinterización sea más rápida mientras mayor sea la temperatura, gracias al mayor número de átomos activos y vacancias.

2.5.5. *CONDICIONES DE SINTERIZACIÓN*

S. Majumdar [6] caracterizó la densificación y el crecimiento de grano de una aleación TZM, utilizando temperaturas entre 1000 a 1800[°C], junto a una muestra de probetas sinterizadas a 2000[°C] con el fin de observar el crecimiento de grano a altas temperaturas. A pesar de que el estudio trabaja con polvos altamente aleados (120 horas) se obtienen buenas densidades a las más altas temperaturas, por lo que puede considerarse un rango apropiado de temperaturas para la sinterización de este tipo de compuestos.

E.Ahmadi [5] utiliza temperaturas de sinterización de 1500, 1600 y 1700[°C] para la preparación de la aleación TZM. Si bien el objetivo de este trabajo era la preparación de TZM de estructura nanométrica a altas temperaturas, los resultados obtenidos muestran de buena forma el efecto de la temperatura y tiempo sobre la densidad y microestructura de la aleación a estudiar.

Respecto a las tasas de calentamiento, ambos estudios recientemente mencionados usaron tasas de calentamiento de 5 °C min⁻¹ con buenos resultados de densificación y dureza, por lo que puede usarse como dato base para estudios relacionados a la sinterización de este tipo de compuestos.

2.5.6. *ATMÓSFERA*

Durante la sinterización de polvos metálicos, se somete a un material con una gran relación superficie/volumen a altas temperaturas, lo cual promueve la oxidación rápida de los polvos. Si el polvo se oxida, la unión entre las partículas se hace débil, dado que éstas quedan recubiertas por óxido (un compuesto cerámico), el cual requiere una temperatura mucho mayor para sinterizar. El resultado es una pieza con una baja resistencia mecánica. [13]

Para evitar lo mencionado, el proceso de sinterización suele realizarse en presencia de atmosferas controladas, mediante circulación de distintos gases, con el fin de desplazar el aire y prevenir así la oxidación. Los gases más usados, son argón y nitrógeno, por su neutralidad química y su alta disponibilidad en el mercado. También es posible utilizar atmosferas reductoras usando gases reductores puros, o bien combinando nitrógeno con gases reductores como amoníaco, hidrógeno, etc. Como ejemplo, Ahmandi [5] realizó la sinterización de

muestras de TZM bajo atmosfera de argón puro, mientras que Majumdar [6] realizó el proceso en presencia de atmosfera reductora de 7,5 vol. % H₂ y 92,5 vol. % He. En este caso, es recomendable que exista un porcentaje de hidrógeno en la mezcla, con el fin de remover trazas de oxígeno desde las probetas compactadas.

2.5.7. RESULTADOS OBTENIDOS PARA SINTERIZACIONES DE TZM REALIZADAS EN TRABAJOS PREVIOS.

E. Ahmandi [5] estudió la formación de aleación TZM (Mo-0,5Ti-0,08Zr-0,02C) nanoestructurada mediante aleado mecánico y sinterización, dando énfasis al efecto del tamaño de grano nanométrico de las partículas de polvo sobre la densificación del material. Para esto, usó tiempos de molienda de 1 hasta 30 horas para estudiar su efecto sobre el tamaño y las características de los polvos, mientras que llevó a cabo sinterizaciones a temperaturas de 1500, 1600 y 1700 [°C] por tiempos de 30, 45, 60 y 90 [min].

El efecto obtenido en el estudio se observa en la *Figura 2.18*. Se puede ver como el tamaño de grano disminuyó hasta alcanzar un tamaño de aproximadamente 60 [nm] a las 30 horas de molienda. El tamaño inicial de los polvos usados para la mezcla, fue de aproximadamente 1,5 [μm].

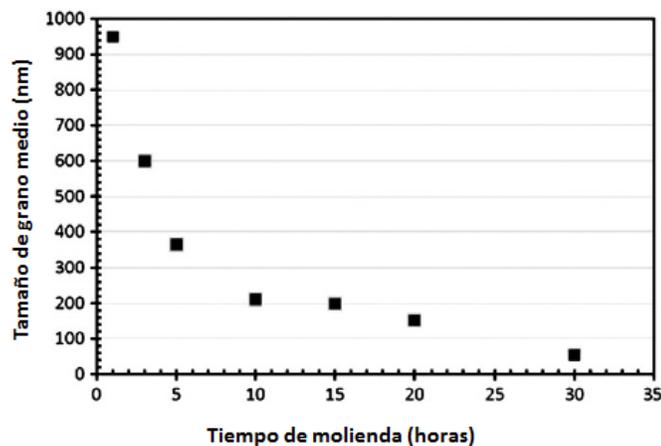


Figura 2.18: Tamaño medio de partícula (nm) versus tiempo de molienda para una mezcla de polvos TZM. [5]

Para el análisis del efecto del tamaño de los polvos sobre densidad sinterizada, se realizó el proceso de sinterización tanto para polvos con tamaños de partícula tanto nanométricos como micrométricos, como se observa en la *Figura 2.19*. Se observa que en todos los casos (polvos nano y micro métricos), la densidad aumenta con el aumento del tiempo y la temperatura de sinterización. Se observa también que a medida que aumentaron el tiempo y la temperatura, se acentuó la diferencia entre la densidad de los compactos fabricados a partir de polvos de tamaño de partícula micrométricos y los de tamaño nanométricos, siendo las densidad de estos últimos muy superiores a temperaturas de 1700 [°C]. La más alta densidad para el experimento

fue de $\sim 9,95 \pm 0,01$ [gr/cm³], la cual se obtuvo para polvos iniciales de 60 [nm] y condiciones de sinterización de 1700 [°C] por 90 [min].

Por otra parte, S. Majumdar [7] estudio la densificación y el crecimiento de grano para polvos durante la sinterización de polvos de Mo y Mo-TZM (Mo-0,6Ti-0,2Zr-0,02) aleados mecánicamente. Para lo anterior realizaron moliendas de 120 [h] a 400 [rpm], 9 temperaturas de sinterización de entre 1000 a 1800 [°C] y tiempos de 0, 5, 10, 20, 40 y 60 [min]. También se sinterizó una muestra a 2000 [°C] por 20 [min] para estudiar el crecimiento del tamaño de grano a altas temperaturas.

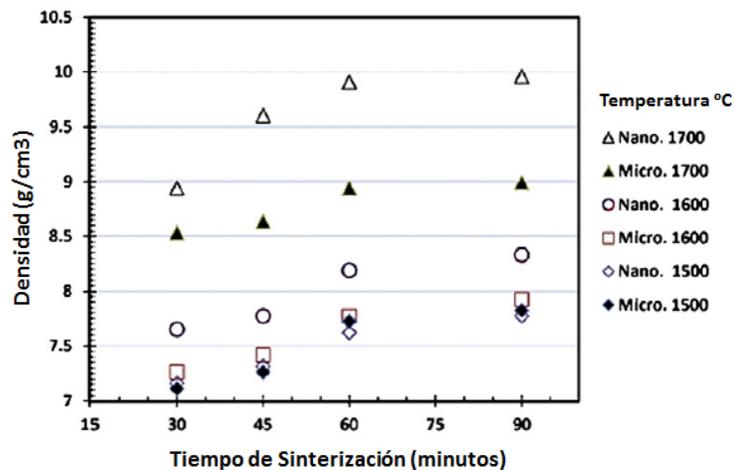


Figura 2.19: Densidad de la aleación TZM nanoestructurada y microestructurada respecto al tiempo y temperatura de sinterización. [5].

El tamaño promedio de partícula de polvo obtenido tras la molienda para los polvos de Mo-TZM es de 250 [nm] aproximadamente. La Figura 2.20 presenta los resultados obtenidos para la densidad relativa de los compactos de Mo-TZM en función de las condiciones de sinterización. La mejor condición de densidad relativa fue de 0,97 y se obtuvo para condiciones de sinterización de 1800 [°C] y 60 [min]. Lo anterior, equivale a una densidad de 9855,2 [Kg/m³].

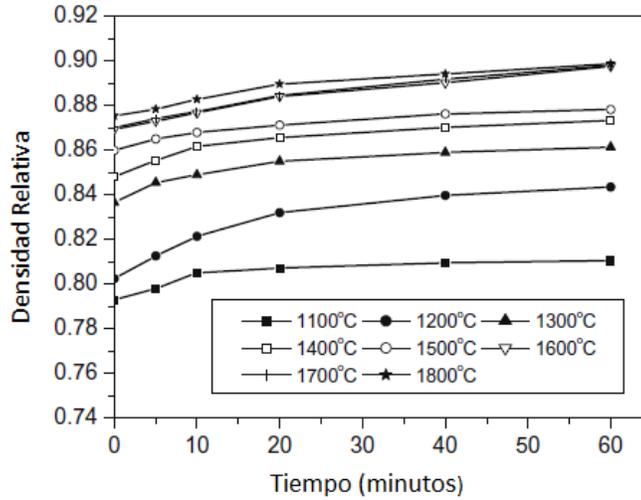


Figura 2.20: Densidad relativa versus tiempo a distintas temperaturas de sinterización para compactos de Mo-TZM. [7]

La Figura 2.21 presenta los resultados obtenidos para la variación de la dureza en función de la temperatura para muestras de Mo y Mo-TZM sinterizadas por un tiempo de 1 [h]. La figura indica que la densidad alcanzó un valor máximo y luego descendió a medida que la temperatura de sinterización aumentaba. El valor máximo para la dureza Knoop aparece a los 1500 [°C] y es de aproximadamente 400 [HK].

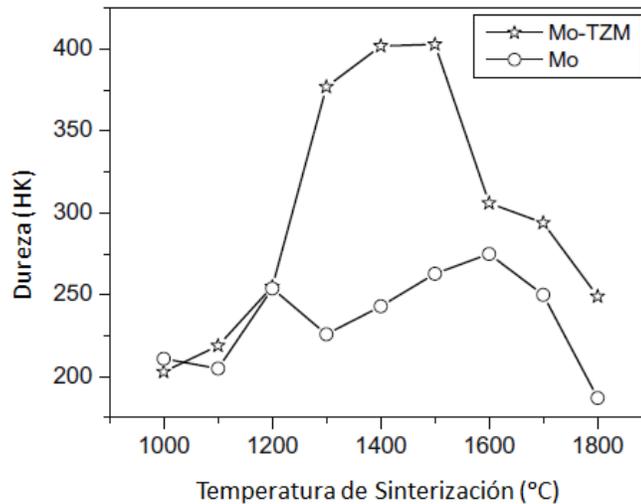


Figura 2.21: Cambio en la dureza con la temperatura de sinterización para un tiempo de 1 [h]. [7]

2.6. CURVA MAESTRA DE SINTERIZACIÓN

En 1996, H. Su y D.I Johnson [18] desarrollaron un modelo llamado “curva maestra de sinterización”, con el objeto de relacionar el trabajo de sinterización Θ (determinado por el ciclo de temperatura y tiempo de sinterización) con la densidad relativa ρ en cualquier punto del ciclo de sinterización. En estudios posteriores [19], se aplicó este concepto a dos grupos de polvos de molibdeno, e introduciendo el concepto de densidad relativa normalizada, se logró reunir en una sola ecuación los efectos de la densidad en verde de los diferentes grupos de polvos, la relación entre el trabajo de sinterización Θ y la densidad relativa normalizada ρ_n .

El trabajo de sinterización, puede obtenerse a partir de la ecuación,

$$\Theta(t, T) = \int_{t_0}^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) dt \quad 2.3$$

Donde la energía de activación Q es aparente, ya que en un ciclo de sinterización pueden operar diferentes mecanismos de sinterización; k es la constante de Boltzmann, t es el tiempo y T es la temperatura de sinterización. En la realidad, el proceso de densificación es controlado por varios mecanismos, por lo que la obtención de Q a partir de los datos experimentales se realiza buscando el valor de Q que minimice la diferencia entre los valores experimentales de la densidad ρ y de los valores de la densidad relativa normalizada (o densificación) dados por la ecuación,

$$\rho = a + \frac{1 - a}{1 + \exp\left(-\frac{\ln\Theta - b}{c}\right)} \quad 2.4$$

Donde “ a ” es la densidad inicial (en verde), “ b ” determina el valor de $\ln \Theta$ para el cual la densidad relativa normalizada es 0,5 (50% de su densificación) y “ c ” se relaciona inversamente con la pendiente de la curva de densificación.

La *Figura 2.22* ejemplifica el resultado de la curva maestra de sinterización normalizada, para el caso del molibdeno puro.

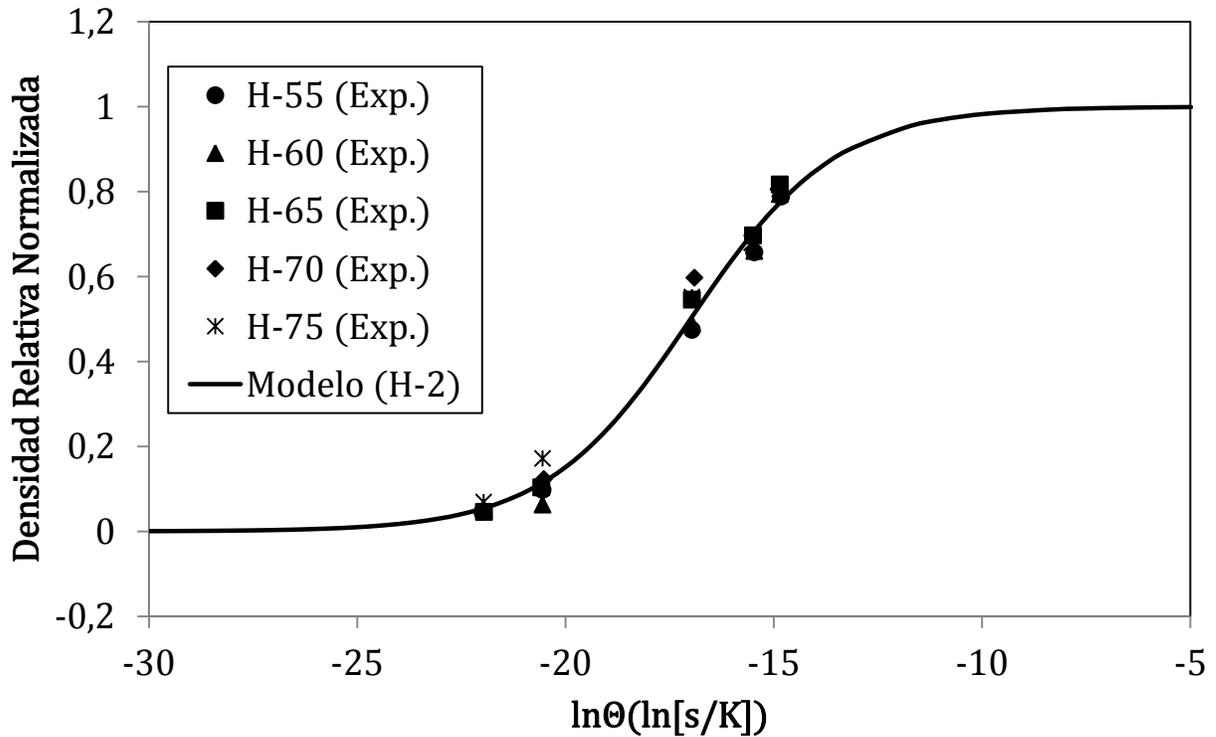


Figura 2.22: Curva maestra de sinterización normalizada de Molibdeno H-1 (Fabricante: HC Starck). [19]

2.7. MARCO TEÓRICO

2.7.1. DIFUSIÓN EN SÓLIDOS

La difusión puede ser definida como el mecanismo a través del cual se produce el transporte de masa por movimiento atómico. En 1855, Adolf Flick describió el flujo difusional de átomos en un sólido mediante la ecuación 2.5, conocida como la primera ley de Flick [20]:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad 2.5$$

donde J corresponde al flujo difusional, D el coeficiente de difusión y dC/dx el gradiente de concentración. A su vez, el coeficiente de difusión D está descrito por la ecuación 2.6,

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad 2.6$$

donde D_0 corresponde a una propiedad del material, Q es la energía de activación para el proceso (característica del material), R es la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

2.7.2. CRECIMIENTO DE CUELLO ENTRE PARTÍCULAS EN CONTACTO DURANTE SINTERIZACIÓN.

En la etapa inicial de sinterización, el aumento de densidad se relaciona con el crecimiento de los cuellos entre partículas aledañas de polvo. Este crecimiento está descrito por la ecuación 2.7 [21]:

$$\left(\frac{X}{a}\right)^m = \frac{H}{a^n} t \quad 2.7$$

donde X corresponde al tamaño del cuello, a es el radio de la partícula, t es el tiempo, m y n son exponentes numéricos que dependen del mecanismo de sinterización y H es una función que contiene los parámetros geométricos y característicos del material (Entre ellos, la difusividad) para el sistema de polvos estudiados.

2.7.3. EVOLUCIÓN DE LA DENSIDAD DURANTE EL PROCESO DE SINTERIZACIÓN.

En la etapa intermedia de sinterización, la densidad del sistema puede modelarse mediante la ecuación 2.8 [13]:

$$\rho = \rho_0 + K \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad 2.8$$

donde ρ_0 es la densidad al tiempo inicial t_0 , ρ corresponde a la densidad en el tiempo t y K es un parámetro dependiente de la temperatura.

Finalmente, a partir de las leyes de Fick, se puede obtener la relación 2.9 [20]:

$$x \approx \sqrt{Dt} \quad 2.9$$

Este valor de x corresponde a la distancia promedio que recorren los átomos mediante difusión en un tiempo t , y D es el coeficiente de difusión. [20]

2.7.1. ECUACIÓN DE CRECIMIENTO DE GRANO

El tamaño del grano durante el proceso de sinterización es descrito por la ecuación 2.10 [13]:

$$G^n = G_0^n + k_g t \quad 2.10$$

con G el tamaño de grano, n un coeficiente que depende del mecanismo de difusión, t el tiempo y k_g la constante de velocidad de crecimiento de grano, dada por la fórmula 2.11 [13]:

$$k_g = k_{g0} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad 2.11$$

en la cual k_{g0} es una constante, Q es la energía de activación para el crecimiento de grano y T la temperatura.

2.7.2. ECUACIÓN DE HALL – PETCH

El endurecimiento por límite de grano viene dado por la relación de Hall-Petch [22] [23], que relaciona el límite de fluencia del material con el tamaño medio del grano mediante la ecuación 2.12:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad 2.12$$

donde σ_y es el límite de fluencia del material, σ_0 es una constante del material relacionada con la tensión necesaria para iniciar el movimiento de las dislocaciones (o resistencia de la red cristalina al movimiento), k_y corresponde al coeficiente de endurecimiento (propiedad del material), y d es el diámetro medio del tamaño de grano.

3. METODOLOGÍA ESPECÍFICA

a) Para lograr el objetivo específico 1, se estudiará el efecto de la adición de C mediante líquido de molienda y la composición de los polvos molidos sobre densificación y microestructura sinterizada variando los siguientes parámetros:

- Temperatura de Sinterización (1400 – 2000 [°C])
- Tiempo de Sinterización (2 – 4 [h])

Mientras que se mantendrán fijo el siguiente parámetro:

- Presión de compactación (450 [MPa]).

Las respuestas que se evaluarán serán: la composición de los polvos por análisis químico y morfología por micrografía SEM y la microestructura sinterizada, mediante microscopía óptica y análisis EDS.

b) Para el objetivo específico 2, se procederá a medir a la densidad del material sinterizado y la microdureza Vickers.

Las respuestas que se evaluarán serán la densidad sinterizada y la microdureza Vickers.

c) Para el objetivo específico 3, se procederá a medir la densidad en verde y tras sinterizar, para determinar la densidad relativa normalizada y la energía de activación Q aparente del proceso.

d) Para el objetivo específico 4, se procederá estudiar el efecto de la temperatura de recocido en la microestructura y dureza de la aleación variando el siguiente parámetro:

- Temperatura de recocido (500 – 1100 [°C])

Mientras que se mantendrán fijos los siguientes parámetros:

- Temperatura de sinterización (1900 [°C])
- Tiempo de sinterización (4 [h])
- Atmósfera de recocido (Argón)

Las respuestas que se evaluarán serán la microestructura recocida del material, mediante microscopía óptica, y la dureza, mediante micro durómetro Vickers.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. OBTENCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Los polvos usados como materia prima para la conformación de la aleación fueron obtenidos a partir de distintas fuentes. La *Tabla 4.1* resume algunas de las características de estos materiales.

Tabla 4.1: Características generales de los polvos elementales usados para la formación de la aleación TZM.

<i>Elemento</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Tamaño Medio de Partícula [μm]</i>	<i>Masa Atómica [g/mol]</i>
Molibdeno	Molymet	17,20	95,96
Circonio	Sigma-Aldrich	149,00	91,22
Titanio	GoodFellow	60,00	47,87

Por otra parte, el Hexano usado para la molienda fue adquirido en Distribuidora Científica, y posee una densidad de $0,66 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

4.2. PREPARACIÓN Y MOLIENDA HÚMEDA.

Se realiza una exhaustiva limpieza tanto al interior del molino como de las bolas que se utilizan durante la molienda, con el fin de eliminar restos de óxidos e impurezas de moliendas anteriores.

Para ello se coloca al interior del contenedor la cantidad de bolas que se utilizará en la molienda, luego se vierte un litro de hexano 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 de Mo-Ti-Zr.

Luego se llena nuevamente el contenedor con las bolas de molienda (1 kilo) y se agregan los polvos para moler al interior del contenedor. Se agrega un litro de líquido de molienda (Hexano) al interior del contenedor.

Posteriormente, el contenedor se sella mediante pernos y se coloca en la posición correcta para moler.

Se abre la llave de paso del nitrógeno 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.

Al terminar el tiempo de molienda se corta el suministro de Nitrógeno, se retira la tapa y se vacía el contenido de este en un recipiente a través de un colador con tal de asegurar que las bolas de molienda se separen del polvo.

Los polvos recuperados son secados bajo una luz halógena, para ser posteriormente guardados en recipientes herméticos.

4.3. COMPACTACIÓN DE LOS POLVOS.

Los compactos se elaboraron vertiendo una cantidad cercana a 1,5 gr en una matriz de 9 [mm] de diámetro a una presión de 450[MPa].

Se preparó un total de 14 probetas para estudiar distintas condiciones de tiempo y temperatura de sinterización.

4.4. SINTERIZACIÓN.

La sinterización se llevó a cabo en un horno (MRF J4515) perteneciente al área de Investigación y Desarrollo de la empresa Molymet, bajo atmósfera de hidrógeno de alta pureza.

Se sinterizó bajo distintas condiciones de temperatura, entre 1400 a 2000 [°C], y tiempo (2 o 4 [h]). La *Tabla 4.2* detalla las condiciones usadas para la sinterización de las probetas de TZM.

Tabla 4.2: Condiciones de Sinterización para las probetas de TZM.

<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tiempo [h]</i>
2000	2
1900	2 – 4
1800	2
1700	2 – 4
1600	2
1400	2 – 4

Para todas las experiencias se utilizó una tasa de calentamiento de 5 [°C/min] y un flujo de gas (Hidrógeno puro) de 3 [lt/min].

4.5. RECOCIDO

Para realizar el tratamiento térmico de recocido, se elaboró una nueva muestra de probetas a partir de los mismos polvos usados para el estudio de la curva de sinterización. Las condiciones

de sinterización usadas para la formación de las probetas, fue la condición que entregó la mayor dureza y densidad, durante el estudio del efecto de la temperatura y tiempo de sinterización sobre la microestructura, densidad y propiedades mecánicas.

Los compactos se elaboraron vertiendo una cantidad cercana a 2,5 [gr] en una matriz de 12 [mm] de diámetro a una presión de 450[MPa].

Se preparó un total de 10 probetas para estudiar el efecto de las distintas condiciones de temperatura y atmósfera de recocido.

El recocido se realizó en un horno (MRF J4515) perteneciente al área de Investigación y Desarrollo de la empresa Molymet, bajo atmósfera inerte de argón de alta pureza.

El recocido se realizó bajo distintas condiciones de temperatura, entre 500 y 1100 [°C], la cual fue mantenida durante 1 hora. Posteriormente, se procedió a enfriar la muestra dentro del horno, para asegurar una baja tasa de enfriamiento. La tasa de calentamiento del horno fue de 15[°C/min]. La *Tabla 4.3* resume las condiciones usadas para la conformación de las probetas y el tratamiento realizado a cada una de ellas.

Tabla 4.3: Condiciones de sinterización y recocido usadas para la conformación de distintas muestras.

	SINTERIZACION		RECOCIDO	
	Tiempo [h]	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Temperatura [°C]
1	4	1900	0	0
2	4	1900	1	500
3	4	1900	1	700
4	4	1900	1	900
5	4	1900	1	1100

4.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.

4.6.1. COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA

Para el análisis de la composición final de la muestra se realizó análisis químico de combustión leco y absorción atómica a 35 [gr] de polvo, el cual fue extraído en forma posterior a la molienda de la mezcla. Para asegurar una muestra representativa, se extrajo muestras desde distintos sectores del recipiente en forma posterior al secado de estos bajo luz halógena.

4.6.2. OBTENCIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS MOLIDOS.

Para caracterizar la morfología y distribución de los granos en el polvo molido se realizó análisis SEM (Carl Zeiss EVO MA-10 con detector EDS Oxford INCA 250) a una muestra de polvo obtenido posterior a la sinterización. El análisis se llevó a cabo en las dependencias de la empresa MOLYMET.

4.6.3. DENSIDAD

La densidad de las muestras en verde obtuvo mediante el masado en una balanza electrónica y la medición de las dimensiones de las muestras, la cual se realiza mediante el uso de un micrómetro.

Tras sinterizar las probetas, se utilizó el método de Arquímedes para obtener la densidad de las muestras mediante el masado de las muestras sumergidas en agua. Este método consiste en sumergir la muestra en vaselina derretida, a 150 [°C], para luego sacarla y dejarla enfriar. Una vez enfriada, se procede a retirar el exceso de vaselina mediante papel absorbente. Luego, la muestra es sujeta mediante un hilo muy delgado, de tal forma que esta quede colgando de forma vertical. Se sumerge 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. Se debe procurar que la muestra esté totalmente sumergida y no toque el fondo ni los lados del recipiente.

Se anotó la medida correspondiente al peso de empuje. Para cada muestra, debe repetirse proceso completo 5 veces desde el inicio, con el fin de obtener un promedio representativo.

4.6.4. DENSIFICACIÓN

La 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. Lo anterior se calculó utilizando la ecuación 4.1,

$$\text{Densificación} = \frac{\rho_{final} - \rho_{verde}}{\rho_{teorica} - \rho_{verde}} \quad 4.1$$

Donde,

ρ_{final} = Densidad posterior al sinterizado.

ρ_{verde} = Densidad en verde (Post compactación).

$\rho_{teorica}$ = Máxima densidad teórica de la aleación.

4.6.5. POROSIDAD

La porosidad corresponde a una medida de la cantidad de espacios vacíos en un material, y se determinó como la diferencia porcentual entre la densidad final lograda y la densidad máxima teórica como se muestra en la ecuación 4.2,

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{final}}{\rho_{teorica}}\right) \cdot 100\% \quad 4.2$$

Donde,

ε = Porosidad porcentual.

Además, para observar la porosidad de las piezas, las muestras son cortadas de forma transversal y luego son montadas en baquelita, la cual es compactada hasta obtener una pieza sólida que contenga en su superficie la pieza sinterizada, como se observa en la **Figura 4.1**.

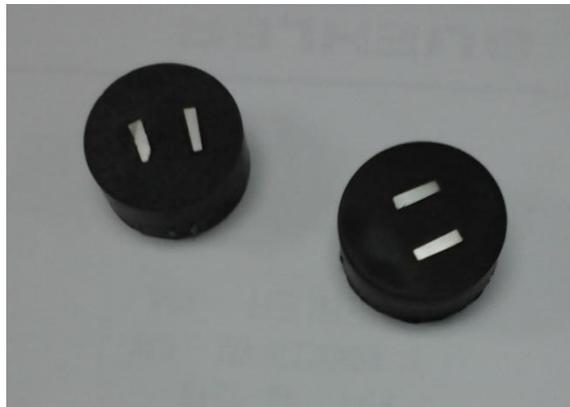


Figura 4.1: Probetas TZM montadas en Baquelita no conductora.

Luego de montar las probetas en baquelita, estas son lijadas y pulidas hasta obtener una superficie sin rayas. Para esto, se utilizan 8 lijas distintas en el siguiente orden: 220, 320, 400, 500, 600, 1000, 1200 y 1500; y 3 tamaños de polvos de alúmina: 1, 0.3 y 0.05 micrones.

Finalmente, la porosidad de la pieza puede ser observada y medida por medio del uso de microscopio óptico por el método de conteo de puntos a partir de mallas aleatorias generadas por el programa ImageJ. Para cada muestra, se realizó un total de 10 mediciones a distintas áreas de la probeta, con el fin de disminuir el error asociado a la medición.

4.6.6. OBTENCIÓN DE MICROESTRUCTURA PARA MUESTRAS SINTERIZADAS.

Para observar y caracterizar la microestructura del material sinterizado, se someterá a las probetas montadas en baquelita (y luego lijadas y pulidas) a un ataque químico, con el fin de atacar el Molibdeno que se encuentra en la pieza.

La disolución utilizada en el proceso de pulido químico, fue preparada de la siguiente manera:

1. Se agregaron 80 [ml] de agua destilada en un vaso precipitado de 250 [ml].
2. Se adicionaron 30 [ml] de ácido nítrico concentrado (HNO_3 65% P/p).
3. Finalmente, se agregaron 3 ml de ácido fluorhídrico concentrado (HF 40% P/p).

El tiempo de inmersión fue de entre 3 y 5 minutos. Una vez alcanzado el estado de ataque deseado, se procedió a limpiar la muestra con agua destilada y secar con algodón.

Posterior al secado, la microestructura fue observada mediante microscopía óptica.

El tamaño de grano de las muestras fue obtenido a partir del método de intercepción (Definido por la norma ASTM E112) usando las imágenes obtenidas por microscopía óptica y líneas aleatorias generadas por el programa de procesamiento de imágenes ImageJ. Para cada muestra, se analizaron 5 imágenes, dentro de las cuales se contó el promedio de granos para un total de 5 líneas (25 mediciones en total).

4.6.7. OBTENCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LAS FASES Y CONTAMINACIÓN EN LAS MUESTRAS.

Para estudiar en detalle el efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la microestructura, la composición de las fases en las distintas probetas, y observar la contaminación por Fe y Cr derivada del proceso de molienda, se realizó micrografía SEM (Carl Zeiss EVO MA-10 con detector EDS Oxford INCA 250) y análisis EDS a 7 muestras. La *Tabla 4.4* detalla las condiciones de sinterización usadas para el conformado de las 7 probetas estudiadas.

Tabla 4.4: Condiciones de Sinterización para probetas sometidas a SEM y EDS.

	Temperatura de Sinterización [°C]	Tiempo de sinterización [h]
1	1400	2
2	1400	4
3	1700	2
4	1700	4
5	1900	2
6	1900	4
7	2000	2

Los análisis fueron realizados en las dependencias del área de Investigación y Desarrollo de la empresa Molymer.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS TRAS LA MOLIENDA

5.1.1. ANÁLISIS SEM

Las *Figura 5.1* y *Figura 5.2* muestran imágenes SEM realizadas a los polvos tras la molienda de 10 horas, con distintos aumentos. Se observa la forma de hojuela de las partículas, y una leve tendencia a la aglomeración de partículas pequeñas en torno a las de mayor tamaño.

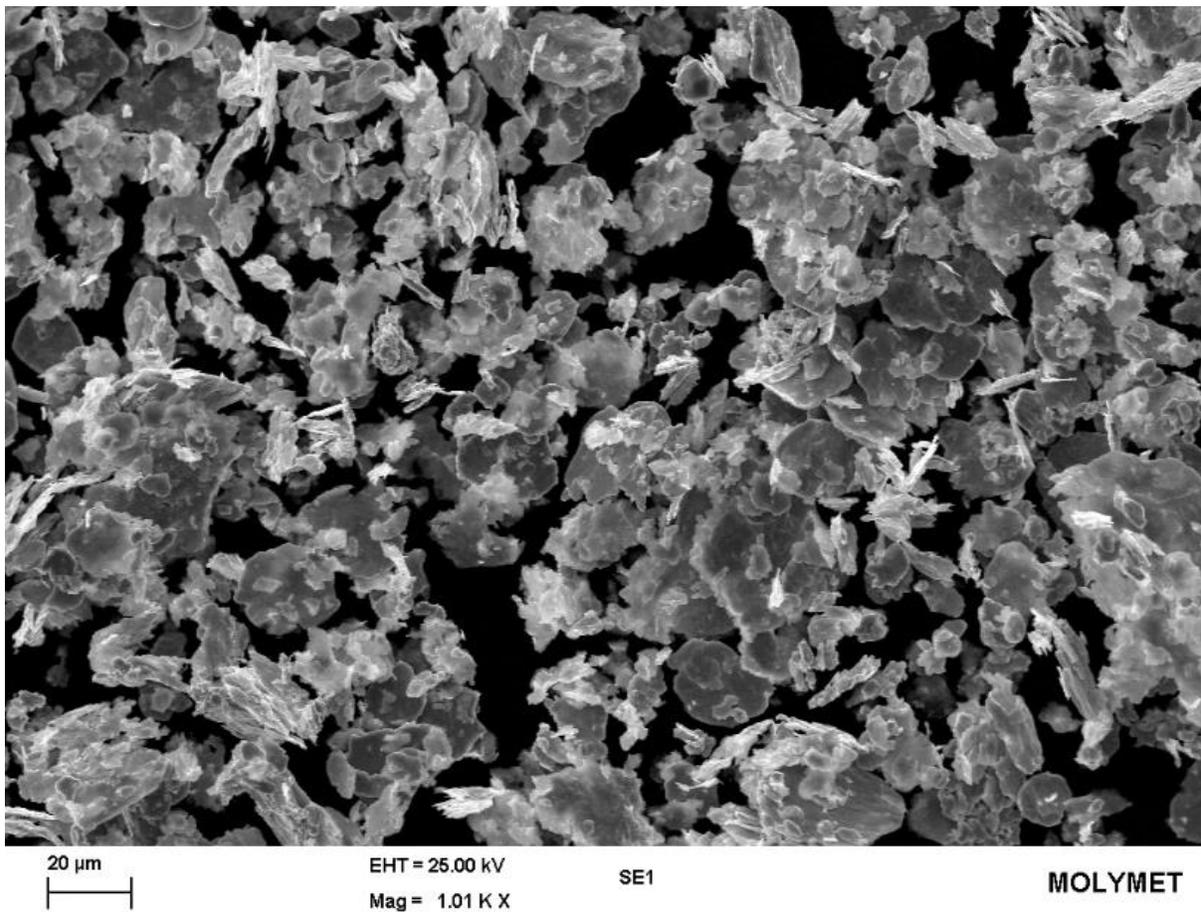


Figura 5.1: Imagen SEM de los polvos de TBM obtenidos tras una molienda de 10 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno. Mag = 1.01 K X. Detector Secundario.

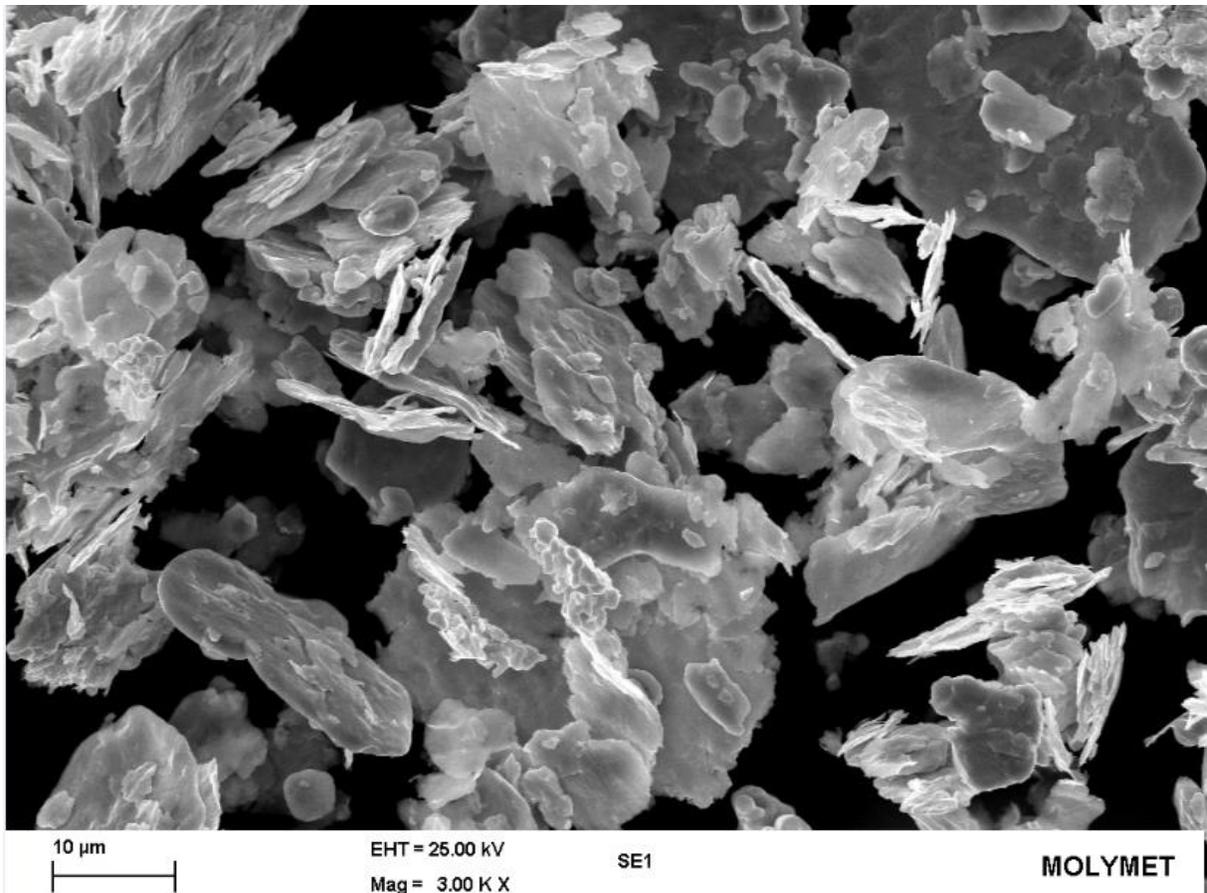


Figura 5.2: Imagen SEM de los polvos de TZM obtenidos tras una molienda de 10 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno. Mag = 3.00 K X. Detector Secundario.

5.1.1. CONTAMINACIÓN DEBIDO AL PROCESO DE MOLIENDA.

La *Tabla 5.1* muestra la composición de los polvos de TZM obtenidos tras el proceso de molienda, en función del porcentaje de cada compuesto respecto al total. Se aprecia que el contenido de carbono es de hasta 5 veces superior al esperado, mientras que el contenido de circonio es menor al requerido. Se observa también un alto porcentaje de contaminación de los polvos durante el proceso de molienda, siendo la contaminación con oxígeno la más importante (0,4378% wt).

Tabla 5.1: Análisis químico de polvos de TZM molidos por 10 [h] en medio líquido (hexano) y atmósfera de Nitrógeno.

Compuesto	Cantidad[%wt]
Molibdeno	97,11
titanio	0,77
Carbono	0,11
Hierro	0,10
Níquel	0,01
Cromo	0,01
Oxígeno	0,44
Circonio	0,07

5.2. DENSIDAD

La *Tabla 5.2* entrega los resultados obtenidos para la densidad de las muestras tras compactar a una presión de 450 [MPa] y sinterizar bajo diversas condiciones de tiempo y temperatura.

Tabla 5.2: Densidad de probetas en verde y sinterizadas bajo atmosfera de Hidrogeno puro, para distintas condiciones de tiempo y temperatura.

Muestra	Densidad en verde [kg/m³]	Densidad Relativa en verde[%]	Densidad Sinterizado [kg/m³]	Densidad Relativa Sinterizado [%]
1400[°C] - 2[h]	6124,1	60,3	7517,9	75,1
1400[°C] - 4[h]	6216,8	61,2	7632,5	74,0
1600[°C] - 2[h]	6052,1	59,6	8062,4	79,4
1600[°C] - 4[h]	5964,0	58,7	8092,3	80,6
1700[°C] - 2[h]	5803,9	57,1	8616,9	84,8
1700[°C] - 4[h]	6093,2	60,0	8545,3	84,1
1800[°C] - 2[h]	6134,4	60,4	8967,9	88,3
1900[°C] - 2[h]	6134,4	60,4	9190,7	90,5
1900[°C] - 4[h]	5883,9	57,9	9593,3	93,4
2000[°C] - 2[h]	6102,9	60,1	8603,3	84,7

Se observa que la densidad relativa en verde de los compuestos (Para igual presión de compactación de los polvos y composición de polvos) es similar, y se ubica en el rango de entre 57% a 60%.

Posterior a la sinterización, la densidad de los compuestos aumenta en todos los casos, pero se aprecia que el aumento en densidad es mayor a medida que la temperatura de sinterización aumenta, exceptuando la realizada a 1400[°C]. En el caso del tiempo de sinterización, con excepción de la realizada a 1400[°C], la densidad aumenta con el tiempo de sinterización.

La mejor condición de sinterización obtenida en términos de densidad, está dada para una temperatura de 1900[°C] y un tiempo de sinterización de 4 [h], condiciones bajo las cuales se alcanza una densidad de 9593,29779 kg/m³, lo cual equivale a una densidad relativa (sinterizado) de 94,4%.

5.3. DENSIFICACIÓN

La *Tabla 5.3* muestra la densificación de las muestras sinterizadas para distintas combinaciones de temperaturas y tiempos de sinterización.

Tabla 5.3: Densificación de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización.

Muestra	Densificación (%)
1400[°C] - 2[h]	34,54
1400[°C] - 4[h]	35,90
1600[°C] - 2[h]	49,67
1600[°C] - 4[h]	50,05
1700[°C] - 2[h]	64,58
1700[°C] - 4[h]	60,29
1800[°C] - 2[h]	70,39
1900[°C] - 2[h]	75,92
1900[°C] - 4[h]	86,75
2000[°C] - 2[h]	61,63

A partir de estos datos, se puede observar como el aumento de temperatura se traduce generalmente en un aumento de la densificación, mientras que el aumento en el tiempo de sinterización tiene un efecto similar, exceptuando el caso de la sinterización a 1700[°C], donde el valor de la densificación para 2 horas de sinterizado, es superior al de 4 horas de sinterizado.

5.4. DUREZA

La *Tabla 5.4* muestra los resultados obtenidos para la dureza de las muestras sinterizadas bajo distintas condiciones de temperatura y tiempo.

Tabla 5.4: Dureza Vickers de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrogeno puro, para distintas condiciones de tiempo y temperatura.

Muestra	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Dureza [HV]	Error [HV]
1	1400	2	90,72	±17,61
2	1400	4	102,43	±15,35
3	1600	2	135,43	±12,93
4	1600	2	145	±19,67
5	1700	2	175,36	±7,51
6	1700	4	168,56	±19,95
7	1800	2	189,24	±16,13
8	1900	2	220,88	±17,94
9	1900	4	250,85	±22,22
10	2000	2	217,07	±9,24

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la dureza aumenta con la temperatura de sinterización hasta los 1900[°C], para luego disminuir a los 2000[°C].

Las condiciones de sinterización que entregan la mayor dureza son una temperatura de 1900[°C] y un tiempo de sinterización de 4 [h].

5.5. CURVA MAESTRA DE SINTERIZACIÓN

5.5.1. TRABAJO DE SINTERIZACIÓN

La *Tabla 5.5*, presenta los valores obtenidos para el trabajo de sinterización, y el logaritmo natural de este.

Tabla 5.5: Trabajo de Sinterización obtenido para las muestras sinterizadas en atmósfera de hidrogeno bajo distintas condiciones de tiempo y temperatura.

<i>Temperatura de Sinterización [°C]</i>	<i>Tiempo de Sinterización [h]</i>	<i>Trabajo de Sinterización (Θ)</i>	<i>Ln Θ</i>
1400	2	5,68 E-12	-25,89
1400	4	8,65 E-12	-25,47
1600	2	4,74 E-11	-23,77
1700	2	1,17 E-10	-22,87
1700	4	1,68 E-10	-22,51
1800	2	2,63 E-10	-22,06
1900	2	5,52 E-10	-21,32
1900	4	7,69 E-10	-20,99
2000	2	1,08 E-09	-20,64

Como es de esperar, el trabajo de sinterización aumenta a medida que el tiempo y la temperatura usados durante el proceso son mayores.

5.5.2. DENSIDAD RELATIVA NORMALIZADA (P_N)

La Tabla 5.6 presenta los valores obtenidos para la densidad relativa normalizada, calculada a partir de la Ec.3.

Tabla 5.6: Densidad relativa normalizada obtenida para las muestras sinterizadas en atmósfera de hidrogeno bajo distintas condiciones de tiempo y temperatura.

<i>Temperatura de Sinterización [°C]</i>	<i>Tiempo de Sinterización [h]</i>	<i>Densidad Relativa Normalizada (ρ_n) [kg/m³]</i>
1400	2	0,34
1400	4	0,38
1600	2	0,53
1700	2	0,61
1700	4	0,64
1800	2	0,68
1900	2	0,74
1900	4	0,76
2000	2	0,78

Los valores de los coeficientes b y c pueden ser calculados por el método de Newton-Raphson, minimizando la norma dada por la ecuación 5.1.

$$e = \left(\sum_{L=1}^n \frac{(\rho_e - 1)^2}{N} \right)^{1/2} \quad 5.1$$

Los valores finales obtenidos para los coeficientes b y c, especificados en la *Tabla 5.7*.

Tabla 5.7: Valores de b y c para las muestras compactadas de 450 [MPa] y sinterizados bajo distintas condiciones de tiempo y temperatura. Cálculo según el método de Newton - Rhapson.

Coficiente	Valor
b	-24,1
c	2,699

5.5.3. GRÁFICO

La *Figura 5.3* presenta la curva maestra de sinterización obtenida para los polvos de TZM obtenidos por aleado mecánico con adición de carbono a través del líquido de molienda, y compactados a 450 [MPa].

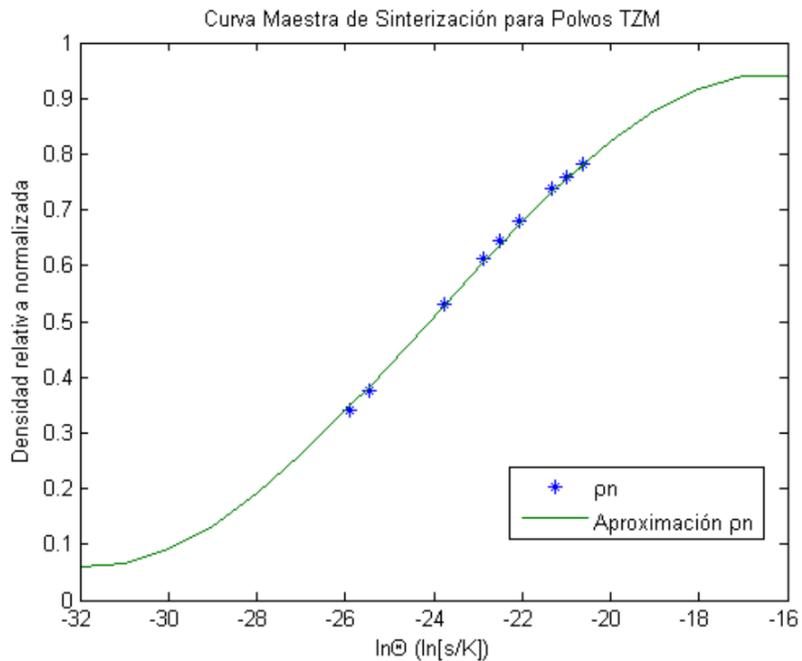


Figura 5.3: Curva Maestra de Sinterización para Polvos TZM.

En la figura, la línea verde corresponde a la aproximación realizada a la curva a partir de la ecuación 5.2.

$$\rho_n = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\ln\theta + 24,1}{2,699}\right)} \quad 5.2$$

5.6. POROSIDAD

5.6.1. POROSIDAD TEÓRICA

La *Tabla 5.8* entrega los valores de la porosidad teórica del material, calculada a partir de la densidad teórica y la densidad final del material (densidad sinterizada).

Tabla 5.8: Porosidad teórica de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización.

<i>Muestra</i>	<i>Porosidad [%]</i>
1400[°C] - 2[h]	26,00
1400[°C] - 4[h]	24,87
1600[°C] - 2[h]	20,64
1600[°C] - 2[h]	20,35
1700[°C] - 2[h]	15,18
1700[°C] - 4[h]	15,89
1800[°C] - 2[h]	11,73
1900[°C] - 2[h]	9,54
1900[°C] - 4[h]	5,57
2000[°C] - 2[h]	15,32

A partir de los resultados, se ve una tendencia a la disminución de la porosidad en la muestra a en función del aumento de la temperatura de sinterización de esta, exceptuando la muestra sinterizada a 2000[°C]. También, se ve el efecto del tiempo de sinterización en la porosidad de la muestra, la cual parece disminuir con el aumento del tiempo, con excepción de las muestras sinterizadas a 1700[°C], donde se observa un ligero incremento en la porosidad (0,71%) en función del tiempo.

5.6.2. POROSIDAD OBSERVADA POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Las *Tabla 5.9* presenta los valores obtenidos para la porosidad porcentual de los especímenes a partir de mediciones realizadas a micrografías de las muestras,

Con el fin de asegurar que los resultados tuviesen el menor error posible, se analizó un total de 10 micrografías por cada muestra, considerando un aumento de 200X.

Se observa que en general los valores obtenidos difieren mucho de los valores de la porosidad teórica de la muestra, acentuándose esta diferencia para las temperaturas más bajas de sinterización. En estos casos, el valor de la porosidad de la muestra es de hasta 5% menos que la esperada.

Tabla 5.9: Porosidad de probetas sinterizadas bajo atmosfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización.

<i>Muestra</i>	<i>Porosidad [%]</i>	<i>Error [%]</i>
1400[°C] - 2[h]	21,70	±2
1400[°C] - 4[h]	19,50	±2,49
1600[°C] - 2[h]	19,80	±2,86
1600[°C] - 2[h]	17,50	±1,87
1700[°C] - 2[h]	16,32	±1,62
1700[°C] - 4[h]	11,74	±2,23
1800[°C] - 2[h]	11,96	±1,77
1900[°C] - 2[h]	10,05	±1,48
1900[°C] - 4[h]	5,62	±1,04
2000[°C] - 2[h]	9,01	±1,72

5.7. MICROSCOPIA ÓPTICA

5.7.1. MICROESTRUCTURA DE MUESTRAS SINTERIZADAS

Las Figuras [5.4 – 5.9] enseñan la microestructura de las muestras sinterizadas a distintas temperaturas tomadas por microscopía óptica.

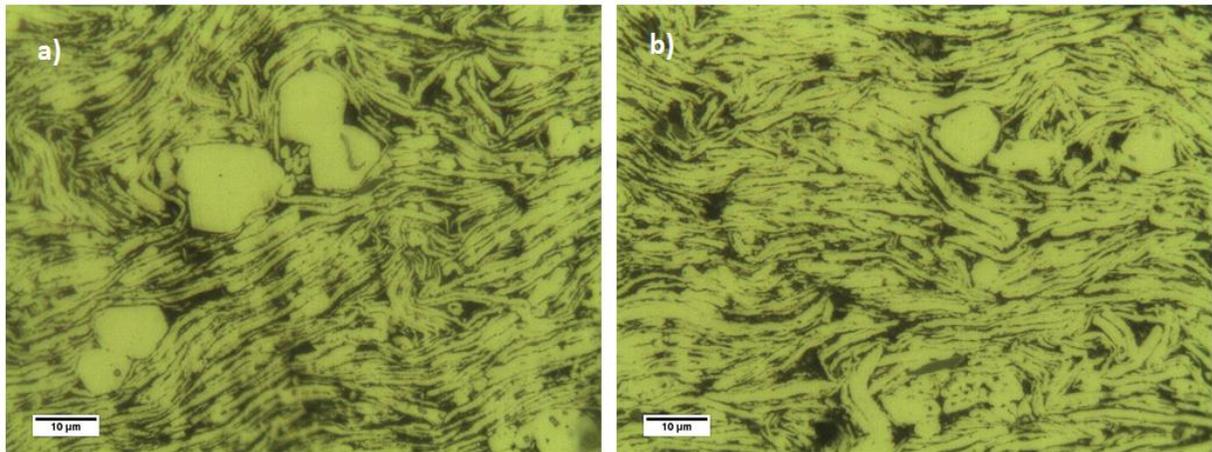


Figura 5.4: Microestructura de muestras TZM sinterizadas (Aumento: 800X). a) 1400°C - 2h.
b) 1400°C - 4h.

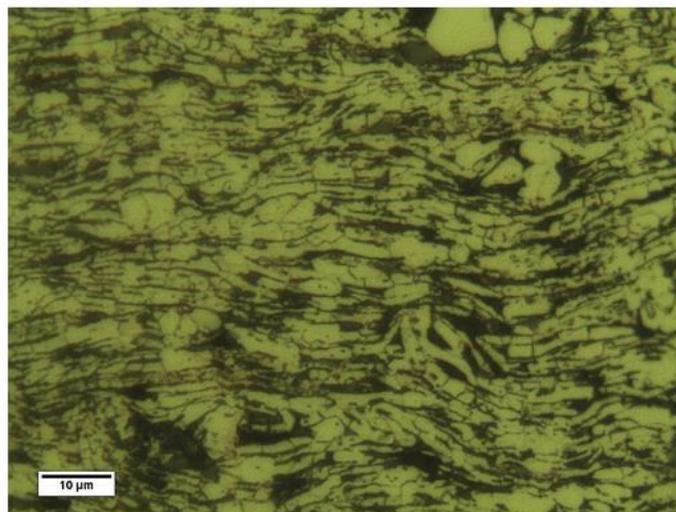


Figura 5.5: Microestructura de muestra TZM sinterizada a 1600°C - 2h (Aumento: 800X).

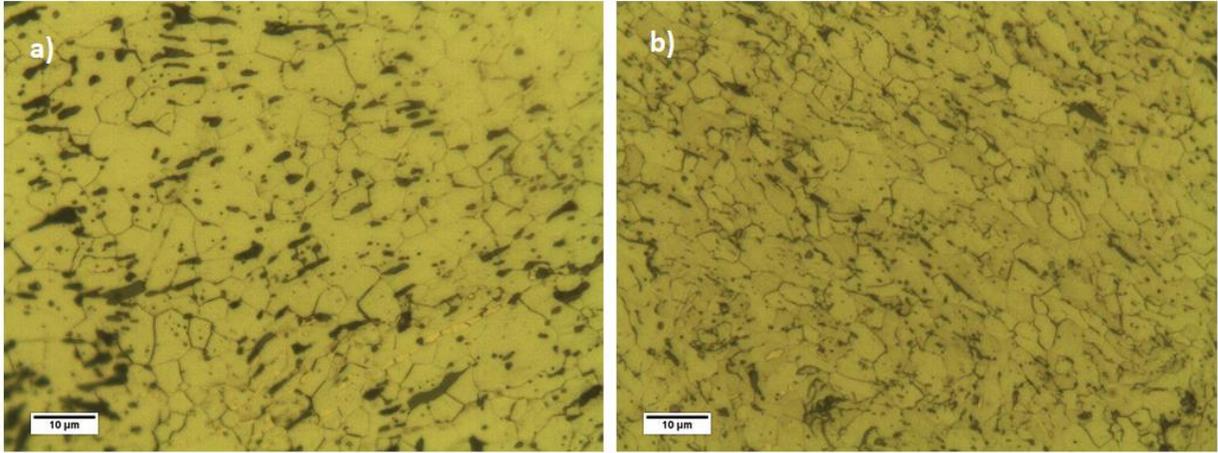


Figura 5.6: Microestructura de muestras TZM sinterizadas (Aumento: 800X). a) 1700°C - 2h. b) 1700°C - 4h.

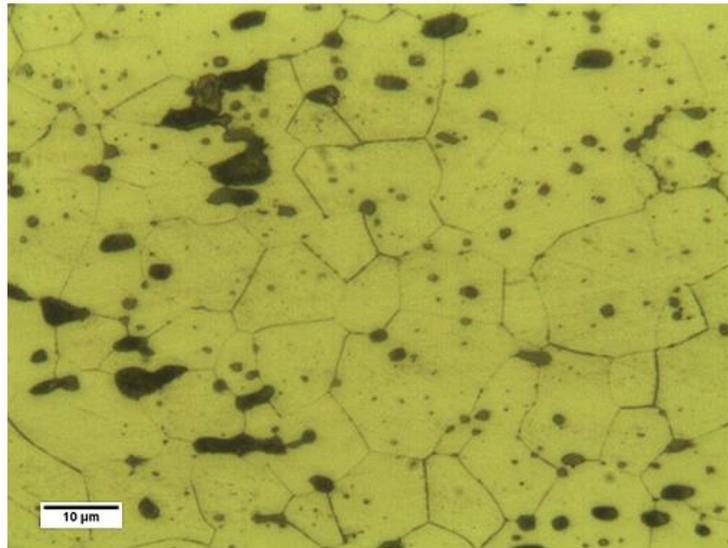


Figura 5.7: Microestructura de muestra TZM sinterizada a 1800°C - 2h (Aumento: 800X).

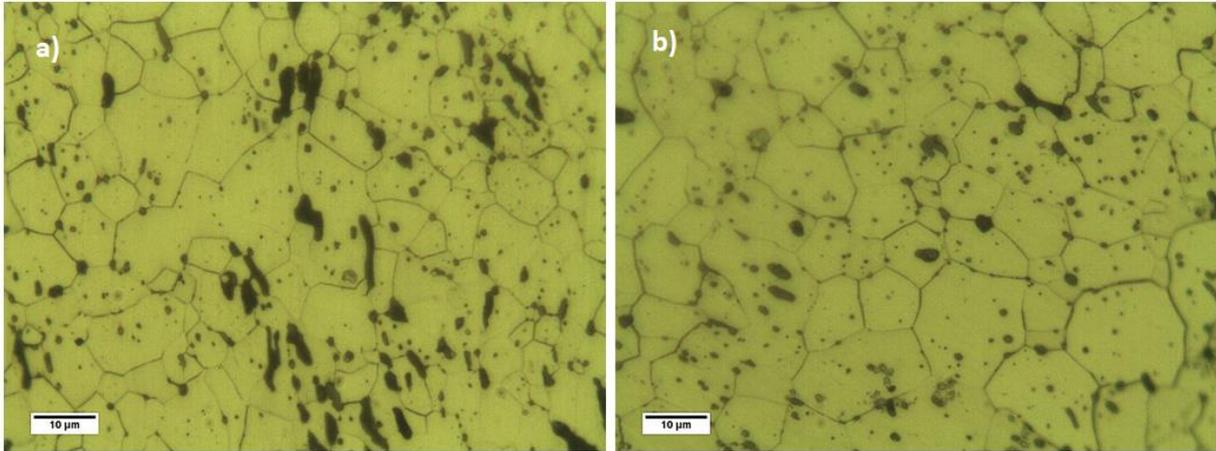


Figura 5.8: Microestructura de muestras TZM sinterizadas (Aumento: 800X). a) 1900°C - 2h. b) 1900°C - 4h.

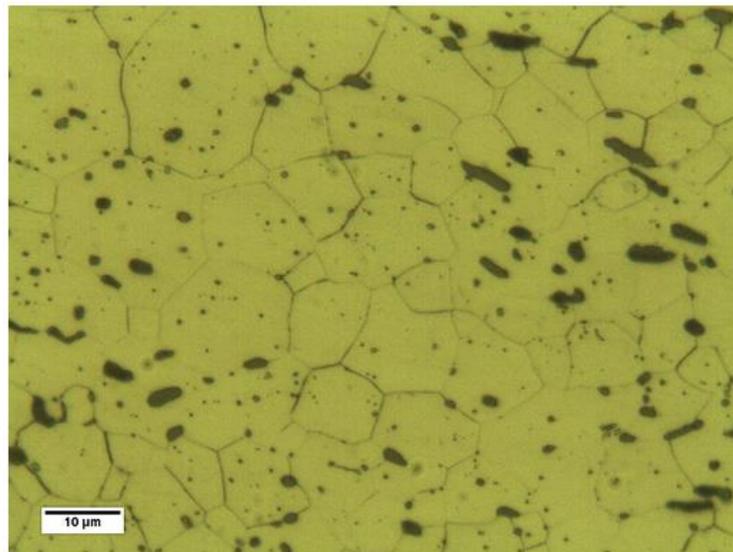


Figura 5.9: Microestructura de muestra TZM sinterizada a 2000°C - 2h (Aumento: 800X).

De las figuras anteriores se observa que:

A 1400°C, la microestructura de las muestras está compuesta por granos alargados y delgados, con alta porosidad. Puede observar crecimientos de grano anormal en distintos puntos dentro de la matriz de Mo. Existe poca diferencia entre la microestructura en función del tiempo de sinterización de las probetas para esta temperatura.

A 1600°C se observa una transición entre la estructura de granos alargados hacia una estructura de granos de forma irregular. Se pueden apreciar en la micrografía la aparición de granos de

pequeño tamaño como también los sectores puntuales con crecimiento anormal de grano. El tamaño aproximado de los granos es de 3,1 μm .

La estructura a 1700°C se caracteriza por granos de pequeño tamaño y de forma irregular. Se observa en la imagen alta presencia de poros tanto en los bordes de grano como dentro de estos. Al comparar las micrografías en función del tiempo de sinterización, podemos observar que el tamaño de grano en la muestra sinterizada por 2 horas (3,99 μm) es ligeramente superior al de la muestra sinterizada por 4 horas (3,47 μm).

A 1800°C, se puede observar una microestructura de granos de forma irregular, con un crecimiento de grano sustancial respecto al tamaño de las muestras sinterizadas a menores temperaturas. También, se observa una disminución de la porosidad observable por micrografía, y una alta dispersión de partículas tanto al interior de los granos, como en los bordes de grano.

Las micrografías tomadas para las muestras sinterizadas a 1900°C muestran una estructura y tamaño de grano similar al obtenido a 1800°C. Para el caso de la sinterización por 4 horas, se observa un aumento en la cantidad de finas partículas dispersas tanto al interior del grano, como en los bordes de estos. También, se observa una clara disminución en la cantidad de poros observables.

Finalmente, la muestra sinterizada a 2000°C presenta una microestructura de granos irregulares con un tamaño superior al de las muestras sinterizadas a menores temperaturas. Se observa porosidad localizada principalmente en los bordes de grano, con un porcentaje menor de poros ubicados al interior de este. También se puede observar partículas dispersas tanto en la matriz como en los bordes de grano.

5.7.2. TAMAÑO DE GRANO MEDIO OBSERVADO POR MICROSCOPIA ÓPTICA

La *Tabla 5.10* presenta los resultados obtenidos para el tamaño de grano medio de las muestras, sinterizadas bajo distintas condiciones tiempo y temperatura, obtenido a partir de distintas micrografías de cada uno de los especímenes.

Se puede observar un claro aumento en el tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización. Contrario a esto, al analizar el efecto del tiempo de sinterización en el tamaño de grano se ve como la diferencia de 2 horas en el tiempo tiene poco efecto en el tamaño de grano de la muestra.

Tabla 5.10: Tamaño de grano medio de las muestras sinterizadas bajo atmósfera de Hidrógeno para distintos tiempos y temperaturas de sinterización, obtenido a partir de imágenes de microscopía óptica.

<i>Muestra</i>	<i>Tamaño de grano medio [μm]</i>	<i>Error [μm]</i>
1400[°C] - 2[h]	2,5	±0,3
1400[°C] - 4[h]	2,9	±0,2
1600[°C] - 2[h]	3,1	±0,2
1600[°C] - 2[h]	3,2	±0,2
1700[°C] - 2[h]	3,9	±0,3
1700[°C] - 4[h]	3,5	±0,2
1800[°C] - 2[h]	4,7	±0,2
1900[°C] - 2[h]	5,9	±0,3
1900[°C] - 4[h]	7,0	±0,4
2000[°C] - 2[h]	7,9	±0,6

5.8. ANÁLISIS SEM DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas por microscopía SEM para un total de 7 de las distintas muestras sinterizadas. Las imágenes fueron obtenidas mediante el uso de dos detectores: secundario (SE) y de retrodispersados (BSD).

5.8.1. MUESTRA 1400[°C] – 2[h]

La *Figura 5.10* muestra una imagen SEM tomada con distintos detectores a la muestra sinterizada a 1400[°C] por 2[h].

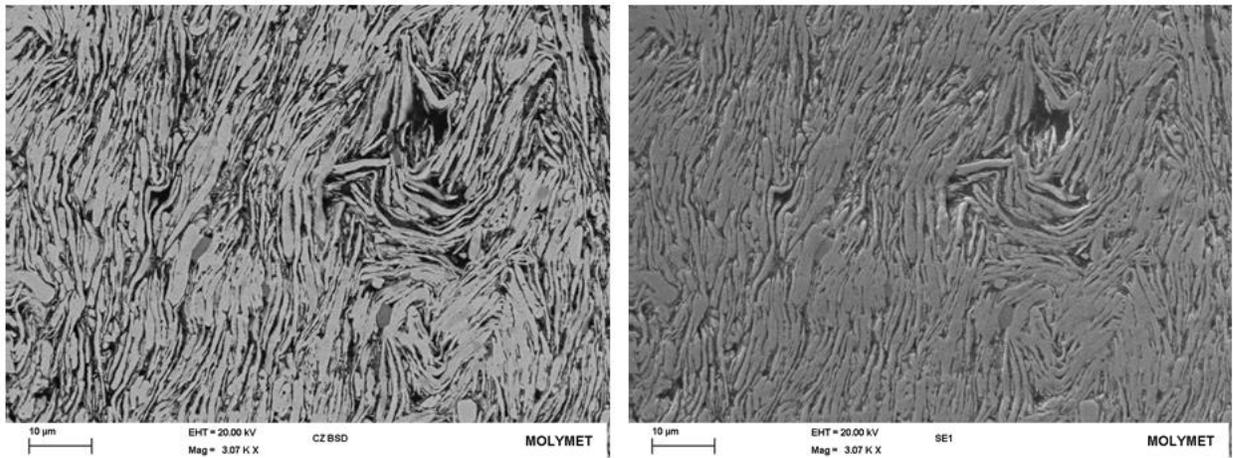


Figura 5.10: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1400[°C] por 2[h], aumento 3,07KX. a) BSD. b) SE.

Podemos observar con mayor nitidez en la imagen SEM la microestructura de granos alargados y planos que caracteriza al material bajo estas condiciones. También, al observar las micrografías tomadas con el detector retro dispersado, podemos observar granos de distinta composición (gris claro y gris oscuro).

La *Figura 5.11* muestra un acercamiento realizado a un poro de gran tamaño (10 µm aprox) dentro de la muestra.

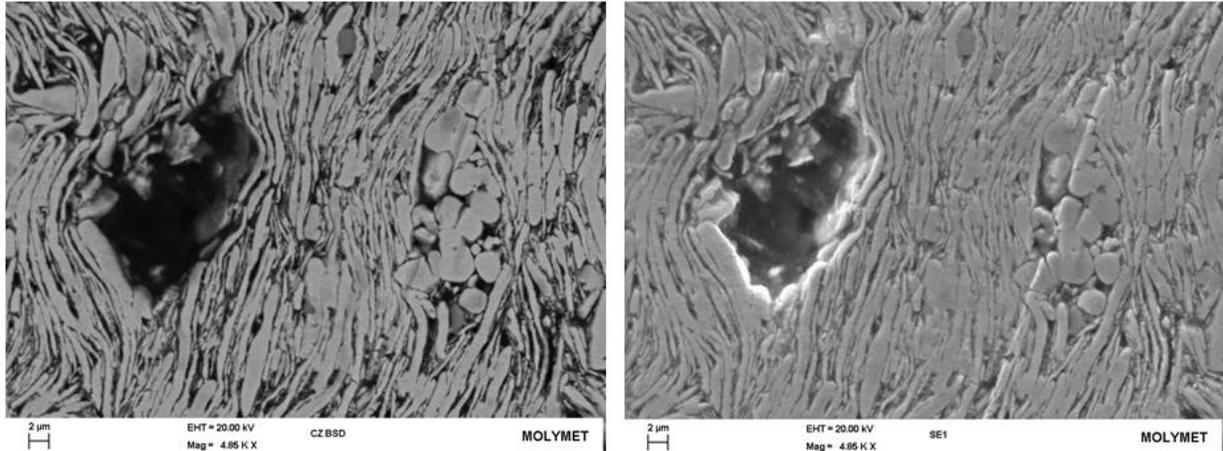


Figura 5.11: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1400[°C] por 2[h], aumento 4,85KX. a) BSD. b) SE.

5.8.2. MUESTRA 1400[°C] – 4[H]

La *Figura 5.12* corresponde a una imagen SEM tomada para la muestra sinterizada a 1400[°C] por 2[h], mediante el uso de distintos detectores. La *Figura 5.13* corresponde al detalle de la microestructura del material (tomado con un aumento superior).

En ambas imágenes se observan zonas borrosas (burbujas) los cuales son rastros del proceso del ataque químico realizado a la muestra. También se observa una gran cantidad de poros alargados y de gran tamaño, ubicados a lo largo de la matriz. Finalmente, las imágenes permiten comprobar que a esta temperatura de sinterización, no se observa presencia de partículas dentro de la matriz.

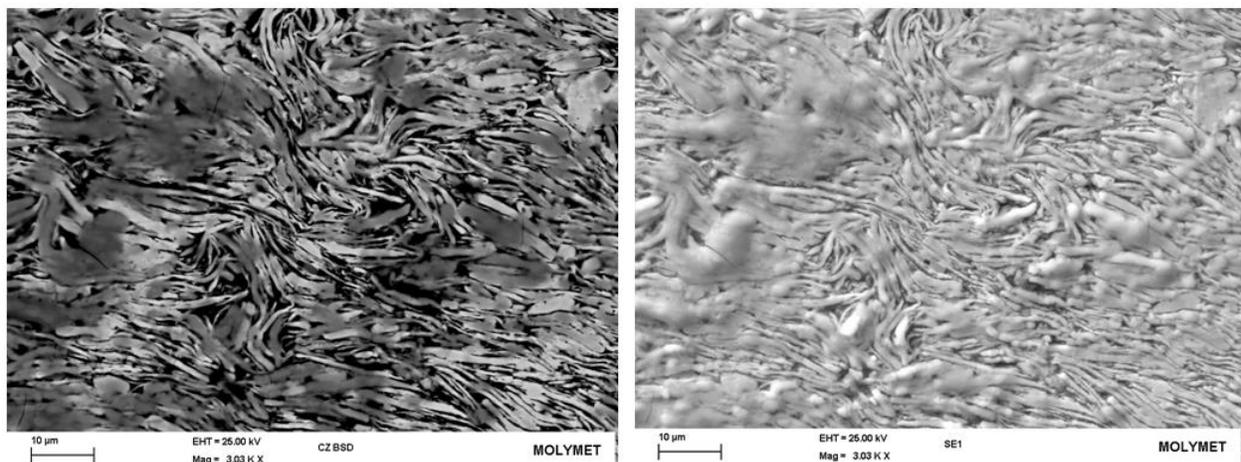


Figura 5.12: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1400[°C] por 4[h], aumento 3,03 KX. a) BSD. b) SE.

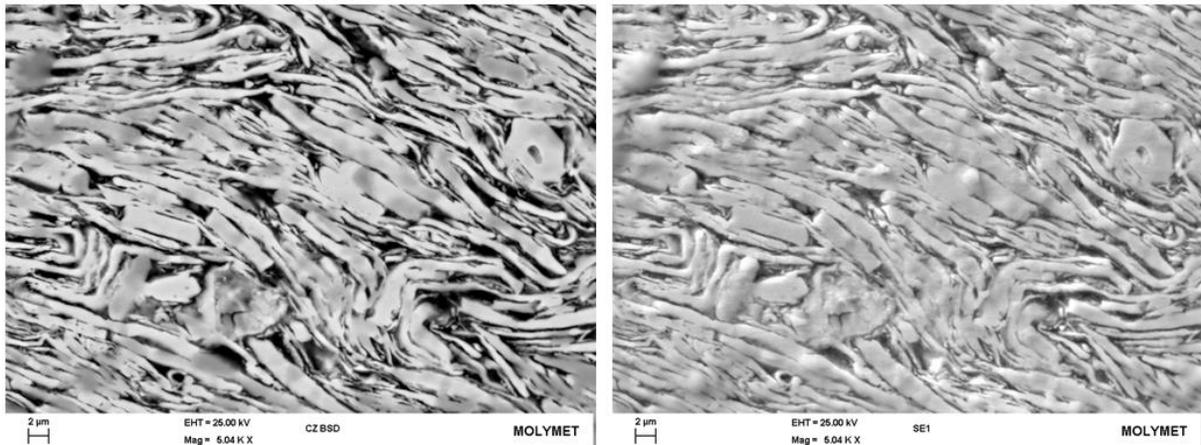


Figura 5.13: Imagen SEM de muestra sinterizada a $1400[^\circ\text{C}]$ por $4[\text{h}]$, aumento $5,04 \text{ KX}$.

a) BSD. b) SE.

5.8.3. MUESTRA $1700[^\circ\text{C}] - 2[\text{H}]$

La Figura 5.14 y la Figura 5.15 corresponden a imágenes SEM tomadas para la muestra sinterizada a $1700[^\circ\text{C}]$ por $2[\text{h}]$, mediante el uso de distintos detectores.

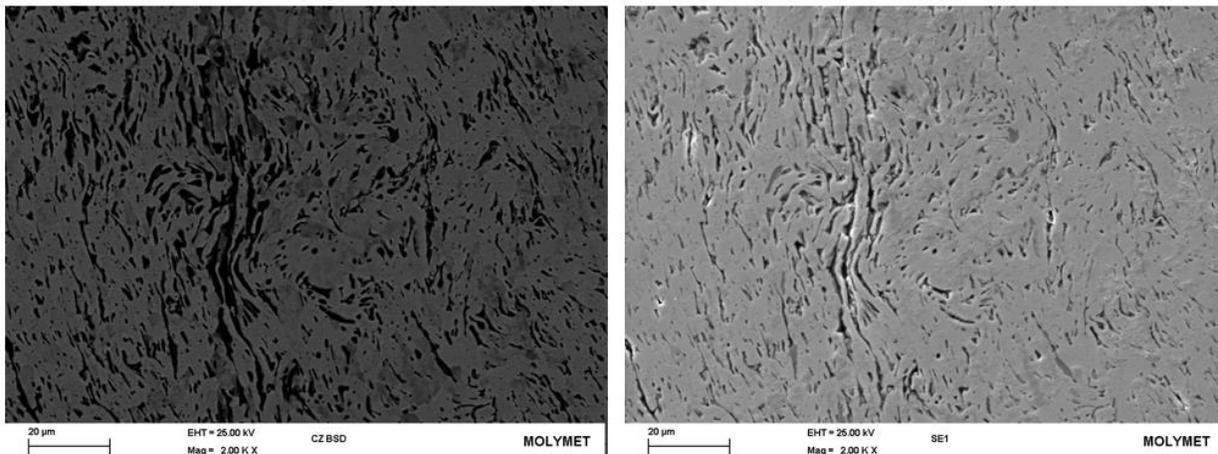


Figura 5.14: Imagen SEM de muestra sinterizada a $1700[^\circ\text{C}]$ por $2[\text{h}]$, aumento $2,00 \text{ KX}$. a) BSD. b) SE.

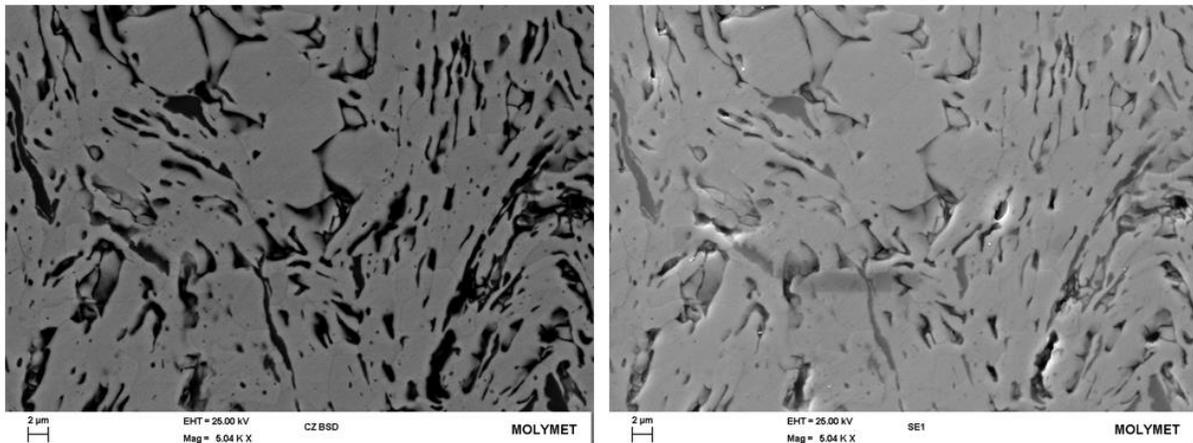


Figura 5.15: Imagen SEM de muestra sinterizada a $1700[^\circ\text{C}]$ por $2[\text{h}]$, aumento $5,04 \text{ KX}$. a) BSD. b) SE.

Se puede observar en las imágenes la alta porosidad dentro de la muestra, caracterizada por poros alargados, de gran tamaño y forma irregular. También se observa, en las imágenes tomadas con el detector secundario, la presencia de elementos a lo largo de los bordes de grano y poros.

5.8.4. MUESTRA $1700[^\circ\text{C}] - 4[\text{H}]$

La Figura 5.16 muestra una imagen general de la microestructura de la muestra sinterizada a $1700[^\circ\text{C}]$ por $2[\text{h}]$. Se observa una microestructura de granos pequeños y de forma irregular, y una gran cantidad de poros de gran tamaño dispersos a lo largo de la matriz.

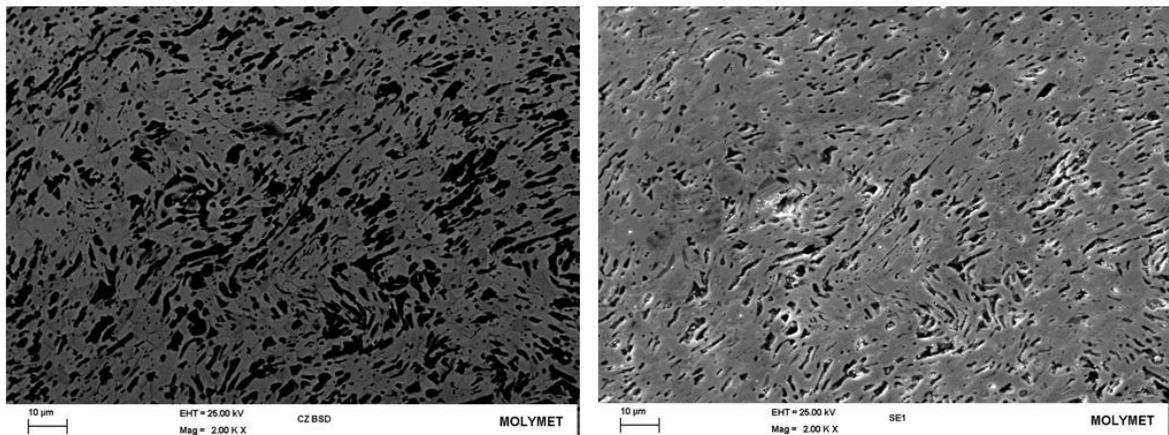


Figura 5.16: Imagen SEM de muestra sinterizada a $1700[^\circ\text{C}]$ por $4[\text{h}]$, aumento $2,00 \text{ KX}$. a) BSD. b) SE.

La *Figura 5.17* corresponde al detalle de la microestructura de la muestra, y permite observar la presencia de finas partículas o precipitados ubicados en los bordes de grano.

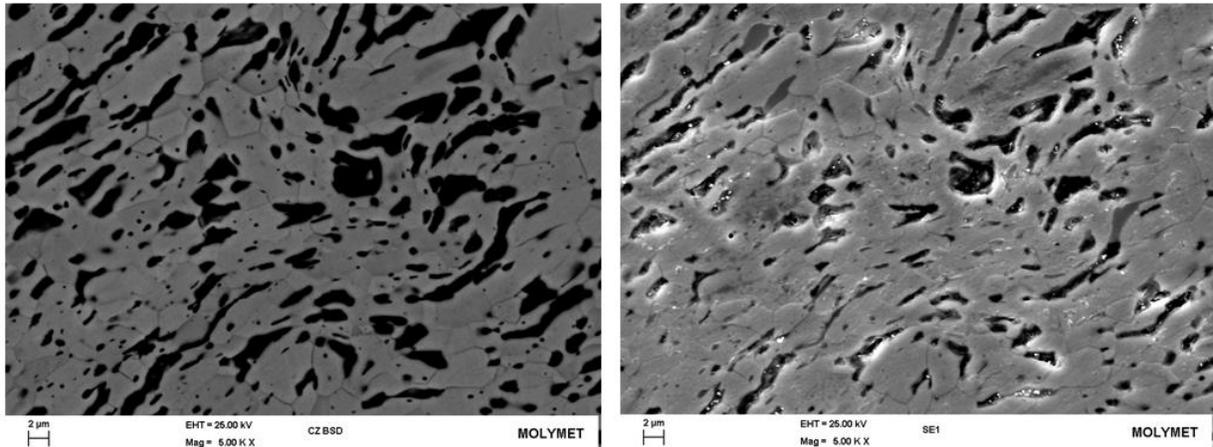


Figura 5.17: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1700[°C] por 4[h], aumento 5,00 KX.

a) BSD. b) SE.

5.8.5. MUESTRA 1900[°C] – 2[H]

La *Figura 5.18*, corresponde a una muestra de la microestructura de la muestra sinterizada a 1900[°C] por 2[h]. Puede observarse claramente la microestructura de granos de forma irregular, una porosidad distribuida a lo largo de la matriz (poros con formas alargadas y/o circulares) y partículas dispersas tanto en el borde de grano, como al interior de este.

La *Figura 5.19* presenta un acercamiento realizado a la muestra donde podemos apreciar como varios de los poros han alcanzado forma circular y se ubican tanto en los bordes como al interior de algunos granos.

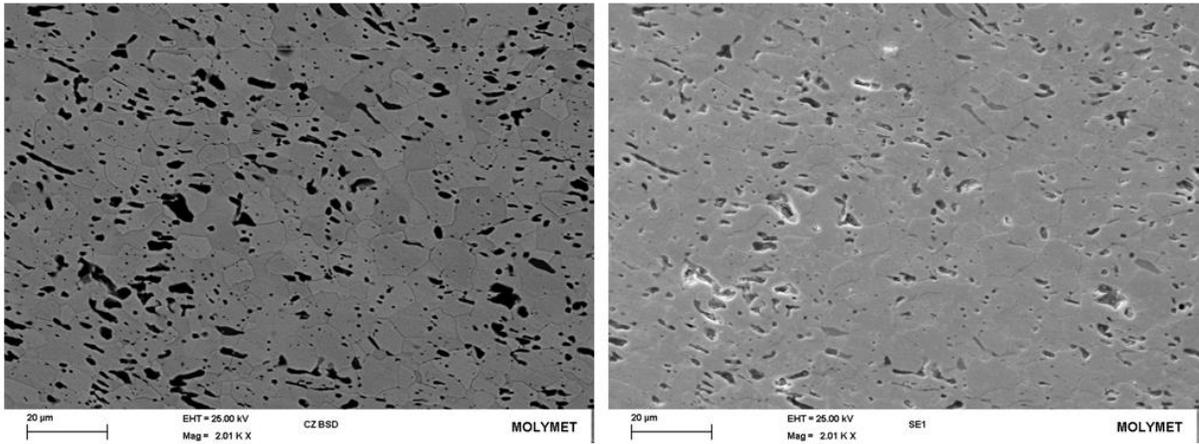


Figura 5.18: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 2[h], aumento 2,01 KX. a) BSD. b) SE.

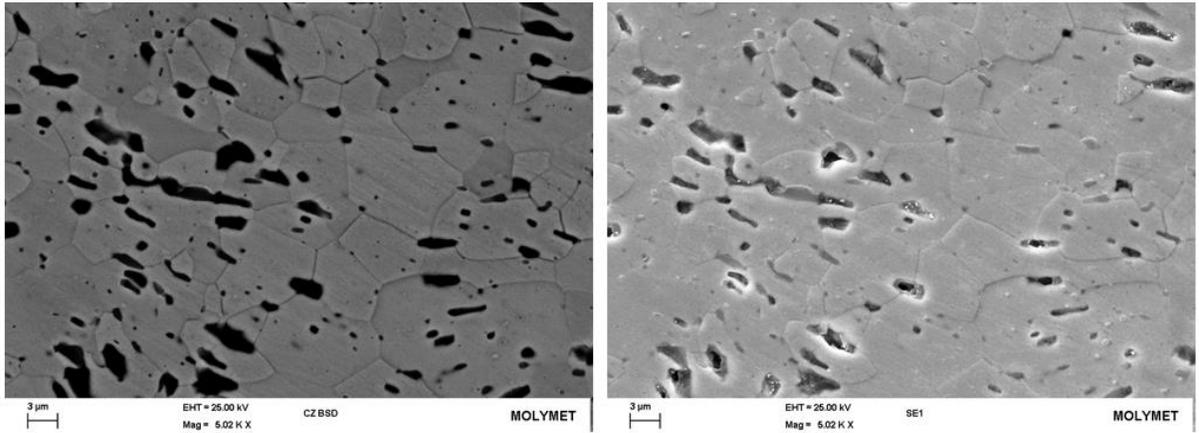


Figura 5.19: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 2[h], aumento 5,02 KX. a) BSD. b) SE.

5.8.6. MUESTRA 1900[°C] – 2[H]

La Figura 5.20 y la Figura 5.21 corresponden a micrografías tomadas a la muestra sinterizada a 1900 por 4[h], para distintos aumentos.

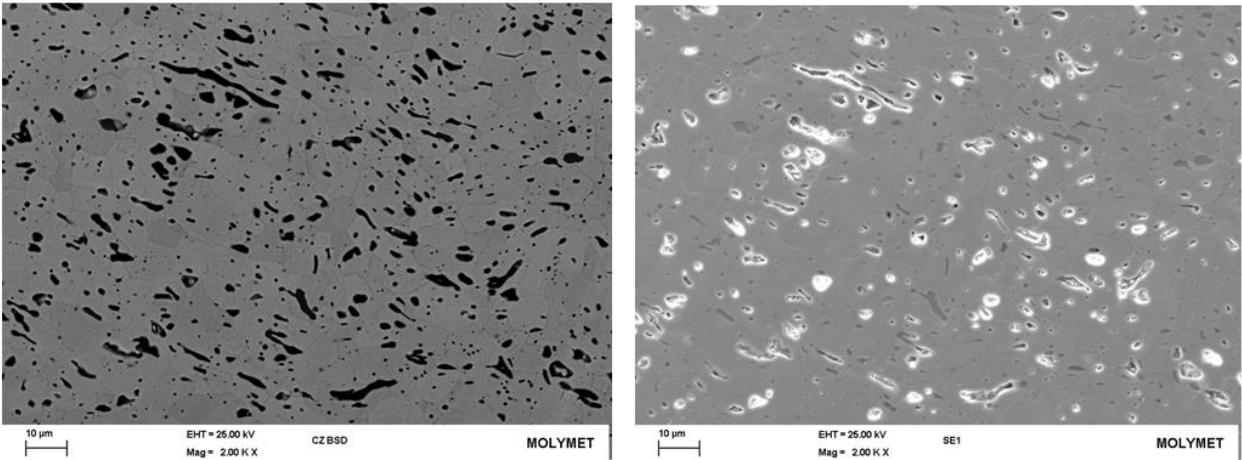


Figura 5.20: Imagen SEM de muestra sinterizada a $1900[^\circ\text{C}]$ por $4[h]$, aumento $2,00\text{ KX}$. a) BSD. b) SE.

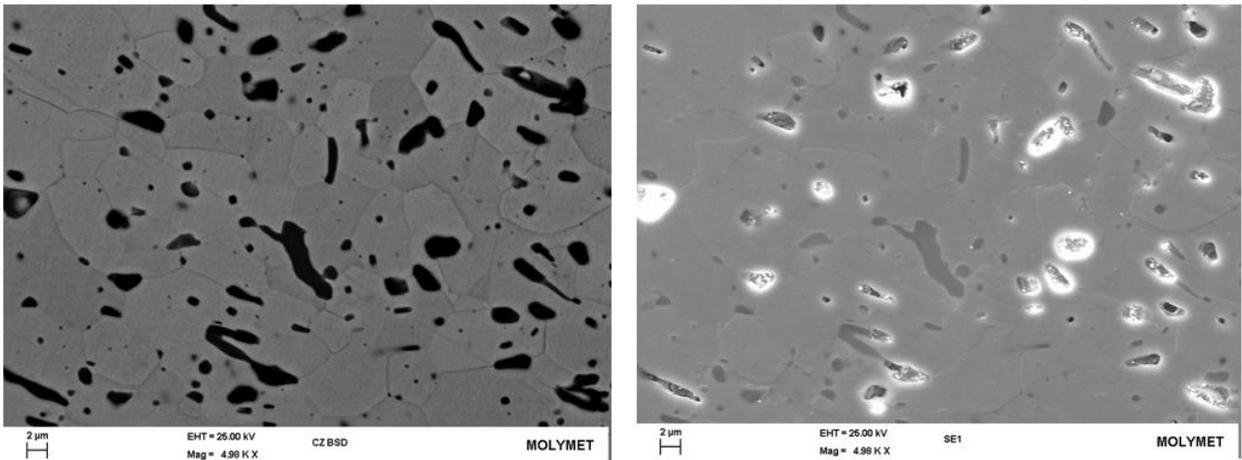


Figura 5.21: Imagen SEM de muestra sinterizada a $1900[^\circ\text{C}]$ por $4[h]$, aumento $4,98\text{ KX}$. a) BSD. b) SE.

Podemos observar en las figuras anteriores como aún existen algunos poros de gran tamaño ubicados dentro de la matriz

5.8.7. MUESTRA 2000[°C] - 2[h]

La *Figura 5.22* muestra una imagen general de la microestructura de la muestra sinterizada a 2000[°C] por 2[h]. Se observa una microestructura de granos de gran tamaño (7,95 μm) en comparación a las muestras sinterizadas a más bajas temperaturas, y poros pequeños y esféricos repartidos a lo largo de la matriz de molibdeno.

La *Figura 5.23* muestra una imagen ampliada de la muestra sinterizada que permite observar en detalle la forma y características de la porosidad presente en la muestra.

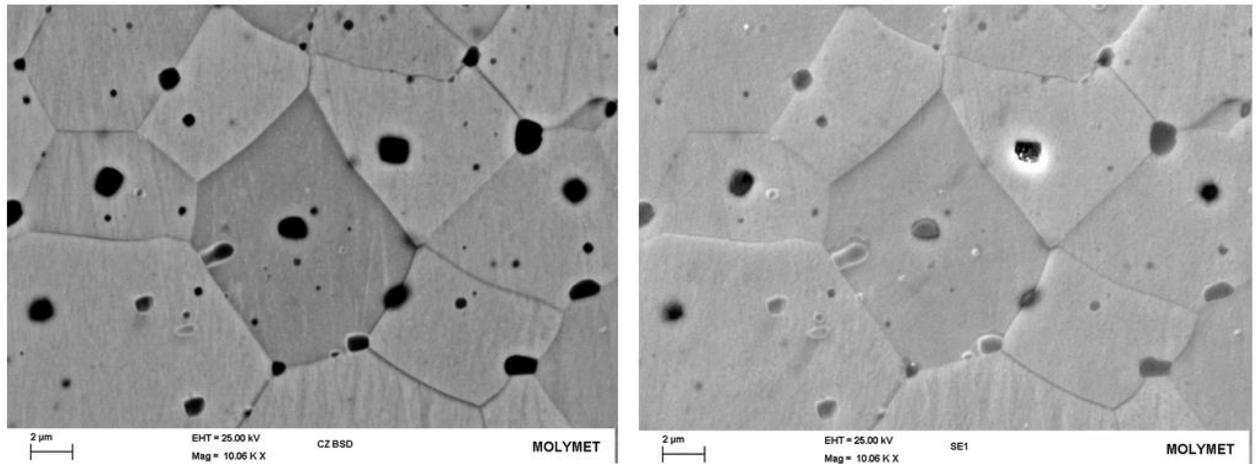


Figura 5.22: Imagen SEM de muestra sinterizada a 2000[°C] por 2[h], aumento 2,00 KX. a) BSD. b) SE.

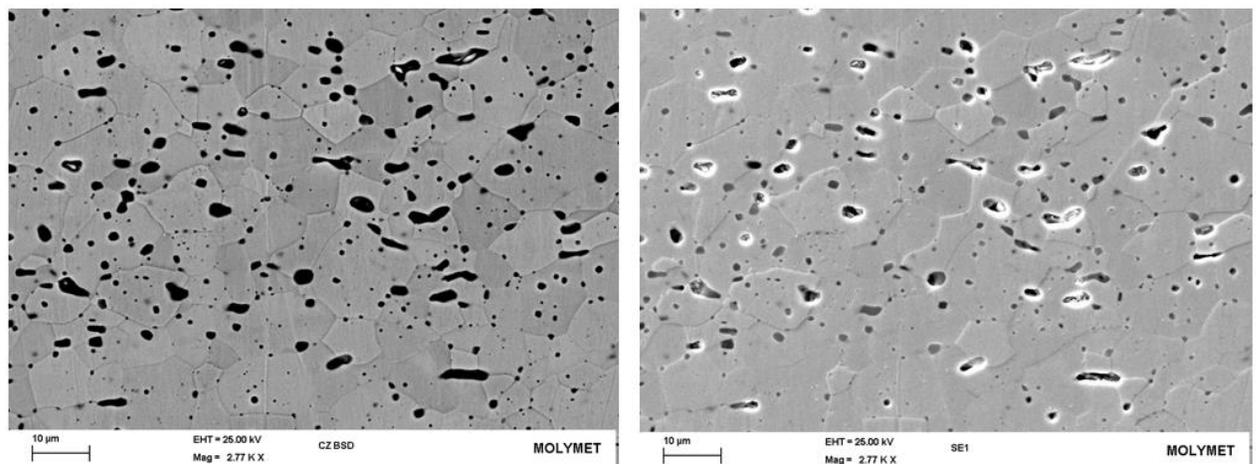


Figura 5.23: Imagen SEM de muestra sinterizada a 2000[°C] por 2[h], aumento 10,06 KX. a) BSD. b) SE.

5.9. ANÁLISIS EDS DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS.

La *Figura 5.24* corresponde a una imagen tomada a la muestra sinterizada a 1900[°C] por 4[h], bajo atmósfera de nitrógeno, mientras que la *Figura 5.25* corresponde al análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy dispersive X ray spectroscopy EDS).

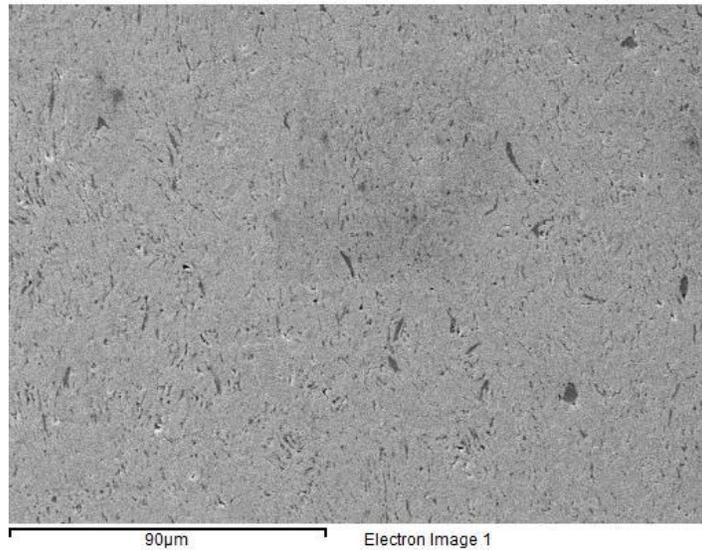


Figura 5.24: Imagen SEM de muestra sinterizada a 1900[°C] por 4[h] bajo atmosfera de Hidrógeno. Aumento de 501 X.

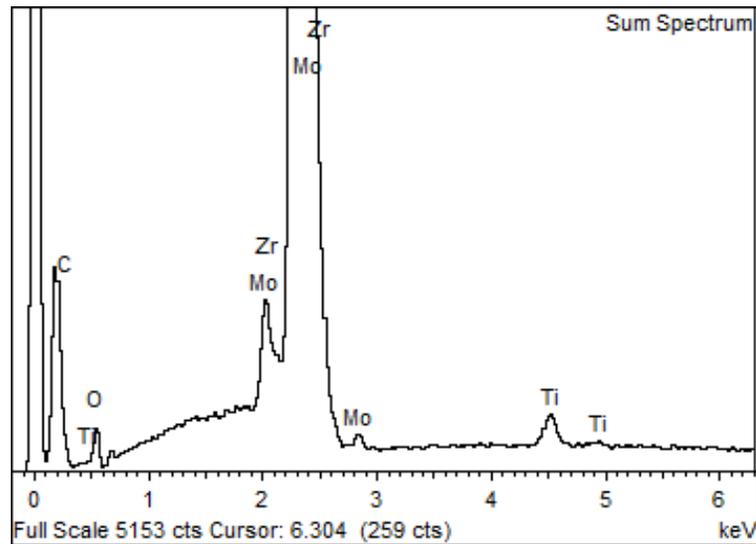


Figura 5.25: Espectro EDS de la muestras sinterizada a 1900[°C] por 4[h], bajo atmosfera de Hidrógeno.

A partir de las imágenes podemos observar una microestructura homogénea con porosidad y partículas repartidas a lo largo de toda la muestra, mientras que a partir del espectro EDX, se observa los amplios *peaks* de Mo y Zr, como también pequeños *peaks* de Ti y la presencia de O en la muestra. La *Figura 5.26* muestra cómo se distribuye cada uno de los elementos detectados dentro de la imagen SEM realizada a la muestra.

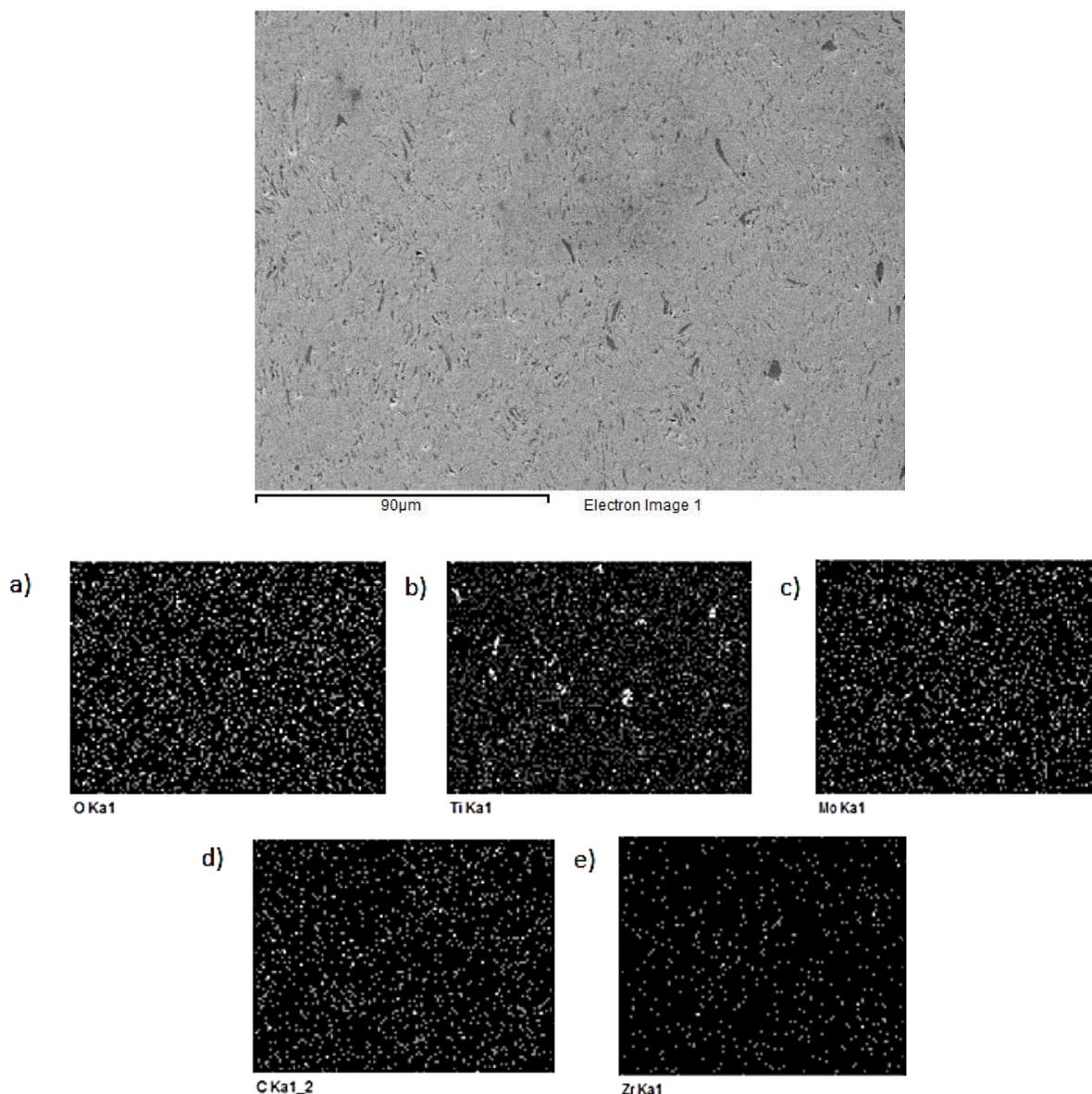


Figura 5.26: Distribución de los distintos elementos presentes en la muestra dentro de la imagen analizada. a) Oxígeno. b) Titanio. c) Molibdeno. d) Carbono. e) Circonio.

A partir de esta figura, podemos observar que existe una gran cantidad de O disperso a lo largo de la muestra, por sobre lo esperado de acuerdo al contenido de la aleación. Por otro lado se ve como el Ti, si bien se encuentra a lo largo de toda la muestra, aparece formando partículas de mayor tamaño en distintos puntos.

Se observa también la distribución homogénea de Mo y C a lo largo de la muestra. De igual forma, podemos observar una distribución de Zr a lo largo de la muestra, a pesar del bajo porcentaje en el que se encuentra.

La *Tabla 5.11* muestra una comparación realizada para la composición de la aleación a partir de mediciones tomadas al %wt de Mo, Ti y Zr en distintas etapas del proceso. Se puede observar en ella que los valores obtenidos durante el análisis EDS para los elementos aleantes Ti y Zr son superiores al %wt agregado inicialmente a la mezcla, hasta casi 4 veces su valor en el caso del circonio, lo cual indica el carácter semi-cuantitativo del análisis.

Tabla 5.11: Comparación entre valores obtenidos para %wt de Mo, Ti y Zr de la aleación TZM durante distintas etapas del proceso.

	%wt Mo	%wt Ti	%wt Zr
Composición inicial	98,2	1,2	0,6
Composición análisis químico de polvos	97,11	0,77	0,07
Composición obtenida por EDS	96,45	1,37	2,18

Lo anterior impide realizar conclusiones a partir de los valores de %wt de los elementos entregados para las distintas muestras analizadas.

Por otra parte, la *Figura 5.27* y la *Figura 5.28* muestran la imagen presentada en la *Figura 5.24* de la muestra sinterizada a 1900[°C] por 4[h], en las cuales se indican dos sectores puntuales que fueron sometidas a análisis EDS con el fin de conocer su composición: Una partícula y un punto dentro de la matriz (al interior de un grano). La *Tabla 5.12* muestra los elementos encontrados en el análisis puntual de la partícula en %wt, mientras que la *Tabla 5.13* muestra la composición del sector analizado de la matriz en %wt de los elementos.

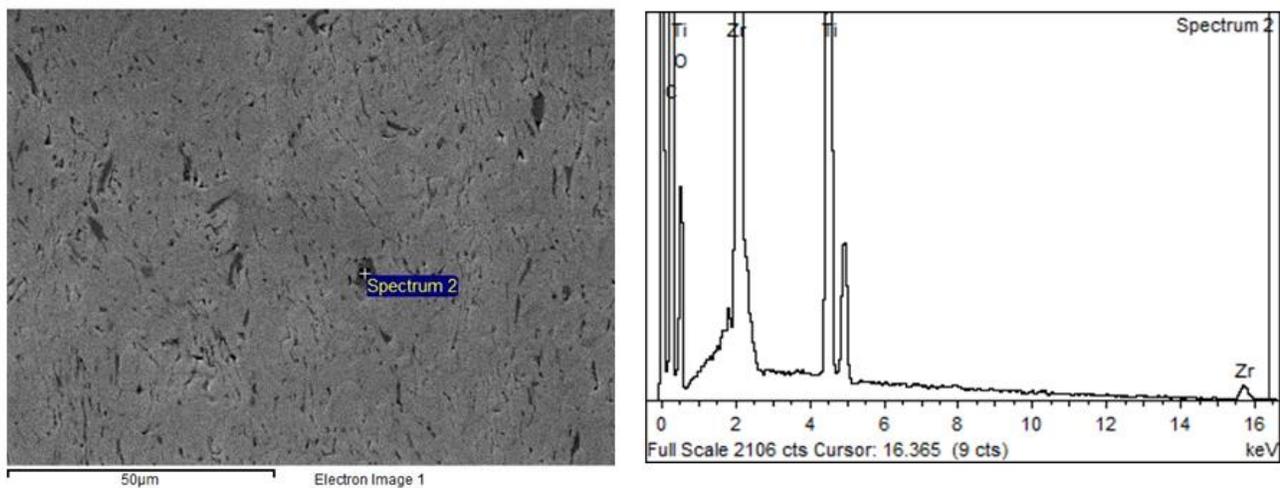


Figura 5.27: Derecha: Imagen SEM realizada a la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h], bajo atmósfera de Hidrógeno. Izquierda: Espectro EDS de partícula puntual analizada.

Tabla 5.12: Composición (%wt y %at) de partícula puntual, entregada por análisis EDS, para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] bajo atmosfera de Hidrógeno.

Elemento	Porcentaje en Peso [%wt]	Porcentaje Atómico [%at]
C K	51.63	72.42
O K	18.86	19.87
Ti K	13.21	4.65
Zr L	16.30	3.01

Podemos observar a partir de los datos la gran alta presencia de carbono en la partícula, como también una gran cantidad de oxígeno.

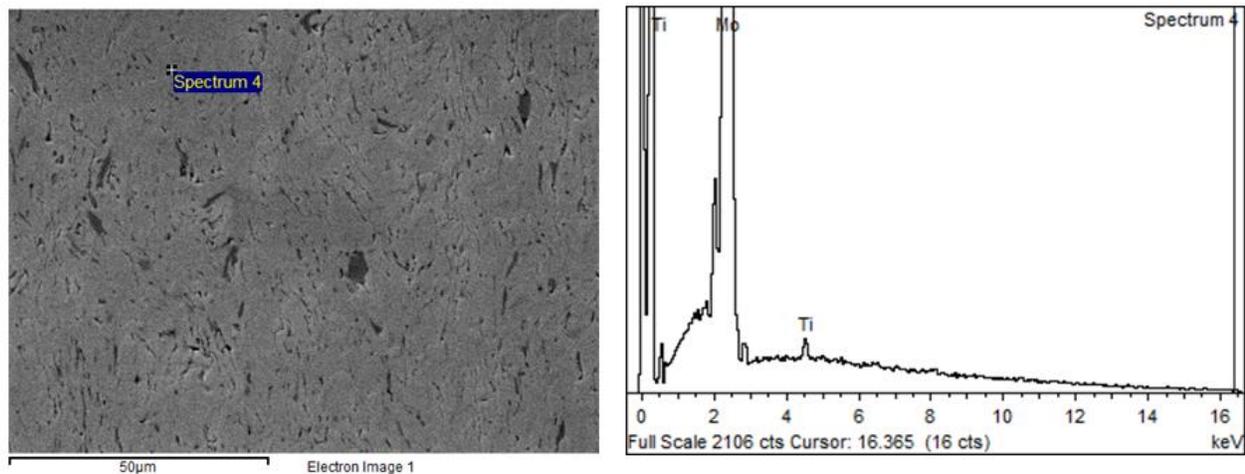


Figura 5.28: Derecha: Imagen SEM realizada a la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h], bajo atmosfera de Hidrógeno. Izquierda: Espectro EDS para un punto dentro de la matriz de Mo.

Tabla 5.13: Composición (%wt y %at) de un punto dentro de la matriz de Mo, entregada por análisis EDS, para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] bajo atmosfera de Hidrógeno.

Elemento	Porcentaje en Peso [%wt]	Porcentaje Atómico [%at]
Ti K	0,63	1,25
Mo L	99,37	98,75

Se observa que la matriz se compone principalmente de Mo que existe un pequeño porcentaje de Ti que puede encontrarse dentro de esta.

5.10. DENSIDAD DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS.

La *Tabla 5.14* entrega los resultados obtenidos para la densidad de las muestras tras compactar a una presión de 450 [MPa], sinterizar a 1900 [°C] por 4[h] y realizar un tratamiento térmico de recocido realizado por 1 hora bajo diversas condiciones de temperatura. La *Tabla 5.15* presenta los valores para la densidad relativa asociada a los valores de densidad obtenidos para estas muestras.

Tabla 5.14: Valores de la densidad para distintas condiciones de recocido de las muestras sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h].

Muestra	Densidad en verde [kg/m³]	Densidad Sinterizado[kg/m³]	Densidad Recocido[kg/m³]
1. Sin Tratamiento	5569,9	9098,6	9098,6
2. 500[°C] – 1[h]	5585,5	9105,1	9107,0
3. 700[°C] – 1[h]	5473,6	9110,4	9190,5
4. 900[°C] – 1[h]	5614,6	9122,5	9512,7
5. 1100[°C] – 1[h]	5658,8	9131,2	9492,2

Tabla 5.15: Valores de la densidad relativa para distintas condiciones de recocido de las muestras sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h].

Muestra	Densidad Relativa en verde [%]	Densidad Relativa Sinterizado [%]	Densidad Relativa Recocido [%]
1. Sin Tratamiento	54,8	89,6	89,6
2. 500[°C] – 1[h]	54,9	89,6	89,6
3. 700[°C] – 1[h]	53,9	89,7	90,5
4. 900[°C] – 1[h]	55,2	89,8	93,6
5. 1100[°C] – 1[h]	55,7	89,9	93,4

Podemos observar que la densidad en verde de las muestras es menor a la obtenida para el primer grupo de compactos realizados, y su densidad relativa se ubica entre 53 - 55% de la densidad teórica del material.

Por otro lado, podemos ver que no se alcanza la densidad máxima teórica durante el sinterizado a 1900 [°C] por 4 [h].

Posterior al recocido del material, la densidad aumenta hasta un máximo de 9512,65 [kg/m³] y posteriormente se mantiene sin grandes variaciones por sobre los 900 [°C].

5.11. DUREZA DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS

La *Tabla 5.16* muestra los resultados obtenidos para la dureza de las muestras sinterizadas bajo distintas condiciones de temperatura y tiempo.

Tabla 5.16: Dureza Vickers de probetas sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h] bajo atmósfera de hidrógeno puro, y recocidas bajo atmósfera de argón para distintas condiciones de temperatura.

Muestra	Temperatura de Recocido [°C]	Dureza [HV]	Error [HV]
1	0	225,84	±23,47
2	500	215,83	±23,74
3	700	250,11	±28,73
4	900	235,19	±21,82
5	1100	207,44	±23,03

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la dureza de las muestras comienza a descender a partir de una temperatura de recocido de 900[°C].

5.12. POROSIDAD DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS

5.12.1. POROSIDAD TEÓRICA

La *Tabla 5.17* entrega los valores de la porosidad teórica del material, calculada a partir de la densidad teórica y la densidad final del material (densidad sinterizada).

Tabla 5.17: Porosidad teórica de probetas sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h] bajo atmósfera de hidrógeno puro, y recocidas bajo atmósfera de argón para distintas condiciones de temperatura.

Muestra	Temperatura de Recocido [°C]	Porosidad Teórica (%)
1	0	10,44
2	500	10,36
3	700	9,54
4	900	6,37
5	1100	6,57

A partir de los resultados, se ve una tendencia a disminuir la porosidad a medida que aumenta la temperatura de recocido, hasta un mínimo de 6,37%, el cual se alcanza para una temperatura de recocido de 900 [°C]. Para temperaturas mayores, se observa un muy leve aumento en la porosidad del material.

5.12.2. POROSIDAD OBSERVADA POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Las *Tabla 5.9* presenta los valores obtenidos para la porosidad porcentual de los especímenes a partir de mediciones realizadas a micrografías de las muestras,

Con el fin de asegurar que los resultados tuviesen el menor error posible, se analizó un total de 10 micrografías por cada muestra, considerando un aumento de 200X.

Tabla 5.18: Porosidad observada de probetas sinterizadas a 1900 [°C] por 4[h] bajo atmosfera de hidrogeno puro, y recocidas bajo atmosfera de argón para distintas condiciones de temperatura.

Muestra	Temperatura de Recocido [°C]	Porosidad Observada (%)	Error (%)
1	0	10,85	±1,51
2	500	10,39	±1,73
3	700	9,39	±1,8
4	900	6,16	±1,13
5	1100	6,25	±1,08

5.13. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS

5.13.1. MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS

La *Figura 5.29* muestra la microestructura de la muestra sinterizada a 1900[°C] por 4h tomada por microscopía óptica.

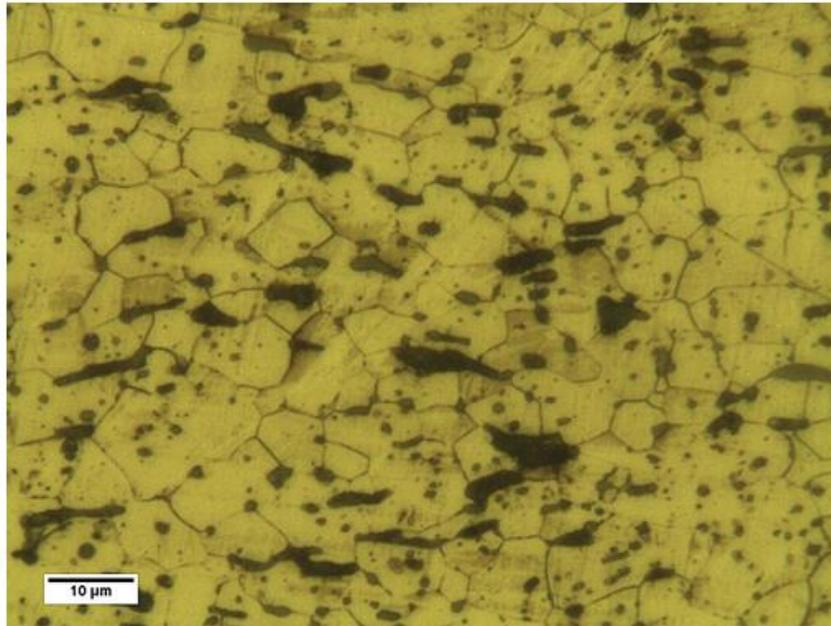


Figura 5.29: Microestructura de una muestra de TZM sinterizada a 1900[°C] - 4h (Aumento: 800X).

La *Figura 5.30* muestra la microestructura de las muestras sinterizadas a 1900[°C] por 4h y posteriormente sometidas a un tratamiento térmico de recocido durante 1 hora bajo atmósfera de argón, para distintas temperaturas.

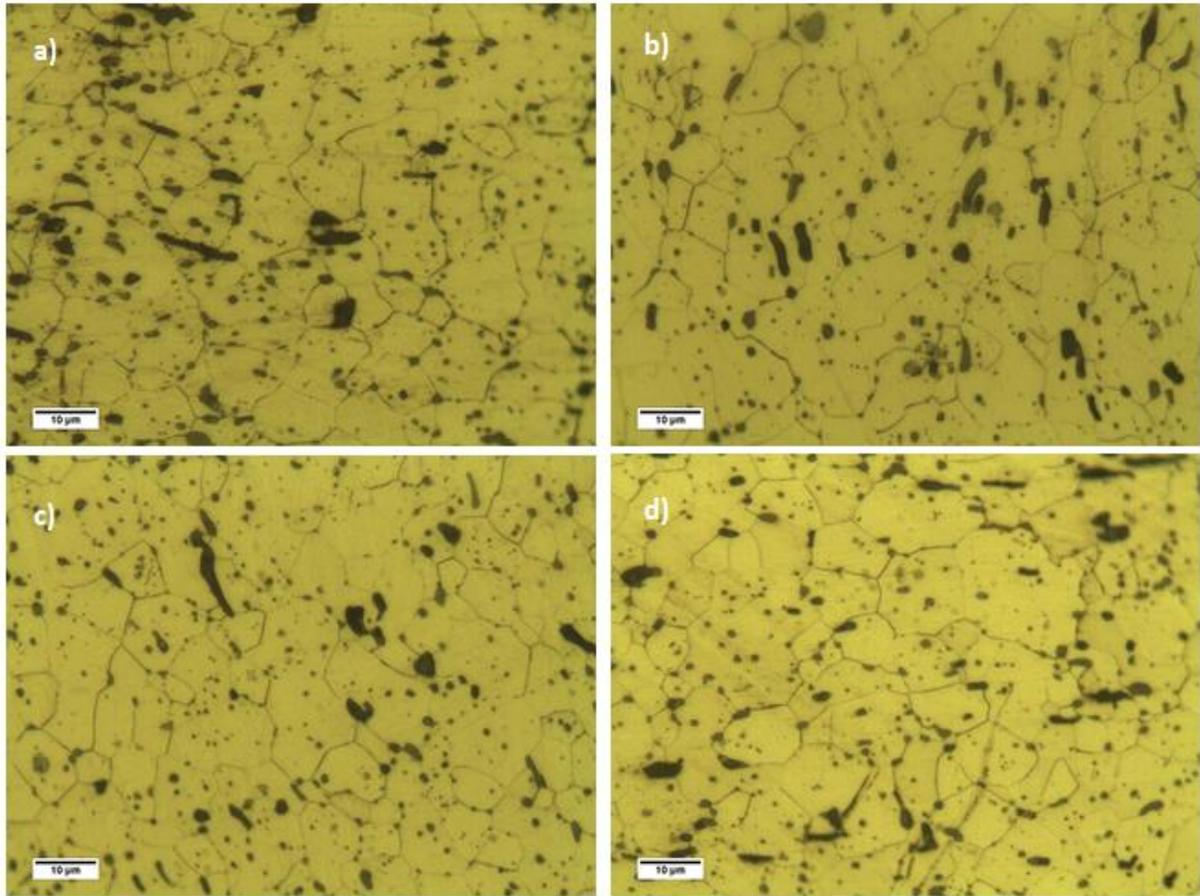


Figura 5.30: Microestructura de muestras de TZM sinterizadas a 1900[°C] - 4h y posteriormente recocidas por una hora a distintas temperaturas (Aumento 800X). a) 500[°C]. b) 700[°C]. c) 900[°C]. d) 1100[°C].

A partir de las figuras se observa que:

Existe una tendencia a la disminución de la porosidad con el aumento de la temperatura de recocido.

También existe un leve aumento en el tamaño de grano a medida que la temperatura de recocido aumenta.

5.13.2. TAMAÑO DE GRANO MEDIO OBSERVADO POR MICROSCOPIA ÓPTICA

La *Tabla 5.19* presenta los resultados obtenidos para el tamaño de grano medio de las muestras, sinterizadas a 1900 [°C] por un tiempo de 4 [h] y posteriormente recocido a distintas temperaturas, obtenido a partir de distintas micrografías de cada uno de los compactos.

Tabla 5.19: Tamaño de grano medio de las muestras sinterizadas a 1900[°C] por 4h (atmósfera de Hidrógeno) y posteriormente recocidas (atmósfera de Argón) por una hora a distintas temperaturas, obtenido a partir de imágenes de microscopía óptica.

Muestra	Temperatura Recocido [°C]	Tamaño de grano medio [μm]	Error [μm]
1	0	7,1	±0,3
2	500	7,5	±0,3
3	700	7,4	±0,5
4	900	7,6	±0,5
5	1100	8,1	±0,5

Se observa a partir de los datos un leve aumento en el tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura de recocido.

6. DISCUSIÓN

6.1. EFECTO DE LA ADICIÓN DE CARBONO MEDIANTE LÍQUIDO DE MOLIENDA Y LAS CONDICIONES DE MOLIENDA SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL POLVO OBTENIDO.

Al observar el análisis químico realizado a la muestra de polvos molida por 10 horas (Ver *Tabla 5.1*), se observan varias diferencias respecto a la composición esperada, que están directamente relacionadas con el uso de líquido de molienda y las condiciones propias del proceso.

En primer lugar, la adición de carbono mediante medio líquido de molienda (o agente de control de proceso) tuvo como consecuencia la obtención de polvos con altos contenidos de carbono, muy por sobre lo esperado. En la práctica, resulta muy difícil establecer o controlar con exactitud la cantidad de C que entrarán en solución, lo cual generó polvos con adiciones superiores a las buscadas (0,02%wt C).

Por otro lado, también se produjo una alta pérdida de los compuestos en el líquido de molienda, lo que obligó a realizar mezclas de polvos iniciales con contenidos de hasta 3 veces más del elemento requerido (casos del circonio y titanio). Aun así, en el caso del Circonio, la pérdida resultó ser superior a la esperada, lo que tuvo como consecuencia un porcentaje menor al requerido (0,2%wt Zr) para el compuesto final.

También, se observa un alto grado de contaminación por hierro, níquel y cromo; el cual es causado por el desgaste de los elementos del molino durante la molienda, liberando partículas de los distintos elementos a la mezcla. La *Figura 6.1* muestra el %wt de Fe, Ni y Cr para 5 y 10 horas de molienda, donde se puede ver como existe un aumento en la contaminación en función del tiempo de molienda, lo cual es consistente con la teoría [16], y ha sido reportado por diversos autores como E. Ahmandi [5] y C. Suryanarayana [15] entre otros.

Las imágenes SEM obtenidas para la muestra de polvos molidos por 10 horas (Ver *Figura 5.1* y *Figura 5.2*), dan cuenta de la morfología de las partículas de polvo obtenidas para la aleación TZM. Al analizar micrografías SEM tomadas a muestras molidas por tiempos de 5 [h] (Ver *ANEXO A*), se observa que el tamaño de partícula de estos polvos es levemente inferior al de las partículas molidas por más tiempo. Lo anterior se explicaría por el fenómeno de soldadura que ocurre cuando el material ha sido aleado por largos tiempos y ya no existe más capacidad de deformación en los polvos. Por otro lado, experimentos anteriores de molienda en medio líquido recomendaban la adición de más líquido cada cierta cantidad de horas de molienda (5-8 aprox.) [17] [24], lo cual no se realizó durante la molienda de TZM producto de los efectos que esto podría tener sobre la composición final de la aleación. Lo anterior puede haber generado que, al disminuir la cantidad de líquido presente, haya aumentado la temperatura dentro del molino y la tensión superficial [16], propiciando la soldadura de las partículas.

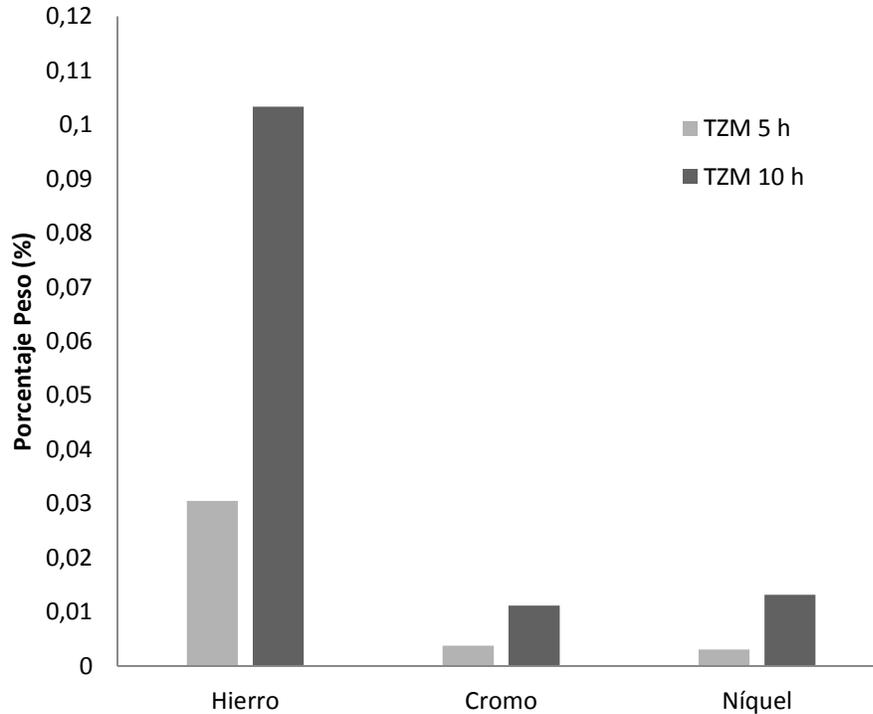


Figura 6.1: Contaminación en %wt de Fe, Cr y Ni en función del tiempo de molienda para polvos de TZM.

Respecto a la forma de las partículas, se observan principalmente dos tipos de estas: partículas con formas redondeadas y partículas con forma de hojuela, siendo estas últimas las más comunes. La estructura tipo “hojuela” debe su forma al aplanamiento (deformación plástica) producido en las partículas de polvo por las bolas de molienda durante el proceso de aleado mecánico.

6.2. EFECTO DE LA PRESIÓN DE COMPACTACIÓN SOBRE LA DENSIDAD DEL MATERIAL.

La *Tabla 5.2* muestra los valores obtenidos para la densidad en verde de los compactos de TZM posterior al proceso de molienda. Se aprecia que a pesar de que existen diferencias entre los valores, estas son mínimas (4,1% la diferencia máxima) y pueden deberse a pequeñas variaciones en torno a la presión de compactación producto de que esta debía ser aplicada en forma manual mediante el uso de una prensa, con la inexactitud que esto conlleva. Aun así, la presión aplicada durante la compactación nunca se alejó más de 2 unidades del valor fijado de 450 [MPa], gracias a lo cual la diferencia en la densidad de los compactos fue pequeña.

Una vez realizada la sinterización, se observó la presencia de grietas en la parte superior de todos los compactos, lo cual puede observarse para algunos de ellos en la *Figura 6.2*.

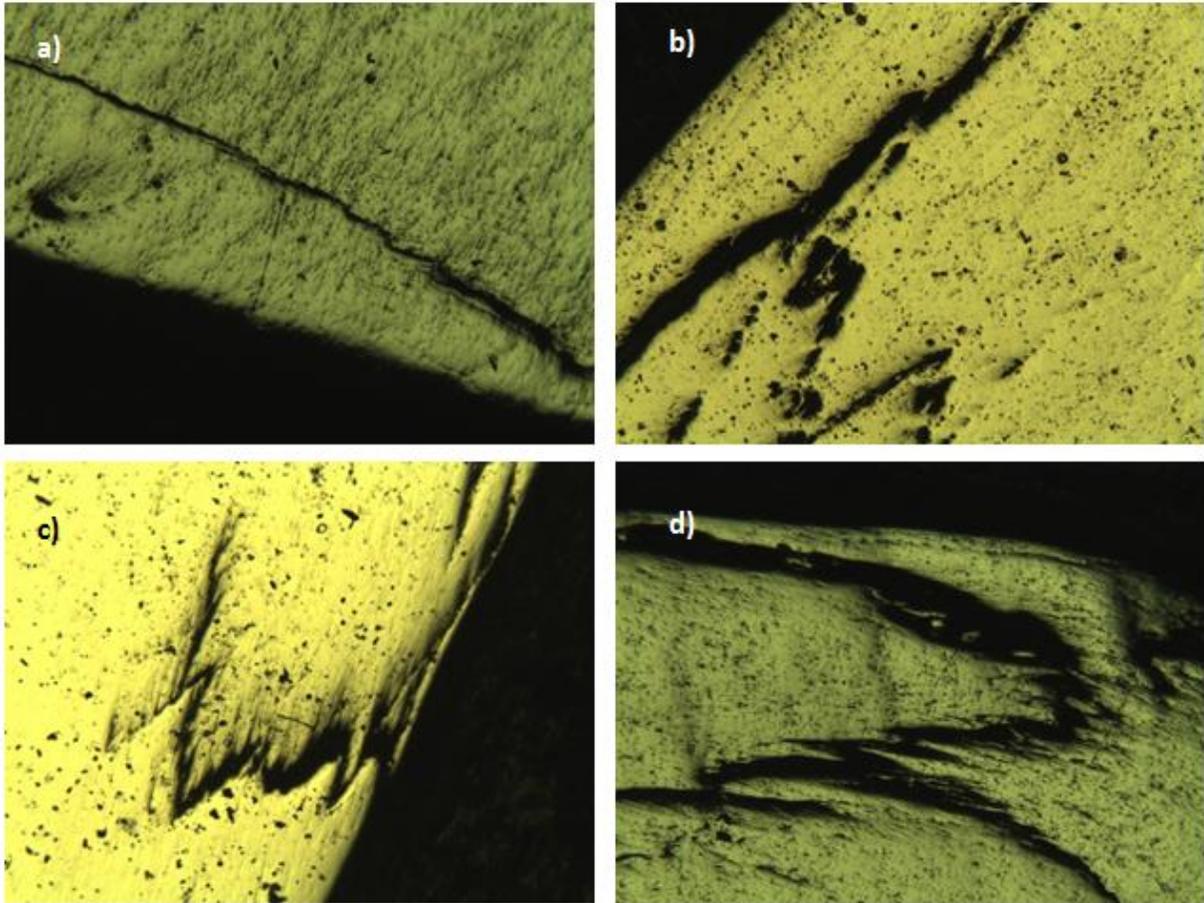


Figura 6.2: Agrietamiento en compactos de TZM sinterizados en atmósfera de Hidrógeno para distintas condiciones de tiempo y temperatura. Aumento 50X. a) 1700 [°C] - 2 [h], b) 1900 [°C] - 4 [h], c) 1900 [°C] - 2 [h], d) 1400 [°C] - 4 [h].

Se cree que lo anterior es un efecto de la alta presión de compactación usada y el tipo de prensa (uniaxial). Tras varias pruebas, se comprobó que 450 [MPa] era la presión mínima de compactación para los polvos de TZM molidos que permitía la formación de compactos capaces de mantener su forma durante las manipulaciones necesarias para la toma de medidas (necesarias para el cálculo de la densidad en verde) y el proceso de sinterización. Esto puede haber estado relacionado con un endurecimiento por deformación importante de los polvos durante el proceso de molienda y gracias a la formación de carburos producto de la gran cantidad de carbono disponible. También, la alta presión necesaria puede haber estado influenciada por el estado de las matrices de compactación, las que se encontraban altamente desgastadas y, en algunos casos, con leves signos de deformación, lo cual puede haber significado grandes rugosidades al interior de la cavidad que hicieron necesaria la aplicación de

altas presiones para lograr un compacto manipulable. Tampoco es posible descartar que las matrices existentes no hayan sido adecuadas para las presiones de trabajo que eran requeridas para el experimento, lo cual pudo derivar en la deformación de estas durante la compactación, y sus consecuencias en el compacto final de polvos (Por ejemplo, distribución no homogénea de la densidad).

Por otro lado, la necesidad de una alta presión para la formación de los compactos en verde, se torna problemática producto del efecto de recuperación elástica del material durante la eyección. A partir de lo visto anteriormente (Ver *Capítulo 2.2*), se deduce que los altos gradientes de esfuerzos que se generaron entre la parte superior del compacto (al momento de salir de la matriz) y la parte que aún se encontraba adentro, provocó la fractura interna de las muestras. Esto último es consecuente con la forma de las grietas encontradas, las cuales se encuentran perpendiculares a la dirección de aplicación de la presión y en la parte superior del compacto.

Además, las altas fuerzas de fricción generadas al interior de la matriz se tradujeron en un gradiente importante de presión dentro del volumen de los polvos, lo cual indujo la aparición de distribuciones no uniformes de densidad. Lo anterior explica la menor porosidad encontrada cerca del punto de aplicación de la presión.

Finalmente, no se puede establecer relación en este caso entre la densidad en verde y la densidad sinterizada: Los compactos de mayor densidad en verde no necesariamente son los de mayor densidad final.

6.3. EFECTO DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN SOBRE LA DENSIDAD Y POROSIDAD DEL MATERIAL.

En la *Figura 6.3* se grafica el efecto de la temperatura y el tiempo de sinterización sobre la densidad de las muestras de TZM. Se observa que el aumento de la densidad en función del tiempo es sostenido para ambas aleaciones hasta los 1900 [°C] a partir del cual descende para las 2 [h] de sinterización.

La máxima densidad obtenida para el experimento fue de 9593,3 [kg/m³], equivalente a un 93,44% de la densidad teórica, y se obtuvo para el compacto sinterizado a 1900 [°C] por 4 [h]. Coincidentemente con la mayor densidad alcanzada, el compacto sinterizado a 1900 [°C] por 4 [h] es el que sufrió la mayor contracción durante el proceso (Ver *ANEXO B*), de alrededor de 0,5 [mm] de alto y 1,1 [mm] de diámetro.

El aumento de la densidad en función del tiempo y la temperatura se encuentra dentro de lo esperable de acuerdo a la teoría: el aumento de la temperatura se traducen en un mayor número de átomos activos y vacancias, lo que permitirá un mayor transporte de masa hacia la zona de mayor curvatura (el cuello). Lo anterior es apoyado por la teoría de difusión atómica en un sólido [20], de acuerdo a la cual el coeficiente de difusión está dado por la ecuación 2.6. Al igual que para el caso de la ecuación de Arrhenius, se observa que el transporte de masa varía

en forma exponencial con el aumento de la temperatura. Por ende, mayor temperatura generará mayor difusión, lo cual se traduce en una mayor densificación del material.

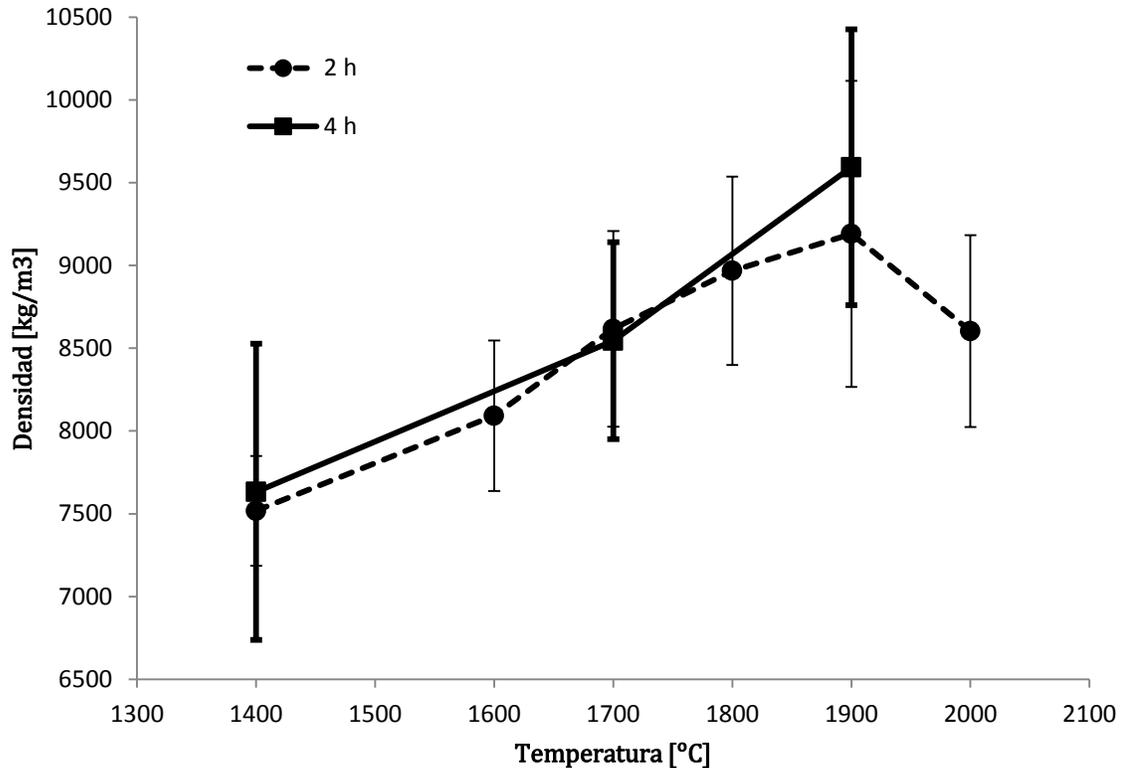


Figura 6.3: Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la densidad de los compactos de TZM.

En el caso del efecto del tiempo, se observa que existe un aumento de la densidad en función del aumento del tiempo. En la etapa inicial de sinterización, el aumento de densidad se relaciona con el crecimiento de los cuellos entre partículas aledañas de polvo, descrito por la ecuación 2.7, mientras que en la etapa intermedia de sinterización, la densidad del sistema está dada por la ecuación 2.8.

Estas dos ecuaciones nos permiten observar el efecto del tiempo sobre la densidad final del material. En el primer caso, el tamaño del cuello depende de la potencia $1/m$ del tiempo, mientras que en el segundo caso, del logaritmo natural del tiempo. En ambos casos, el efecto del tiempo es menor al efecto generado por las variaciones en la temperatura del material, donde el efecto es exponencial.

Finalmente, a partir de la segunda ley de Fick, se obtiene la ecuación 2.9, que describe la distancia típica promedio de difusión de un átomo en un tiempo t . Aplicado al caso de la autodifusión del molibdeno, la densificación depende en forma directa de esta distancia, ya que

la reducción de la porosidad se logra a través del transporte de masa (desde la posición inicial del átomo de la partícula hasta el cuello) [13] [24] [20]. Es decir, la densificación depende de la raíz cuadrada del tiempo, lo que explica el bajo efecto de su aumento sobre la densidad final de la aleación.

La evolución de la porosidad de los compactos, medida por metalografía, en función del tiempo y la temperatura de sinterización se presenta en la *Figura 6.5*. Se distingue claramente la disminución de la porosidad en función del aumento en el tiempo y la temperatura de sinterización. A medida que la temperatura aumenta y el movimiento de átomos desde los bordes de grano hacia los cuellos crece, la estructura de poros del material cambia gradualmente. Como se observa en las *Figuras [5.4- 5.9]*, la porosidad disminuye con el aumento del tiempo y la forma de los poros varía desde irregular hasta llegar a poros redondos (o bien, redondeados).

La *Figura 6.4* muestra la porosidad presente en la muestra sinterizada a 1400 [°C] por 4 [h], la cual es una imagen representativa de la porosidad existente en las muestras sinterizadas a más bajas temperaturas: un importante nivel de porosidad residual con presencia de poros alargados, evidenciando la forma de hojuela de los polvos adquirida a través de la molienda. El tamaño de los poros sumado a la baja densidad alcanzada a estas temperaturas (75,12% a 79,35%) permite deducir que a estas temperaturas aún existe una gran red interconectada de poros.

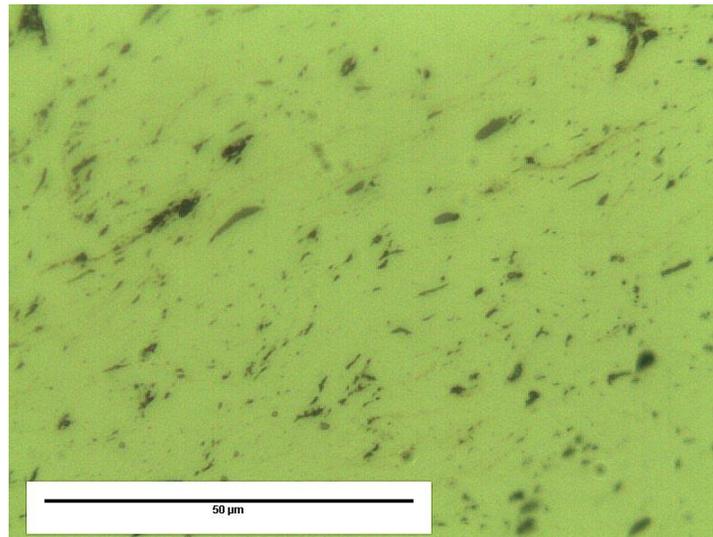


Figura 6.4: Porosidad de la aleación TZM sinterizada a 1400 [°C] por 4 [h] bajo atmósfera de Hidrógeno.

A partir de los 1800 [°C] (Ver *Figura 5.7*) se observa una estructura de poros más redondeados a pesar de que aún se observan algunos poros alargados dentro del compacto. Las densidades cercanas al 90% de la densidad teórica, alcanzadas por las muestras sinterizadas a 1800 y 1900 [°C] por 2 [h] y la estructura de poros presente permiten suponer que, a pesar de que no se

alcanza el 92% de la densidad teórica de la muestra, la sinterización a estas temperaturas alcanzó la etapa final del proceso (o se encuentra en el límite).

En el caso de la sinterización a 2000 [°C] se observa un decaimiento en la densidad, el cual tiene su raíz en el ensanchamiento de partículas y poros que se produce a altas temperaturas [25] [26]. Es posible observar estos poros y partículas de gran tamaño en la *Figura 5.9* y en la *Figura 5.23*. Aun así, al observar las muestras (Ver *Figura 6.5*), se aprecia que la porosidad obtenida para la muestra sinterizada a 2000 [°C] es menor a la obtenida para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por la misma cantidad de horas. Esto último puede sugerir que a altas temperaturas aparece un transporte de masa por superficie y/o volumen desde las superficies internas de los poros hacia el cuello, lo cual no contribuye al aumento en la densidad del material, ya que el volumen encerrado por el poro prácticamente no cambia [13].

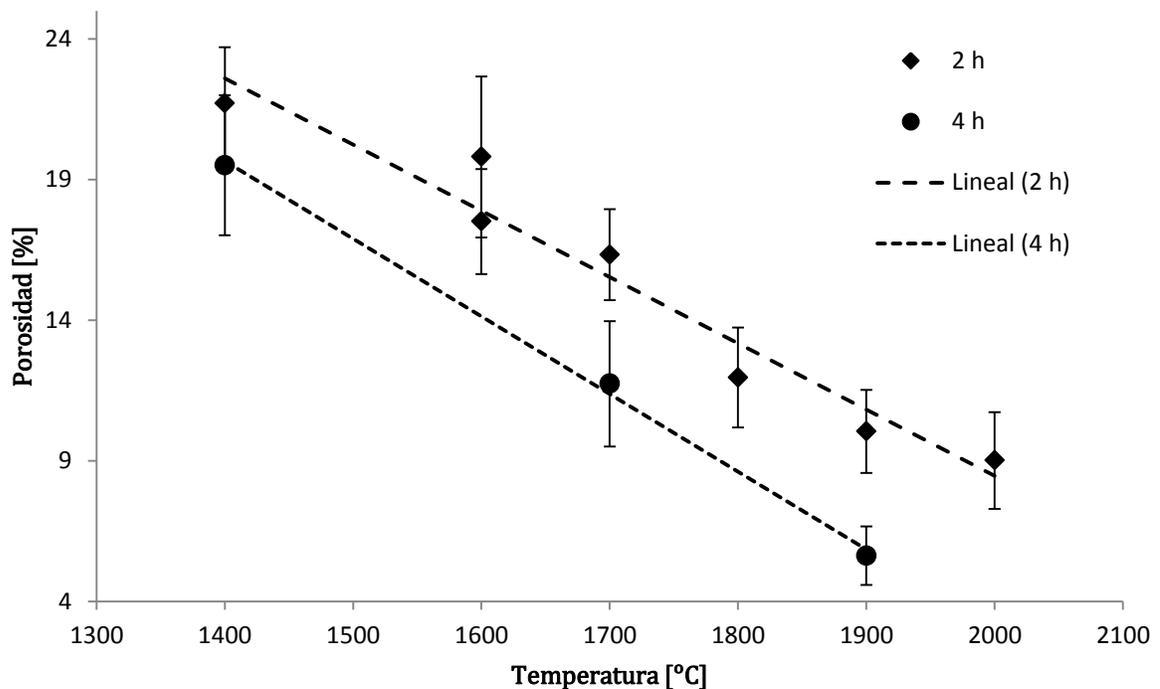


Figura 6.5: Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la porosidad de los compactos de TZM.

Al comparar los cambios en el largo y ancho de los compactos en verde y sinterizados para las distintas muestras (Ver *ANEXO B*), se aprecia que el compacto sinterizado a 2000 [°C] por 2 [h] experimentó cambios menores en sus dimensiones tras la sinterización que las muestras sinterizadas a 1900 [°C], lo cual apoya la teoría de un mecanismo de transporte de masa que no genera grandes densificaciones o la combinación de este mecanismo con el mecanismo de transporte de átomos provenientes del borde de grano. A pesar de que no existen datos para

confirmar el comportamiento de la aleación para condiciones de 2000 [°C] y 4 [h], es razonable pensar que la densidad también se ubicaría por debajo de la obtenida para 1900 [°C] por 4 [h].

6.4. EFECTO DEL TIEMPO Y LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN SOBRE LA DUREZA DEL MATERIAL.

El efecto de la temperatura y el tiempo de sinterización sobre la dureza del compacto se presentan en la *Figura 6.6*. Se observa que existe un aumento de la dureza de los compactos a medida que aumenta la temperatura de sinterización hasta los 1900 [°C], a partir de la cual comienza a descender. Por el contrario, con excepción de la sinterización realizada a 1900 [°C], se observa que un aumento en el tiempo de sinterización de 2 a 4 horas produce una disminución en la dureza de los compuestos.

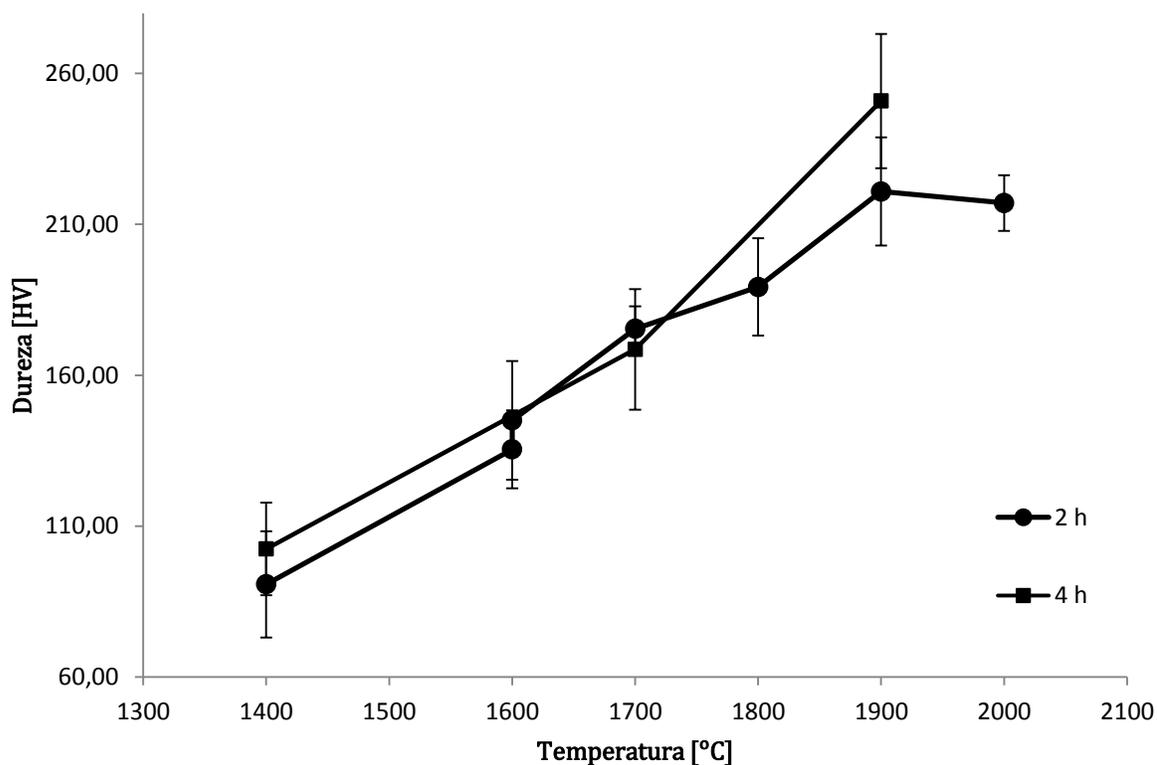


Figura 6.6: Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la dureza de los compactos de TZM.

La forma de la curva es resultado de diversos mecanismos de endurecimiento y ablandamiento que se hacen presentes a lo largo del proceso. En este caso, la dureza de los compactos está

condicionada por tres factores principales: la evolución del tamaño de grano, el efecto de los elementos aleantes en el material y la porosidad.

- *Evolución del tamaño de grano*

En el primer caso, el endurecimiento por límite de grano viene dado por la relación de Hall-Petch [22] [23], que relaciona el límite de fluencia del material con el tamaño medio del grano mediante la ecuación 2.12. A partir de esta ecuación puede establecerse que un aumento en el tamaño de grano producirá una disminución en el límite de fluencia y en consecuencia, una disminución en la dureza del material.

Ahora bien, el tamaño del grano durante el proceso de sinterización es descrito por las ecuaciones 2.10 y 2.11.

Todas estas relaciones permiten concluir que a mayor temperatura y tiempo de sinterización, mayor será el tamaño de grano, y en consecuencia, menor será la dureza del material. Lo anterior puede observarse en las *Figuras [5.4-5.9]*.

- *Efecto de los Elementos Aleantes*

Por otro lado, los cambios en la temperatura y tiempo de sinterización afectan también la disposición de los elementos aleantes en la muestra. La *Figura C.1* del ANEXO C, muestra las energías libres de Gibbs asociadas a la formación de distintos carburos que pueden estar presentes en la aleación TZM: carburo de titanio (TiC), carburo de molibdeno (Mo₂C) y carburo de circonio (ZrC). Se observa a partir de este, que a mayor temperatura la energía requerida es menor en todos los casos, lo cual aumenta la posibilidad de encontrar los distintos carburos en el compuesto, y por ende, el endurecimiento por precipitación. Lo anterior es consecuente con resultados anteriores de otros estudios sobre alta presencia de carburos para sinterizaciones de TZM realizadas a elevadas temperaturas (1800-1930[°C]) [3, 12]. Aun así, la relación entre la temperatura y el endurecimiento por precipitación no es está dada por un aumento lineal sostenido a medida que la temperatura aumenta. A altas temperaturas, las altas tasas de difusión contribuyen a la coalescencia de las partículas, disminuyendo la dureza del material. En el caso de la aleación TZM, este comportamiento se exagera a condiciones de temperatura de 2000 [°C], como se ha reportado en diversos estudios [25, 26].

El análisis EDS realizado a una partícula puntual de la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] (Ver *Figura 5.27* y *Tabla 5.12*) muestra la presencia de los elementos aleantes (C, Ti, Zr) en el punto analizado, pero dado que los elementos no están presentes en las relaciones estequiométricas de los compuestos esperados (TiC, ZrC, ZrO₂, por ejemplo), no se puede concluir qué compuestos forman la partícula analizada.

Se observa también la presencia de oxígeno dentro de la partícula, el cual puede ser un indicador de la presencia de óxido de circonio, por ser este un elemento que se oxida rápidamente [3] [12]; o bien residuos de polvo de alúmina derivados del pulido. Los análisis realizados a otras diversas partículas presentes en las distintas muestras (Ver ANEXO D), muestran también la presencia de partículas de titanio distribuidas a lo largo de las muestras, las cuales se cree fueron formadas a partir de titanio sin reaccionar.

A pesar de que no se posee información respecto a la presencia de carburos en las muestras estudiadas, estudios anteriores han reportado la presencia de carburos de titanio, molibdeno y circonio en la aleación, junto con carburos complejos de molibdeno-titanio $(\text{Mo,Ti})_x\text{C}_y$ [12] [7], los cuales se esperaría encontrar bajo las condiciones de sinterización usadas para la formación de los compactos. Todos los carburos anteriormente mencionados contribuyen al endurecimiento del material.

La composición obtenida al realizar un análisis puntual a un punto de la matriz para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h], muestra la presencia de Titanio en solución sólida con el Molibdeno. Lo anterior se encuentra acorde a lo indicado por el diagrama de fase binario para el sistema Mo-Ti [8] y a lo obtenido en trabajos anteriores. [3] [27]. Para el caso del circonio, no se observa la presencia de Zr en solución sólida con el molibdeno para ninguna de las muestras estudiadas, consecuente a lo predicho por el diagrama de fase del sistema Mo-Zr y resultados de trabajos previos. [3]

La formación de solución sólida también es un factor que contribuye al endurecimiento de la aleación producto de la distorsión que genera el soluto en la red cristalina, y como esta dificulta el movimiento de las dislocaciones dentro del material.

- *Porosidad*

Finalmente, en la *Figura 6.7* se muestra la relación existente entre la densidad obtenida tras la sinterización y la dureza de los compactos. Se observa que existe un factor de correlación entre densidad y dureza de 0,99% para la sinterización por tiempos de 4 horas y de 0,81% de las sinterizaciones realizadas por 2 horas.

Esta correlación puede tener su explicación en el efecto de la porosidad sobre la deformación que sufre el compacto al recibir la carga del indentador: los poros reducen el límite de fluencia del material durante la deformación, contribuyendo al ablandamiento del material. Esto último, disminuye el efecto del endurecimiento del material por los métodos anteriormente mencionados.

La máxima dureza para el experimento fue de 250 [HV] y se obtuvo para las condiciones de sinterización de 1900 [°C] por 4 [h], coincidiendo con la condición de máxima densidad. El valor obtenido se encuentra por sobre los valores de dureza que exhiben las aleaciones TZM disponibles en el mercado, que se encuentran en el rango de 220-239 [HV] [7]. La *Tabla E.1 (ANEXO E)* resume composiciones y densidades entregadas por distintos fabricantes para aleaciones comerciales de TZM. Se puede observar que a pesar de las menores durezas de los materiales comerciales, las densidades ofertadas en el mercado resultan superiores a la obtenida (95 – 100 %). Lo anterior puede estar relacionado con los procesos de fabricación usados comúnmente para la fabricación de estas aleaciones comerciales (arco de fusión al vacío, forjado en caliente, extruido fundición) generan tamaños de grano de gran tamaño y materiales poco homogéneos.

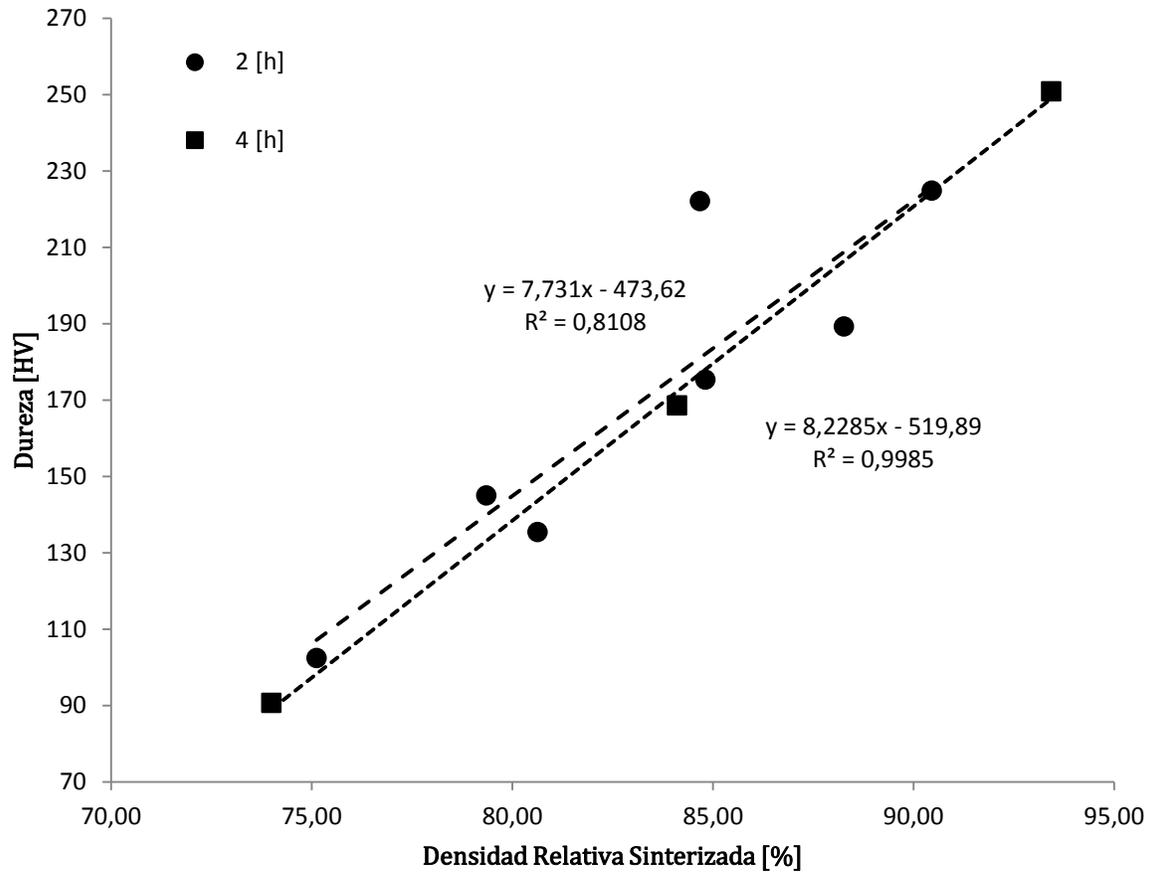


Figura 6.7: Gráfico de la densidad relativa sinterizada en función de la dureza para los compactos TZM sinterizados bajo atmósfera de Hidrogeno.

Este resultado se explicaría por el aporte que realiza cada uno de los mecanismos de endurecimiento a la dureza total del material. En este caso, el mayor aporte parece estar dado por el endurecimiento por precipitación y por disminución de la porosidad del material, los cuales disminuyen considerablemente a 2000 [°C] producto del engrosamiento de poros y partículas, y la consecuente disminución de precipitados finos y densidad. Lo anterior explica por qué la máxima dureza se obtuvo para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] y no para temperaturas inferiores, como en el caso de estudios previos ([12] [7]) donde las máximas durezas se obtenían para temperaturas de 1400-1500 [°C]. En estos casos, el principal mecanismo de endurecimiento correspondía al endurecimiento por borde de grano, y las variaciones de tamaño de grano iban de 60 [nm] a 1,5 [µm] para las más altas temperaturas, lo que explica la gran pérdida de dureza para las máximas temperaturas. En el presente experimento, las variaciones de tamaño de grano son relativamente pequeñas (2,52 a 7,95 [µm]) en comparación a los estudios mencionados, por lo que si bien disminuyen la dureza con el aumento de la temperatura, este es compensado por los aportes de los otros mecanismos de endurecimiento presentes en la aleación.

6.5. EFECTO DE LA PRESIÓN DE COMPACTACIÓN SOBRE LA MICROESTRUCTURA DEL MATERIAL SINTERIZADO.

El efecto de la presión de compactación sobre la microestructura del material sinterizado puede dividirse en el efecto para microestructuras sinterizadas a bajas temperaturas (≤ 1600 [°C]) y para altas temperaturas (≥ 1700 [°C]).

Para altas temperaturas, el efecto se limita al agrietamiento y la distribución no uniforme de porosidad descritos anteriormente (gracias a las mayores tasas de transporte de masa).

En el caso de las muestras sinterizadas a menores temperaturas, el efecto de la presión de compactación se ve reflejado directamente en la microestructura del material (forma y tamaño de grano). En la *Figura 6.8* se presenta la microestructura de las muestras sinterizadas a bajas temperaturas para el presente experimento. Se observa en todas ellas una estructura de granos largos y planos, los cuales se encuentran siguiendo una orientación preferencial.

Estas características de la microestructura tienen su origen en la forma en la que se aplicó la presión de compactación y la magnitud de la presión usada. Como se analizó anteriormente, la forma de las partículas de polvo tras la molienda corresponde a una alargada y plana tipo “hojuela”, consistente con la microestructura posterior a bajas temperaturas. En el caso de la compactación uniaxial usada para este trabajo, las partículas de polvo son vertidas a la matriz por caída libre a través de un embudo. Lo anterior produce que las hojuelas se ordenen dentro de la matriz en un plano perpendicular al eje de compresión, lo cual se mantiene con la compactación en un solo eje.

El apilamiento ordenado y orientado en forma perpendicular al eje de aplicación de la fuerza, produce una estructura con una menor cantidad de puntos de contacto existentes, ya que cada partícula de polvo se encuentra prácticamente en contacto con la partícula inferior y superior. Como los puntos de contacto son los lugares donde se produce la formación del cuello durante el proceso posterior de sinterización, este ordenamiento produce una disminución de estos. Además, como el proceso de densificación se lleva a cabo mediante transporte de masa a través del volumen y borde de grano, los átomos deben recorrer mayores distancias hasta el cuello más cercano. Todo lo anterior se traduce en una baja en la densidad del material y poca difusión, lo cual no permite la formación de granos de estructura más estable.

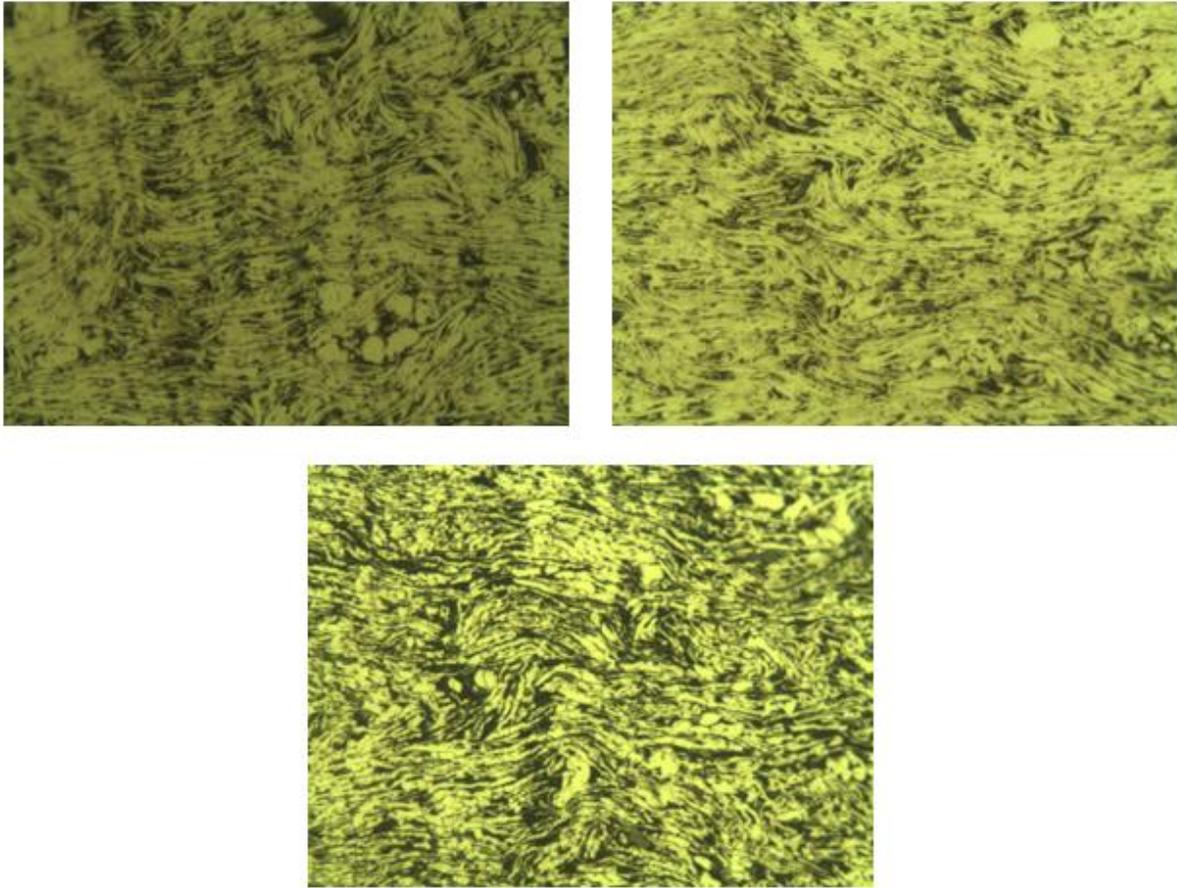


Figura 6.8: Microestructura de muestras de TZM sinterizadas bajo atmósfera de Hidrógeno para distintas condiciones de tiempo y temperatura (Aumento 500X). a) 1400 [°C] por 2 [h]. b) 1400 [°C] por 4 [h]. c) 1600 [°C] por 2 [h].

Todo lo anterior define la microestructura encontrada en las muestras sinterizadas a bajas temperaturas, lo cual podría ser modificado mediante el uso de otros métodos de compactación que puedan producir un cambio en la dirección de las partículas apiladas (aplicación de vibraciones a la matriz llenada por ejemplo) o bien métodos de compactación que incluyan una aplicación de fuerza por 2 o más ejes (biaxial, isostática, etc.).

6.6. EFECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN SOBRE LA MICROESTRUCTURA DEL MATERIAL.

Como se analizó anteriormente, el efecto principal del tiempo y la temperatura sobre la densidad del material es la mayor difusión existente a altas temperaturas y mayores tiempos. Lo anterior, tiene directa influencia en el tamaño de grano de las muestras, debido a que este es un

proceso controlado por difusión. La *Figura 6.9* presenta la evolución del tamaño de grano medio de los compactos de TZM en función de la temperatura y el tiempo de sinterización.

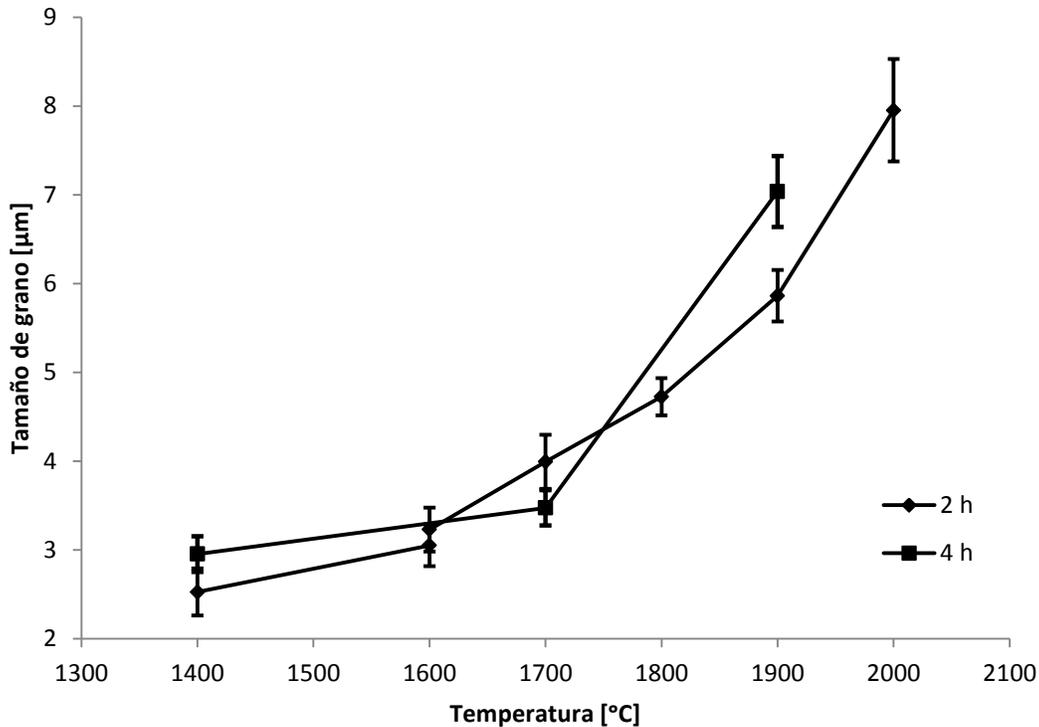


Figura 6.9: Tamaño de grano medio vs. Temperatura de sinterización para compactos de TZM sinterizados bajo atmósfera de Hidrogeno.

Tal y como se esperaba, se observa que el tamaño de grano aumenta con el tiempo y temperatura de sinterización, con excepción de la muestra sinterizada a 1700 [°C], para la cual disminuye de 2 a 4 [h].

Las *Figuras [5.4 – 5.9]* presentan imágenes de la microestructura para las distintas muestras, donde puede observarse la evolución de esta en función de las condiciones de sinterización a las que se sometió a cada compacto.

La microestructura de las muestras sinterizadas a 1400 – 1600 [°C] se caracterizan por presentar granos alargados tipo “hojuela”, gran cantidad de poros de forma irregular y gran tamaño ubicados a lo largo del compuesto formando una matriz interconectada de poros. En todos los casos se observó zonas de crecimiento anormal de grano dentro de la muestra, caracterizadas por granos de forma ovalada y área superior al de los granos alargados. La *Figura F.1* del ANEXO F muestra mediciones realizadas a granos de tamaño anormal para una imagen tomada al compacto sinterizado a 1400 [°C] por 2 [h]. Se aprecia que los tamaños de grano anormal no tienen un tamaño estándar, con anchos que oscilan entre los 4 y 12 [μm]. Se

cree que dichos granos corresponden a partículas de polvo que alcanzaron una elevada dureza durante el proceso de molienda, producto de altas deformaciones y gran presencia de carburos, logrando conservar su forma tras el proceso de compactación y consolidarla durante el proceso de sinterizado.

A partir de los 1700 [°C] de temperatura de sinterización, la microestructura de los compactos presenta distribuciones de tamaño y forma de grano más homogéneas, con importante presencia de poros de gran tamaño y forma irregular, que tienden a disminuir con el aumento de temperatura.

Al observar la microestructura de las muestras, podemos notar el contraste de tamaño de grano entre las muestras sinterizadas a 1700 [°C] y aquellas sinterizadas a mayores temperaturas: a partir de este punto parece acentuarse el crecimiento de grano. Por el contrario, comparando entre si las micrografías de las muestras sinterizadas entre 1800 [°C] y 2000 [°C], no parece existir una diferencia tan pronunciada en el tamaño de grano de las distintas muestras. Lo anterior puede deberse a el efecto que tienen los carburos de la aleación en el crecimiento de grano a altas temperaturas. Como se ha reportado anteriormente, los carburos complejos presentes en compactos de TZM actúan como barreras frente al crecimiento de grano, retardando su crecimiento a altas temperaturas [5] [12] [4] [7]. A partir de los 1800 [°C] se espera que la mayor solubilidad contribuya a disminuir la cantidad de carburos en la muestra, por efecto de la coalescencia y de elementos cuya solubilidad en el Mo aumenta a mayor temperatura. Con lo anterior, sumado al elevado transporte de masa que tiene lugar a altas temperaturas, se entiende que exista un aumento cada vez mayor del tamaño de grano.

Finalmente, se observa que a altas temperaturas la microestructura converge hacia una altamente homogénea conformada por granos de forma irregular y tamaños similares, y poros aislados de forma ovalada (Ver *Figura 5.9*).

6.7. CURVA MAESTRA DE SINTERIZACIÓN.

En la *Figura 5.3* se presenta la curva maestra de sinterización obtenida para los polvos de TZM obtenidos por molienda en medio líquido (Hexano). En este caso, cada uno de los puntos representa una de las condiciones de sinterización estudiadas (Temperatura de 1400 – 2000 [°C] y tiempo entre 2 – 4 [h]), mientras que la línea recta corresponde a la curva proyectada a partir de la ecuación introducida por Blaine et. al. [19] para la densidad relativa normalizada.

Se encontró que el cálculo de los valores de b y c por el método de Newton-Rhapson era de alta complejidad, producto los importantes efectos que producían distintas variables (como el número de iteraciones, la dispersión y cantidad de datos a considerar) en las soluciones obtenidas. Frente a esto, se optó por una linealización de la ecuación 2.4 de la forma,

$$\ln\Theta = c \ln\left(\frac{\rho - a}{1 - \rho}\right) + b \quad 6.1$$

A partir de la cual se pudo determinar con mayor exactitud el valor de las constantes c y b usando el método de los mínimos cuadrados. Los valores obtenidos para los constantes c y b en el caso estudiado ($c= 2,699$ y $b=-24,1$), pueden ser comparados con los obtenidos para las curvas de sinterización de molibdeno de Blaine et al. [19] para observar el efecto de los elementos aleantes en la cinética del proceso. La Tabla 6.1 resume los valores de las constantes obtenidos para los polvos de Mo-TZM y los polvos de molibdeno de dos distintos fabricantes analizados por Blaine.

Tabla 6.1: Comparación entre valores de c y b obtenidos para TZM y polvos de molibdeno puro.

	Mo - TZM	Mo (H-2)	Mo (O-2)
c	2,699	1.74	2.31
b	-24,1	-17	-18.7

Fuente: [19]

Los valores de c y b obtenidos para la aleación Mo-TZM estudiada resultaron ser: mayor en el caso de la conste c , que es un valor inversamente proporcional a la pendiente de la curva maestra, y menor en el caso de b , el cual corresponde al valor para el cual el trabajo de sinterización entrega una densificación del 50%.

El efecto de la diferencia en los valores de las constantes obtenidas para los polvos de TZM versus los valores obtenidos para los polvos de molibdeno puro comerciales, puede apreciarse en la *Figura 6.10*, donde se observa un desplazamiento de la curva de polvos de TZM hacia la izquierda respecto a las curvas de Mo estudiadas por C. Blaine [19], y una pendiente más suave respecto a las otras curvas. Este resultado indica que los polvos de TZM densifican a una tasa más rápida y alcanzan una mayor densidad final para un mismo trabajo de sinterización, lo cual resulta contradictorio al considerar el efecto retardante que se atribuye usualmente a la presencia de carburos en una aleación.

En este caso, la diferencia en el comportamiento de los polvos frente a la sinterización se explicaría por la diferencia en el tamaño de partículas de los polvos, el cual es un factor altamente influyente en la inducción de mayores tasas de densificación (más energía de superficie para llevar a cabo el proceso y mayor difusión atómica) [7] [13]. Se debe considerar que los tamaños de polvo de molibdeno poseían tamaños de partícula iguales (O-2) y superiores (H-2) al tamaño de partícula inicial de molibdeno usado en la preparación de la aleación TZM (tamaño medio ≈ 17 [μm]) por lo que, a pesar de que no se poseen valores para el tamaño de partícula de los polvos tras la molienda, es razonable pensar que existió una reducción del tamaño de estos durante el proceso de aleado mecánico acorde a la teoría.

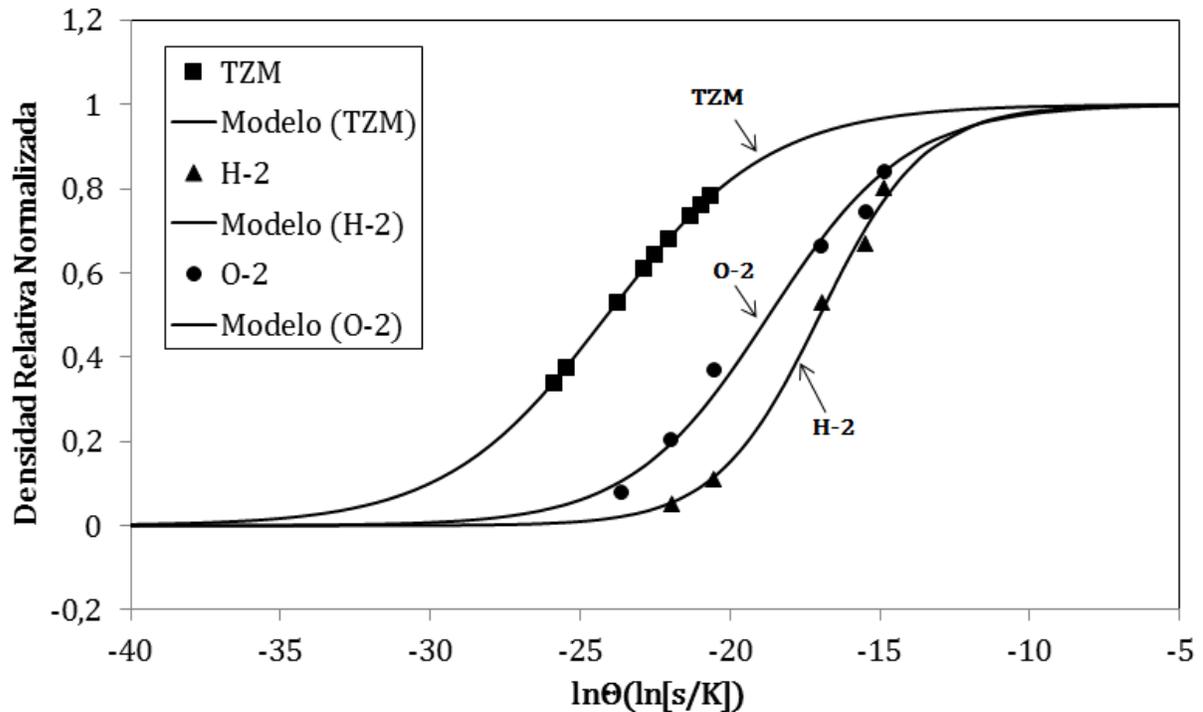


Figura 6.10: Comparación MSC obtenida para polvos de TZM estudiados y para polvos de Mo de distintos fabricantes estudiados por C.Blaine. [19]

Al analizar la curva obtenida para los polvos TZM, se observa que existe una fuerte correlación ($R^2=0,9998$) entre la aproximación numérica realizada y los valores experimentales obtenidos para el experimento. Esta alta correlación encontrada permite inferir que la curva realizada describiría adecuadamente las condiciones de trabajo de sinterización necesarias para obtener una densidad relativa deseada, y puede usarse para obtener altas densidades sin la necesidad de gran cantidad de pruebas. Lo anterior, también se apoya en la hipótesis de Blaine para curvas a polvos de molibdeno [19], donde la densificación solo depende del trabajo de sinterización, por lo que la estimación de las condiciones necesarias para obtener una densidad final deseada podrían ser precisas, aun cuando se desee variar la presión de compactación inicial usada.

Finalmente se debe notar que la curva obtenida, si bien es un modelo que permite predecir el comportamiento de la densidad en función de las variables del proceso, solo es aplicable a la sinterización de polvos de TZM que contengan la composición química obtenida en este experimento.

6.8. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO SOBRE LA DENSIDAD DEL MATERIAL.

La *Tabla 5.14* detalla los valores obtenidos para la densidad de las muestras tras el proceso de recocido para un grupo de compactos de TZM sinterizados previamente a 1900 [°C] por 4 [h] bajo atmósfera de hidrógeno, realizado con el fin de estudiar el efecto de las altas temperaturas en las propiedades de la aleación fabricada bajo las condiciones establecidas para este estudio.

Se observa que la variación de ésta en función de la temperatura es muy pequeña hasta los 700 [°C], y se puede inferir que a estas temperaturas no existen grandes cambios en la densidad del material. Un fenómeno similar se observa al analizar la porosidad, medida por metalografía, presentada en la *Tabla 5.18*, donde se ve que la porosidad presenta escasa variación por sobre los 900 [°C] de temperatura de recocido. Las pequeñas variaciones están contenidas dentro del error asociado a las mediciones, por lo que se puede inferir que no existen variaciones importantes en la porosidad observada en el rango de temperaturas estudiado.

Los resultados obtenidos tanto para la densidad como para la porosidad de las muestras son consistentes con el comportamiento predicho por otros trabajos para las variaciones de densidad de la aleación al ser sometida a altas temperaturas. [7] [12]

6.9. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO SOBRE LA DUREZA Y DEL MATERIAL.

La *Tabla 5.16* presenta los valores obtenidos para la dureza de los compactos en función de la temperatura de recocido muestra. Se observa que la máxima dureza del compacto es de 250 [HV], al igual que la máxima dureza obtenida para la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] y una disminución de la dureza para temperaturas de recocido mayores a 700 [°C]

Por otro lado, al analizar los datos obtenidos para el tamaño de grano de las muestras recocidas (*Tabla 5.19*), se observa un crecimiento casi sostenido del tamaño de grano en función de la temperatura de recocido. Este aumento en el tamaño de grano se traduce en una disminución directa del endurecimiento por límite de grano de la muestra. La fuerte relación existente entre estas dos variables puede observarse comparando la *Figura 6.11* versus la *Figura 6.12*, donde a partir de los 700 [°C] se aprecia una disminución sostenida de la dureza frente a un aumento constante del tamaño de grano.

Finalmente, es esperable que el tratamiento térmico de recocido del material haya producido una disminución de la dureza del compacto producto de una recuperación del material o bien por solución sólida a altas temperaturas [3]. En el caso del endurecimiento por densidad de dislocaciones, no es posible medir su contribución exacta a la dureza de la muestra a partir de los datos recopilados para el experimento. Aun así pero podemos inferir que, independiente de

su valor original, habría una disminución de la densidad de dislocaciones durante el tratamiento térmico, lo que es consistente con la teoría y los resultados encontrados [28].

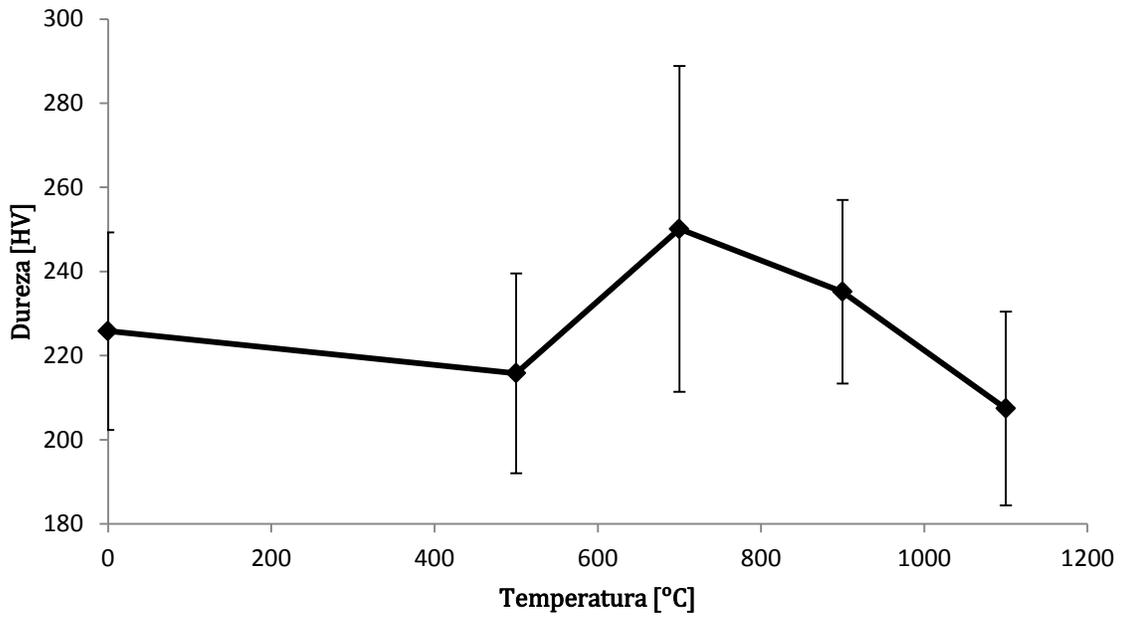


Figura 6.11: Dureza de compactos de TZM versus temperatura de recocido para 1 hora de tratamiento bajo atmósfera de Argón.

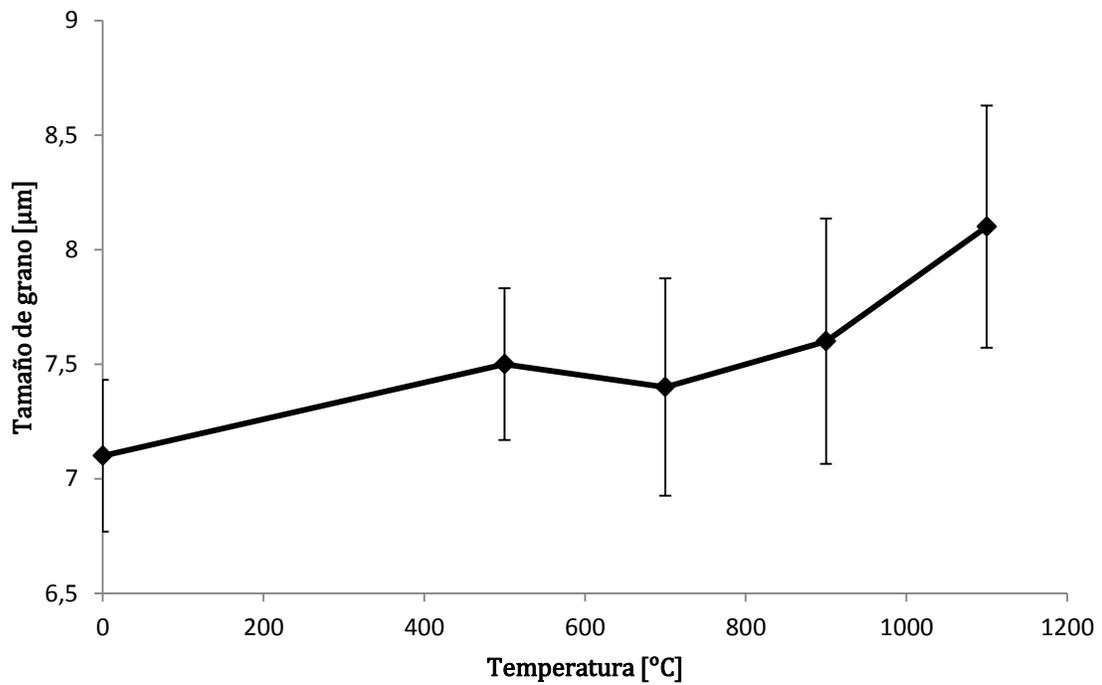


Figura 6.12: Tamaño de grano en compactos de TZM versus temperatura de recocido para 1 hora de tratamiento térmico bajo atmósfera de argón.

6.10. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO SOBRE LA MICROESTRUCTURA DEL MATERIAL.

La *Figura 5.30* muestra las micrografías obtenidas para las muestras sinterizadas a 1900 [°C] por 4 [h] y posteriormente recocidas a diversas temperaturas (500, 700, 900, 1100 [°C]). La microestructura característica de las muestras es de granos de forma irregular y valores de tamaño de grano aproximados, con una distribución homogénea de partículas y poros mayormente alargados ubicados preferentemente cerca de los bordes de grano.

Debido a la magnitud del cambio en el tamaño de grano (máximo de $\approx 0,8$ [μm]) es difícil observar el aumento del tamaño de grano a simple vista entre las muestras recocidas a distintas temperaturas. Lo que sí es posible observar con mayor facilidad, es el cambio en el tamaño de grano entre la muestra sinterizada a 1900 [°C] por 4 [h] sin tratamiento térmico posterior, y las muestras que fueron sometidas a un recocido bajo distintas temperaturas.

Por el contrario, sí se puede observar el cambio en la distribución y forma de la porosidad entre las muestras recocidas a distintas temperaturas. En este caso, los poros tienden a reducir su tamaño y adoptar formas más redondeadas, ubicándose en torno a los bordes de grano. Se observa que la muestra sometida a recocido a temperatura de 900 [°C] posee una menor cantidad de poros y en general de menor tamaño en relación a las otras muestras. Esto último es consistente con los valores obtenidos para la porosidad y densidad de los compactos.

7. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó satisfactoriamente la preparación de compactos de TZM por medio de pulvimetalurgia y aleado mecánico en medio líquido. Para lo anterior, se realizaron los procesos de aleado mecánico y compactación en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile

7.1. EFECTO DE LAS DISTINTAS VARIABLES EN EL COMPORTAMIENTO DE LA ALEACIÓN

Efecto de la adición de carbono mediante líquido de molienda y las condiciones de molienda sobre las características del polvo obtenido.

La adición de carbono a través del líquido de molienda resultó un proceso de difícil control, que derivó en mezclas de polvos con contenidos de carbono superiores al esperado y alta pérdida de los elementos aleantes, Ti y Zr, en el líquido de molienda. Por otro parte, el proceso de aleado mecánico provocó un alto grado de contaminación por hierro, níquel y cromo en la muestra.

Efecto de la presión de compactación sobre la densidad del material.

Tras el proceso de compactación de las muestras, se observó un alto agrietamiento en la parte superior de los compactos. También, se observó una distribución no homogénea de la densidad a lo largo de los compactos, con mayor presencia de porosidad en los bordes más alejados del punto de aplicación.

Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la densidad del material.

El análisis de la densidad de las muestras sinterizadas, muestra un aumento de esta en función del tiempo y la temperatura de sinterización, con un máximo de densidad para la sinterización realizada a 1900 [°C] por 4 [h], siendo la temperatura un factor mucho más influyente que el tiempo sobre la densidad final. Por el contrario, se observa una disminución de la porosidad con el aumento del tiempo y temperatura de sinterización.

Efecto del tiempo y la temperatura de sinterización sobre la dureza del material.

Para la aleación estudiada la dureza de los compactos sinterizados presenta un aumento en función del tiempo y temperatura de sinterización, alcanzando un máximo de 250 [HV] para la sinterización realizada a 1900 [°C] por 4 [h].

Este valor resultó superior a la dureza de aleaciones comerciales ofertadas en el mercado a pesar de tener una menor densidad, lo cual abre el camino para nuevas aplicaciones y constituye una motivación para el estudio de mecanismos que permitan obtener altas densidades para compactos fabricados por la vía de la pulvimetalurgia.

Efecto de la presión de compactación sobre la microestructura del material sinterizado.

La presión de compactación usada para el conformado de las muestras, tuvo dos efectos en el producto final obtenido. Por una parte, se tradujo en un agrietamiento interno de las muestras y una distribución no homogénea de la porosidad, presente en todas las muestras.

A bajas temperaturas de sinterización, la compactación también influye directamente la forma de la microestructura dando como resultado granos largos y planos con una orientación preferencial.

Efecto del tiempo y temperatura de sinterización sobre la microestructura del material.

El análisis de la microestructura de las muestras sinterizadas muestra la evolución en función del tiempo y la temperatura de sinterización caracterizados por un aumento sostenido en el tamaño de grano.

Por otra parte, al aumentar el tiempo y la temperatura de sinterización se observa también un cambio en la forma de granos, desde una microestructura de granos largos y hacia una microestructura compuesta por granos de forma irregular y tamaños similares, altamente homogénea.

Curva maestra de sinterización.

La curva maestra de sinterización obtenida a partir del modelos de Su y Johnson [18] entregó una curva con una alta correlación ($R^2=0,9998$), lo cual permite inferir que la expresión propuesta del modelo de curva describiría bien el efecto de las variables sobre la densidad final de las muestras. Los valores obtenidos para los coeficientes fueron $b = - 24,1$ y $c = 2,699$.

Efecto de la temperatura de recocido sobre la dureza y microestructura del material

Las mediciones a la dureza de las muestras tras el proceso de recocido indican una disminución de la dureza del material a partir de los 700 [°C] de temperatura de recocido. Lo anterior es consecuente con el aumento constante del tamaño de grano en función de la temperatura, observado por microscopia óptica.

7.2. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

El presente trabajo y las condiciones usadas proveen una base para la realización de diversos trabajos que permitan profundizar el conocimiento respecto a la influencia de las variables en la microestructura y las propiedades mecánicas del material, con el fin de mejorar el producto final obtenido. Se propone:

- Variar las condiciones de presión de compactación, tiempo y temperatura de sinterización para los polvos obtenidos mediante los métodos aplicados en este trabajo, con el fin de profundizar el efecto de las variables en el comportamiento del material, y agregar información a la curva maestra de sinterización desarrollada para los polvos estudiados.

- Preparar compactos de TZM bajo iguales condiciones de presión de compactación, tiempo y temperatura de sinterización para polvos obtenidos a partir de: a) Molienda en medio líquido con agente de control de proceso con contenido de carbono, y b) Molienda en seco. Lo anterior permite un estudio más completo del efecto del carbono añadido a través del líquido de molienda sobre la formación de carburos en el material y sus efectos en las propiedades de este.
- Estudiar el efecto del tiempo de molienda en medio líquido en la microestructura y las propiedades de la aleación sinterizada, con énfasis la obtención de polvos de tamaño nanométrico y la evolución del tamaño de grano durante el proceso posterior de sinterización. Estos resultados permitirían realizar una comparación directa con los trabajos de referencia analizados a lo largo de la discusión, y establecer la importancia de los distintos mecanismos de endurecimiento en la dureza del material.
- Estudiar la obtención de compactos por el método de compactación en caliente, con el fin de obtener mayores densidades a menores temperaturas, y controlar el crecimiento de grano de las muestras.

7.3. COMENTARIO FINAL

La aleación TZM corresponde hoy en día, a una aleación de creciente interés en diversas industrias donde existen condiciones de trabajo que implican altas temperaturas y esfuerzos asociados. Sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia a las altas temperaturas y a la corrosión por metales líquidos han motivado diversas investigaciones en los últimos años orientadas a entender y mejorar las características de esta aleación.

El estudio de este tipo de materiales permite a la Universidad de Chile realizar una contribución no solo al desarrollo de importantes industrias a nivel mundial, sino que también entrega un valor agregado al principal subproducto de la minería del cobre y segundo producto minero de exportación, actividad de carácter primordial en el desarrollo de la nación.

De esta forma, se espera que los estudios realizados se transformen en una contribución tanto a la industria extranjera como a la nacional, y sea un incentivo para continuar la participación de la Universidad de Chile en el estudio de materiales a la vanguardia de la industria mundial, pensando en el desarrollo del país.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, Vol 4., Chemical Rubber Publishing Company., 1994.
- [2] J. A. Lindermann, «Measurement of the Thermophysical Properties of Pure Molybdenum,» de *17th Plansee Seminar*, 2009.
- [3] F. Jinglian , L. Mingyuan , C. Huichao, T. Jiamin and H. Boyun, "Effect of alloying elements Ti, Zr on the property and microstructure of molybdenum.," *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 27, pp. 78 - 82, 2009.
- [4] S. Majumdar, R. Kapoor, S. Raveendra, H. Sinha, I. Samajdar, P. Bhargava, J. K. Chakravarty, I. G. Sharma y A. K. Suri, «A study of hot deformation behavior and microstructural characterization of Mo–TZM alloy,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, pp. 545-551, 2009.
- [5] E. Ahmandi, M. Malekzadeh y S. K. Sadrnezhad, «Preparation of nanostructured high-temperature TZM alloy by mechanical alloying and sintering.,» *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, pp. 141 - 145, 2011.
- [6] S. Majumdar, I. G. Sharma, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava y R. Tewari, «A study on preparation of Mo–0.6Ti–0.2Zr–0.02C alloy by mechanical alloying and hot isostatic pressing, and its characterization,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, pp. 562 - 566, 2009.
- [7] S. Majumdar, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava y I. G. Sharma, «Densification and grain growth during isothermal sintering of Mo and mechanically alloyed Mo-TZM.,» *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 4158-4168, 2009.
- [8] D. Bandyopadhyay, B. Halder , R. C. Sharma y N. Chakraborti, «The Ti-Mo-C (Titanium-Molybdenum-Carbon) System,» *Journal of Phase Equilibria*, vol. 20, n° 3, pp. 332-336, 1999.
- [9] D. Fister y W. Wierzch, «Molybdenum powder mixture for TZM». United States Patente 5435829, 25 July 1995.
- [10] D. R. Ervin, D. I. Bourell, C. Persad y L. Rabenberg, «Structure and Properties of High Energy, High Rate Consolidated Molybdenum Alloy TZM,» *Material Science and Engineering A*, vol. 102, pp. 25-30, 1988.
- [11] S. P. Chakraborty, S. Banerjee, K. Singh, I. G. Sharma, A. K. Grover y A. K. Suri, «Studies on the development of protective coating on TZM alloy and its subsequent characterization,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 207, pp. 240-247, 2008.

- [12] T. Mrotzek, A. Hoffmann y U. Martin, «Hardening mechanisms and recrystallization behaviour of several molybdenum alloys,» *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 24, pp. 298-305, 2006.
- [13] R. M. German, Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industry, 1994.
- [14] E. P. DeGarmo, J. T. Black y R. A. Kohser, Materials and Processes in Manufacturing, New York: Macmillan Publishing Co., 1988.
- [15] C. Suryanarayana, «Mechanical alloying and milling,» *Progress in Materials Science*, vol. 42, n° 1-2, pp. 1-184, 2001.
- [16] L. Li y M. On Lai, Mechanical Alloying, Springer, 1998.
- [17] R. Moroni, *Sinterización de molibdeno con fase líquida de cobre a partir de polvos aleados mecánicamente.*, Santiago: Memoria de Título de Ingeniería, Universidad de Chile., 2011.
- [18] D. Lynn Johnson y S. Hunghai, «Master Sintering Curve: A practical Approach to Sintering,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n° 12, pp. 3211-3217, 1996.
- [19] D. C. Blaine, J. D. Gurosik, S. J. Park, D. F. Heaney y R. M. German, «Master sintering curve concepts as applied to the sintering of molybdenum.,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37A, pp. 715 - 720, 2006.
- [20] P. G. Shewmon, Diffusion in solids, USA: McGraw-Hill Book Company, 1963.
- [21] Z. Fang, Sintering of Advanced Materials, Utah: Woodhead Publishing, 2010.
- [22] E. Hall, «The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results,» *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 64, pp. 747 - 753, 1951.
- [23] N. Petch, «The Cleavage Strength of Polycrystals,» *J. Iron Steel Inst. London*, vol. 173, pp. 25 - 28, 1953.
- [24] C. Rivas, *Compactación y sinterización de polvos obtenidos por aleación mecánica de Cu-1,2%p Al, Cu-2,3%p Ti y Cu-2,7%p V*, Santiago: Memoria de Título de Ingeniería, Universidad de Chile, 2008.
- [25] O. Blaschko, P. Fratzl, P. Weinzierl, G. Ernst, K. Spiradek y T. Schwertner, «Pore evolution during sintering in molybdenum,» *Philosophical Magazine A*, vol. 56, n° 5, pp. 615-624, 1987.
- [26] R. Glas, O. Blaschko, G. Krexner y F. Weinzierl, «Porosity evolution in sintering systems,» *Journal de Physique IV*, vol. 3, pp. 345-347, 1993.
- [27] H. H. Moerkurova, «Molybdenum metallurgy,» de *Metallurgy Industry Press*, Beijing,

1984.

[28] M. G. Ashby y D. R. Jones, Engineering Materials 1, Oxford: Butterworth Heinemann, 1996.

9. ANEXOS

ANEXO A

Imágenes SEM de los polvos de TZM molidos por 5 [h].

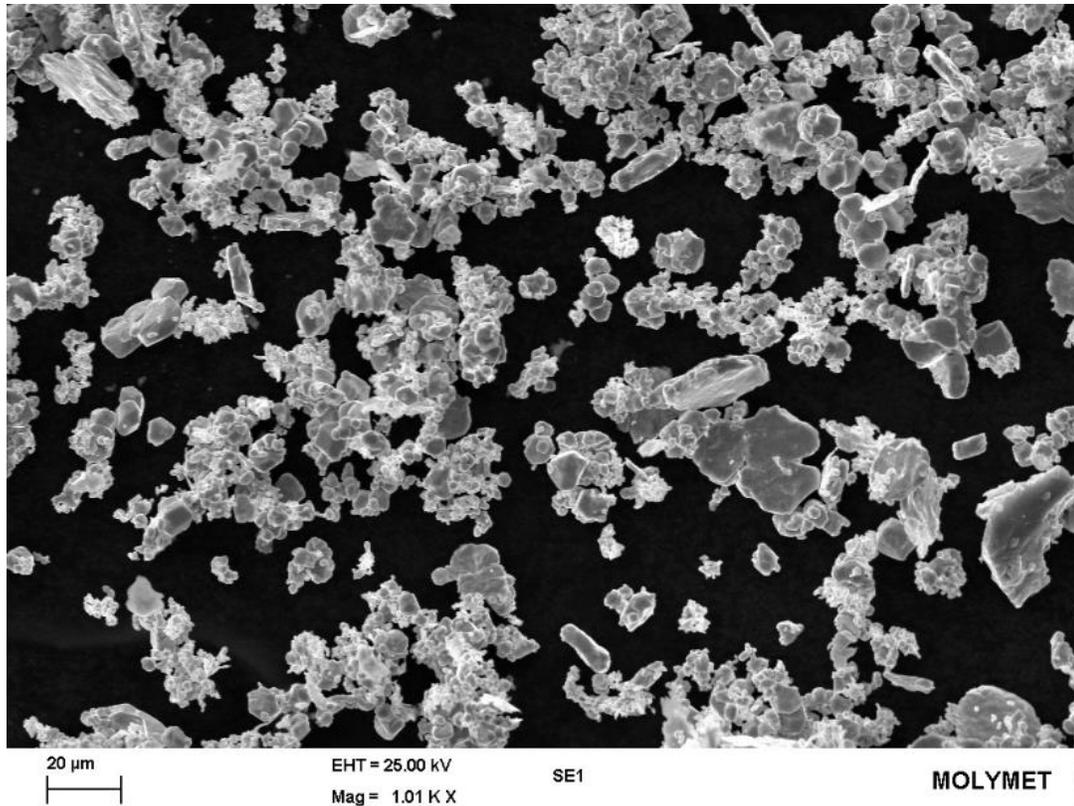


Figura A.1: Imagen SEM de los polvos de TZM obtenidos tras una molienda de 5 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno. Mag = 1.01 K X.

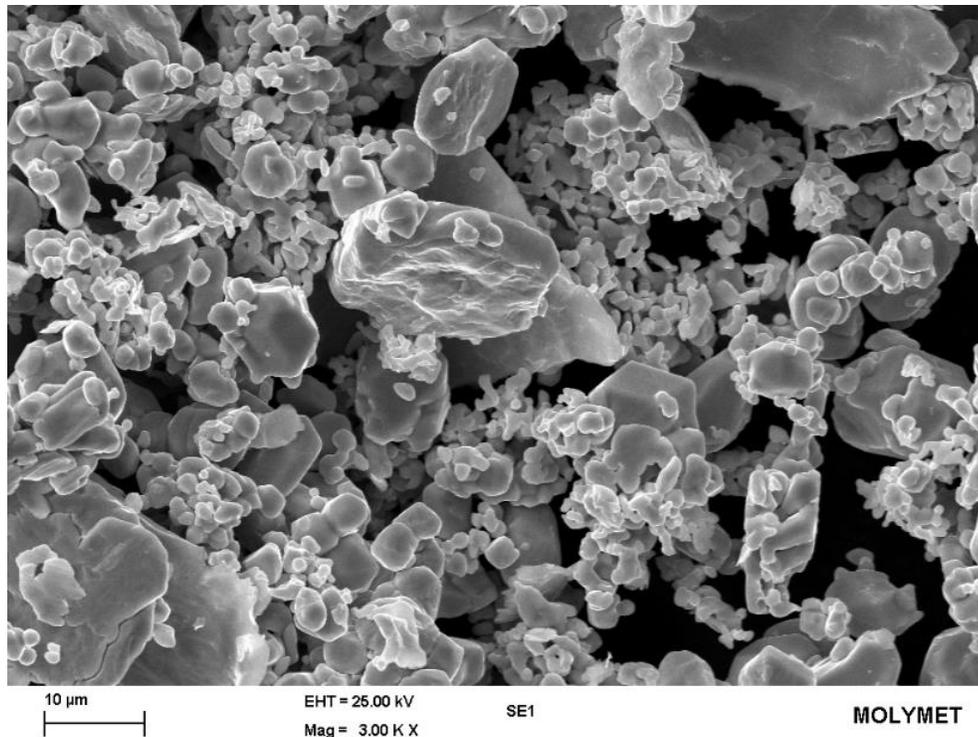


Figura A.2: Imagen SEM de los polvos de TZM obtenidos tras una molienda de 5 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno. Mag = 3.00 K X.

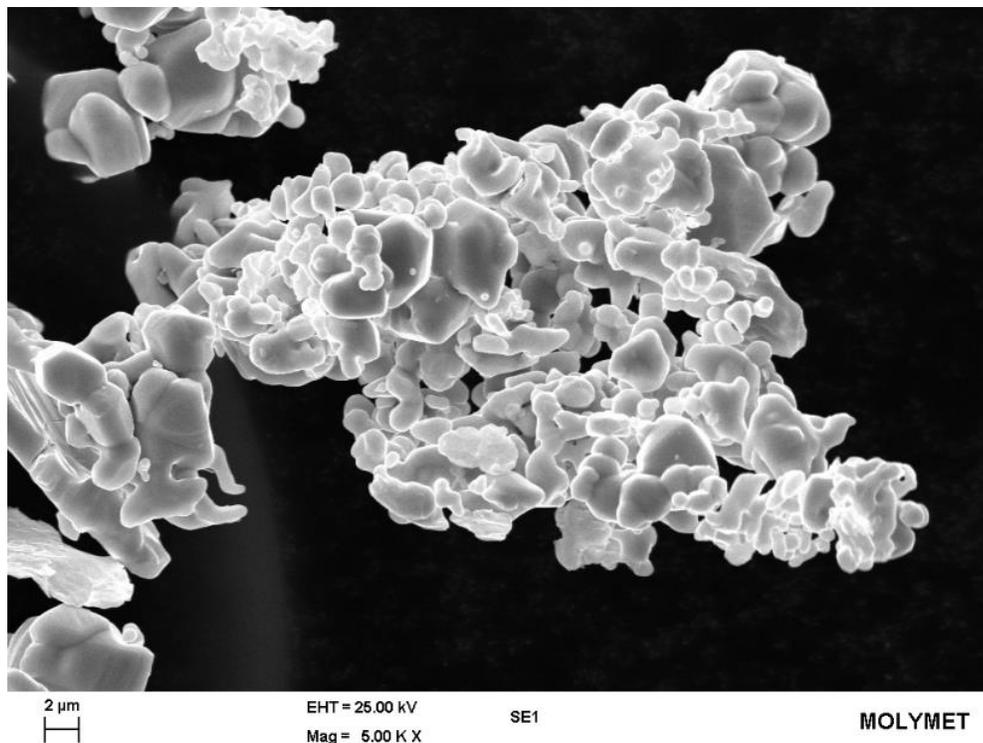


Figura A.3: Imagen SEM de los polvos de TZM obtenidos tras una molienda de 5 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno. Mag = 1.01 K X.

ANEXO B

Dimensiones de los compactos de TZM tras compactación y sinterización.

Tabla B.1: Dimensiones de compactos de TZM pre y post sinterización, fabricados a partir de polvos obtenidos tras una molienda de 10 [h] en medio líquido (Hexano) bajo atmosfera de Nitrógeno.

<i>Muestra</i>	Compactos en Verde		Compactos Sinterizados	
	<i>Diámetro (mm)</i>	<i>Altura (mm)</i>	<i>Diámetro (mm)</i>	<i>Altura (mm)</i>
1400[°C] - 2[h]	9,4	3,6	9	3,4
1400[°C] - 4[h]	9,4	3,5	8,9	3,4
1600[°C] - 2[h]	9,4	3,5	8,9	3,1
1600[°C] - 2[h]	9,4	3,6	8,9	3,1
1700[°C] - 2[h]	9,4	3,6	8,6	3,1
1700[°C] - 4[h]	9,4	3,5	8,5	3
1800[°C] - 2[h]	9,4	3,6	8,5	3
1900[°C] - 2[h]	9,4	3,6	8,5	3
1900[°C] - 4[h]	9,4	3,4	8,3	2,9
2000[°C] - 2[h]	9,4	3,6	8,5	3,1

ANEXO C

Energía libre de Gibbs para la formación de distintos carburos.

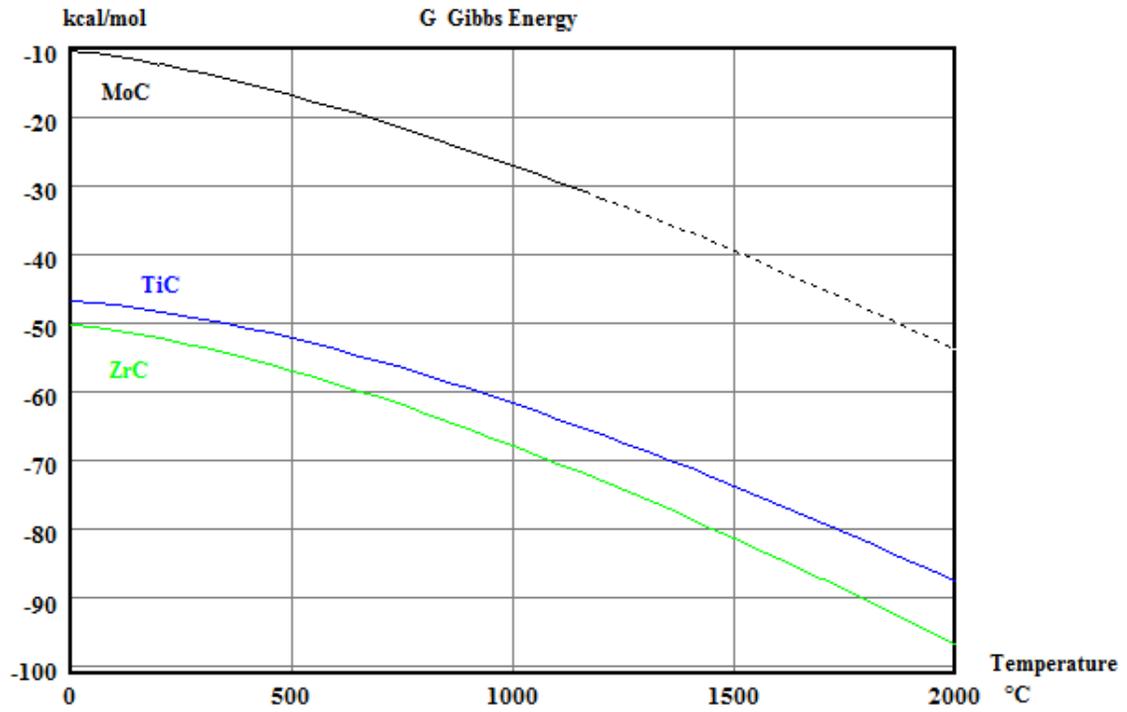


Figura C.1: Energía Libre de Gibbs asociada a la formación de distintos carburos en función de la temperatura. [Fuente: elaboración propia]

ANEXO D

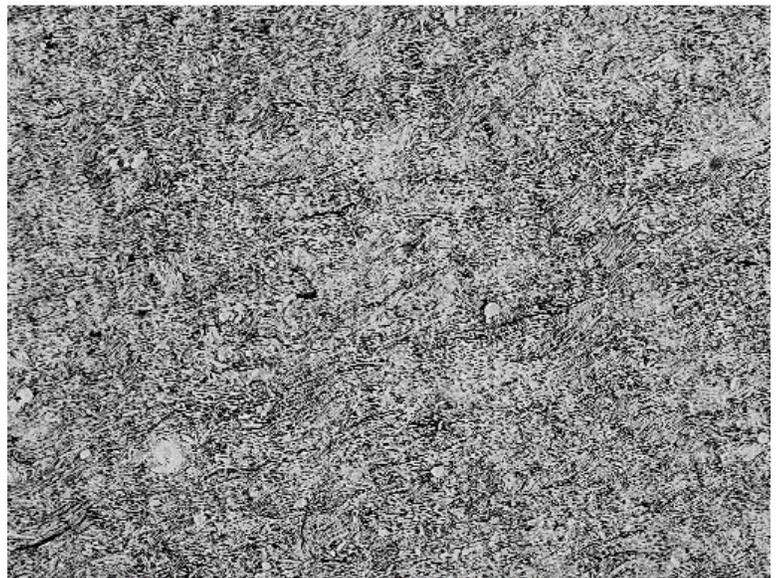
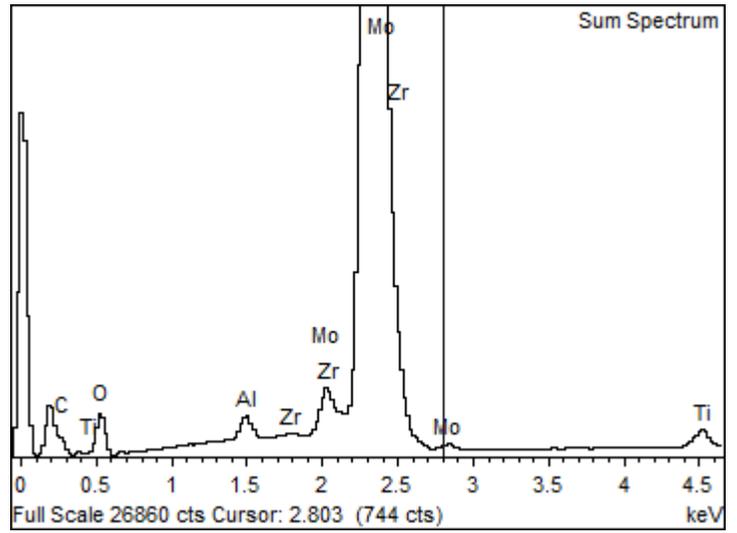
Informe EDS realizado por la Empresa Molymet a un grupo de muestras. Las condiciones de sinterización de cada una de las muestras se indican en la *tabla D.1*.

Tabla D.1: Detalle de las condiciones de sinterización para las probetas analizadas.

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura de Sinterización [°C]</i>	<i>Tiempo de sinterización [h]</i>
1	1400	2
2	1400	4
3	1700	2
4	1700	4
5	1900	2
6	1900	4
7	2000	2

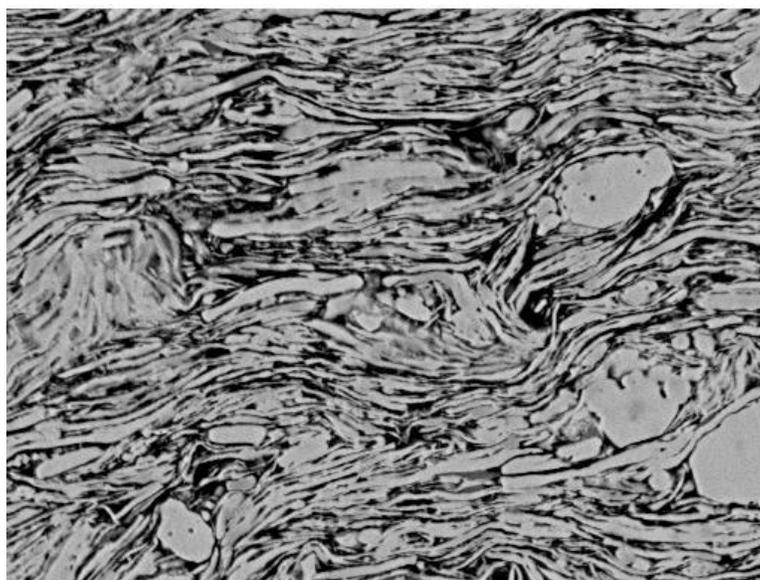
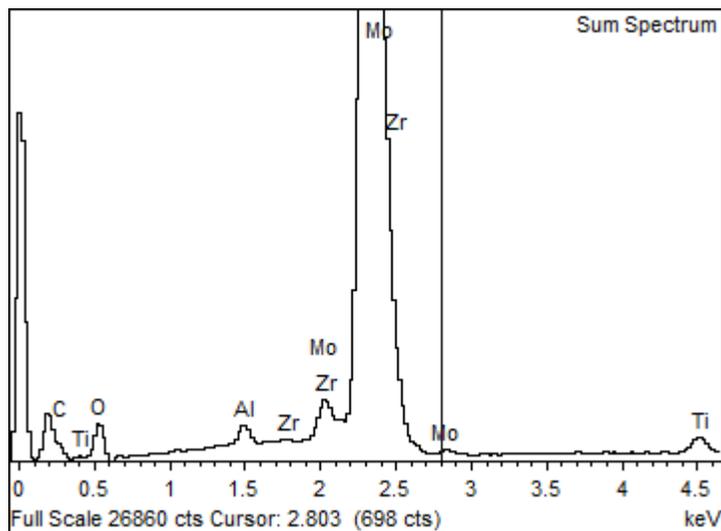
MUESTRA 1

Element	Weight%	Atomic%
C K	10.24	30.30
O K	19.14	42.51
Al K	0.71	0.93
Ti K	0.94	0.70
Zr L	1.40	0.55
Mo L	67.57	25.02
Totals	100.00	



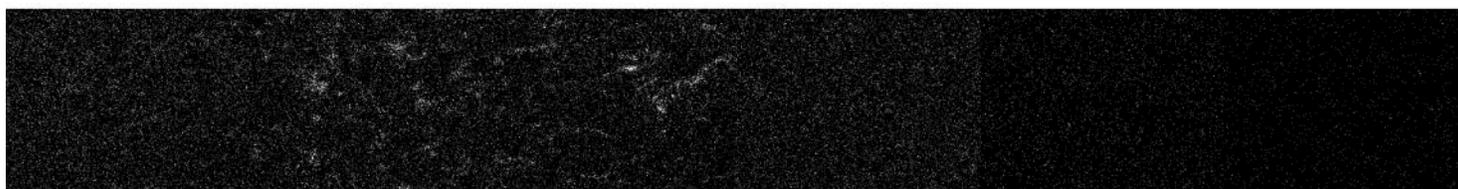
MUESTRA 1

Element	Weight%	Atomic%
C K	9.66	29.20
O K	18.81	42.69
Al K	0.67	0.90
Ti K	0.94	0.71
Zr L	1.40	0.56
Mo L	68.53	25.94
Totals	100.00	



40µm

Electron Image 1



O Ka1

Al Ka1

Ti Ka1

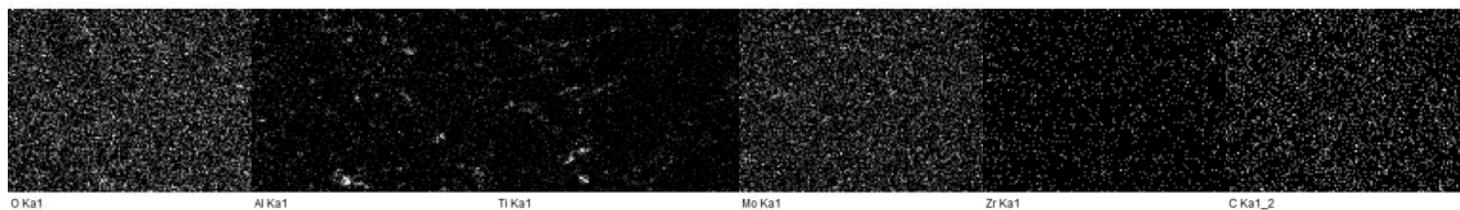
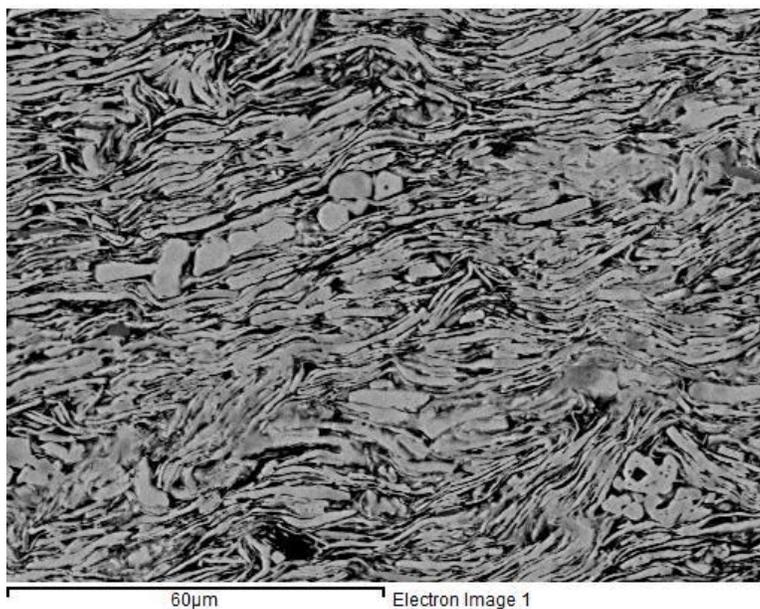
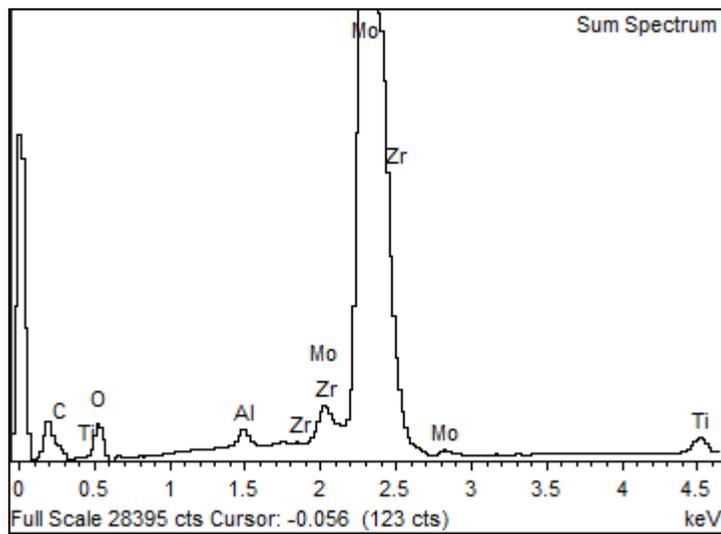
Mo Ka1

C Ka1_2

Zr Ka1

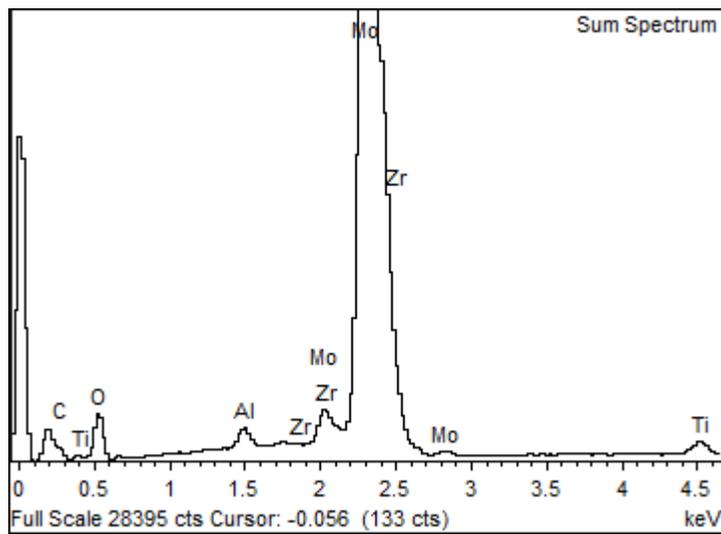
MUESTRA 1

Element	Weight%	Atomic%
C K	9.65	28.67
O K	19.74	44.04
Al K	0.64	0.84
Ti K	1.03	0.77
Zr L	1.39	0.54
Mo L	67.56	25.14
Totals	100.00	



MUESTRA 2

Element	Weight%	Atomic%
C K	7.92	22.26
O K	25.23	53.22
Al K	0.75	0.94
Ti K	0.87	0.61
Zr L	1.37	0.51
Mo L	63.85	22.46
Totals	100.00	



200µm

Electron Image 1



O Ka1

Al Ka1

Ti Ka1

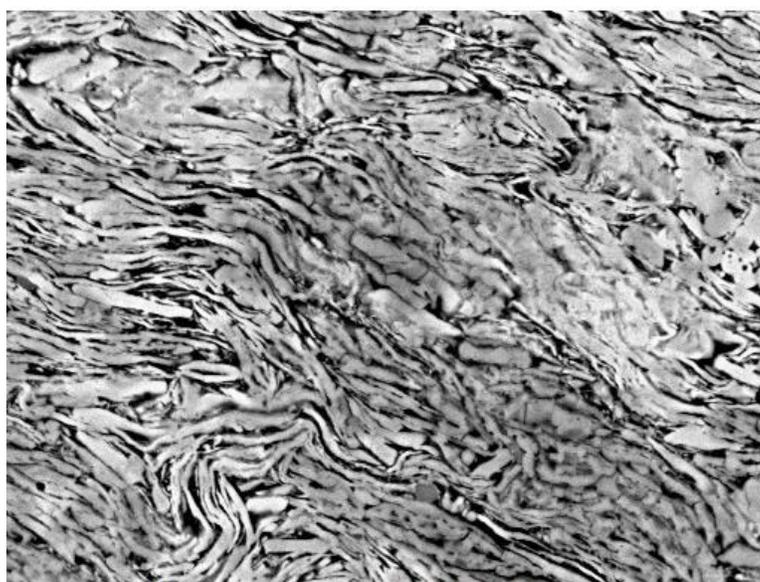
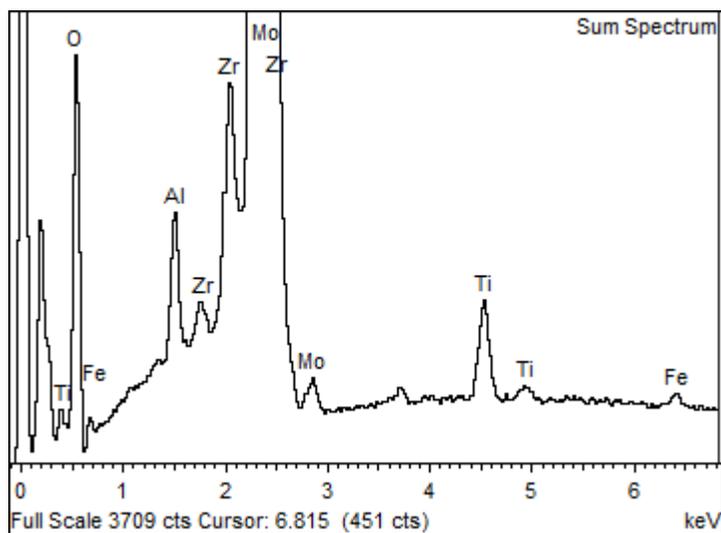
Mo Ka1

Zr Ka1

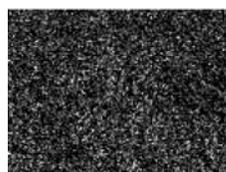
C Ka1_2

MUESTRA 2

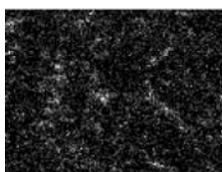
Element	Weight%	Atomic%
O K	28.99	70.08
Al K	0.81	1.17
Ti K	0.95	0.77
Fe K	0.16	0.11
Zr L	1.37	0.58
Mo L	67.72	27.30
Totals	100.00	



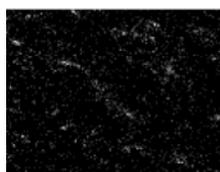
Electron Image 1



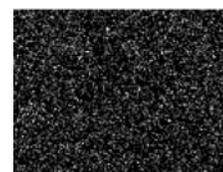
O Ka1



Al Ka1



Ti Ka1



Mo Ka1



C Ka1_2



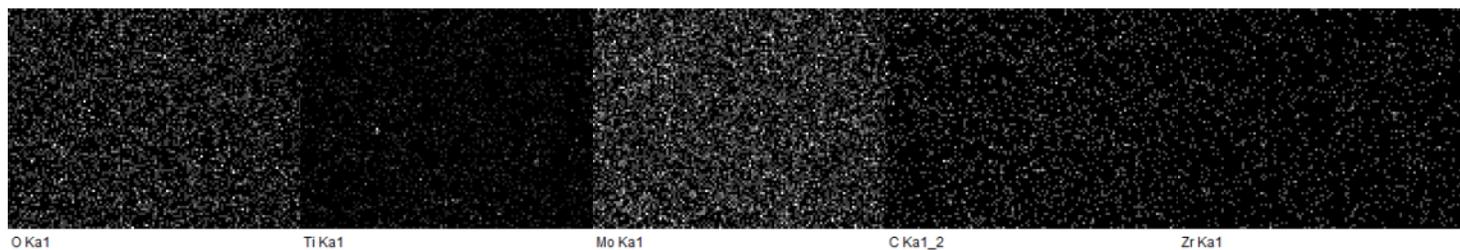
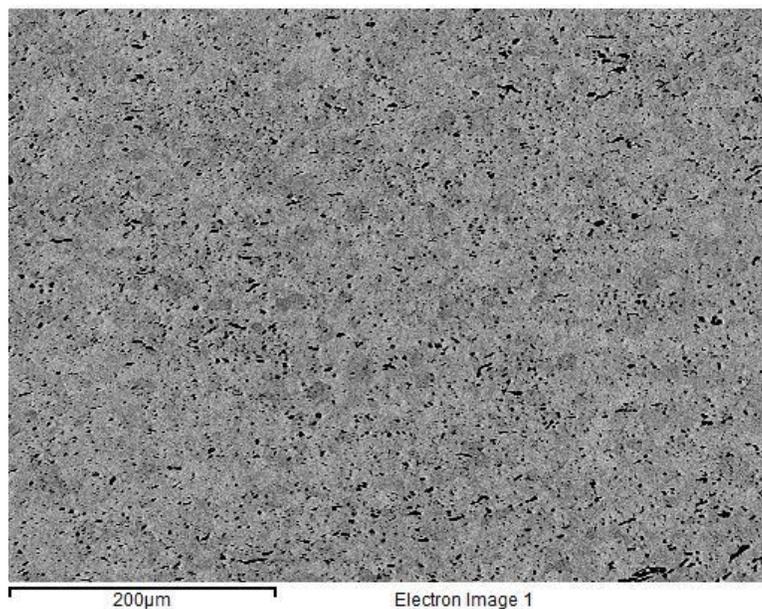
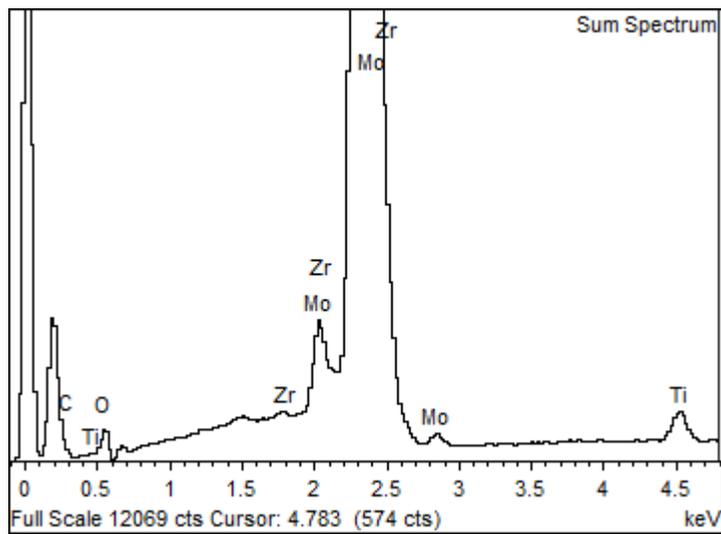
Fe Ka1



Zr Ka1

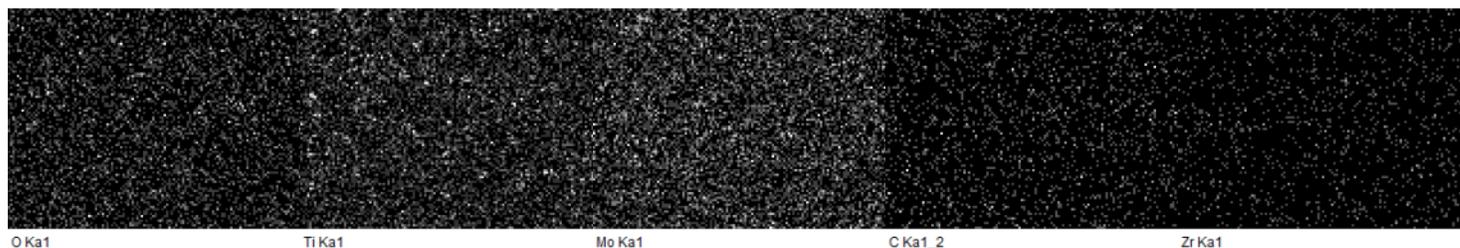
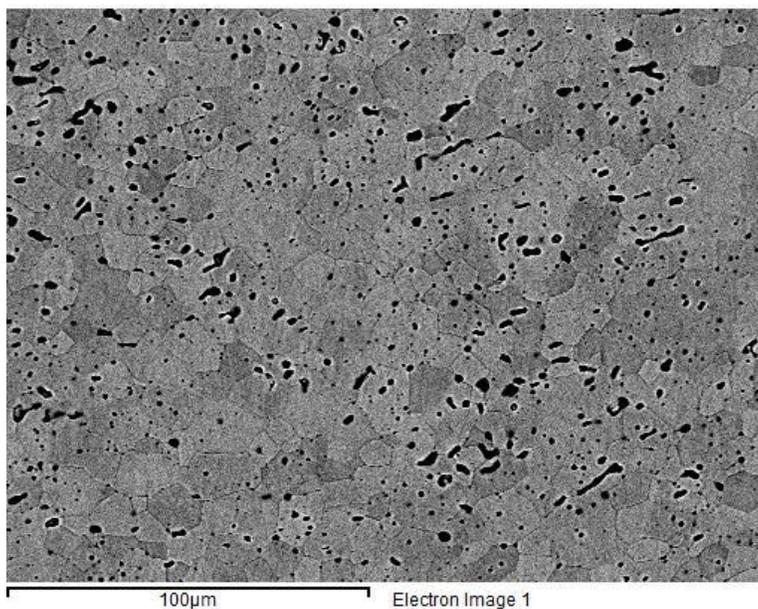
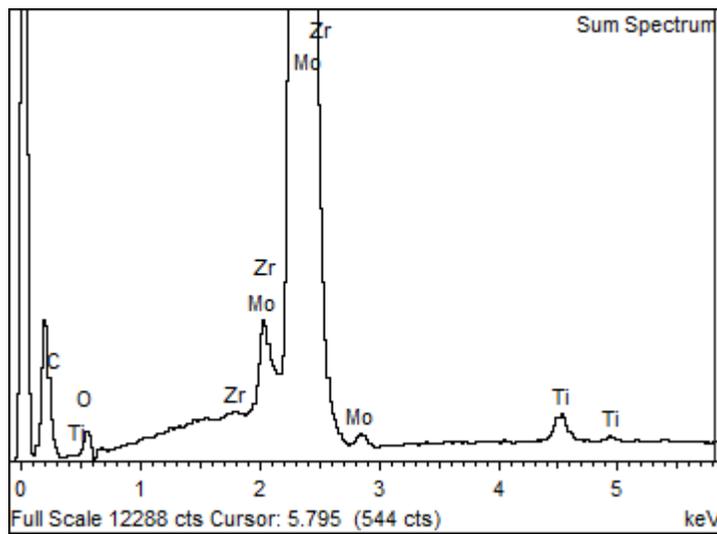
MUESTRA 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.03	16.01
O K	5.79	22.95
Ti K	1.10	1.45
Zr L	1.88	1.30
Mo L	88.20	58.28
Totals	100.00	



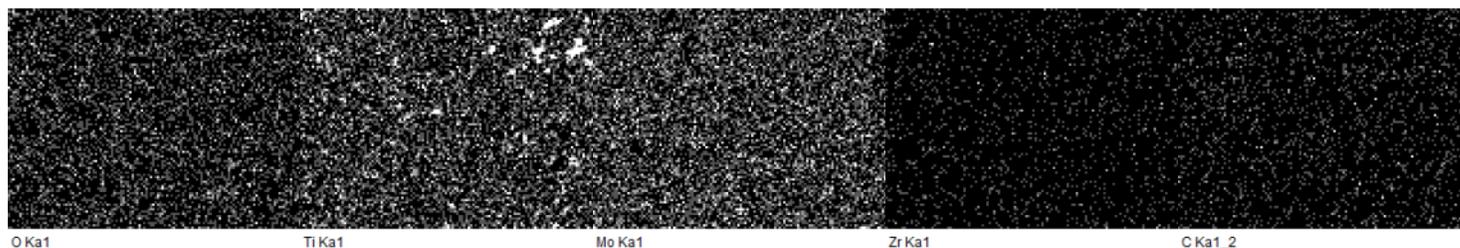
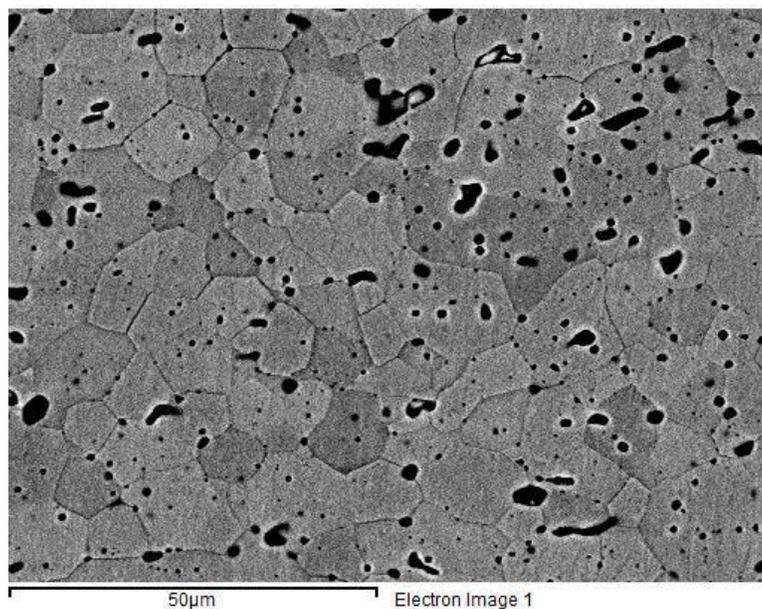
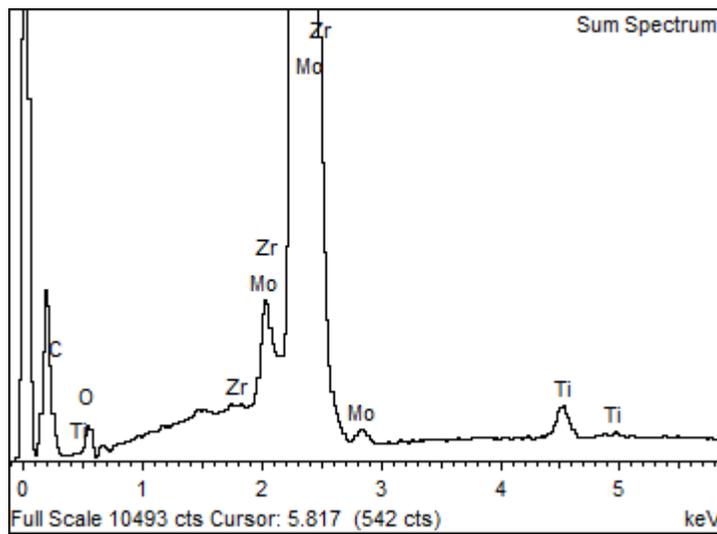
MUESTRA 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.26	17.18
O K	5.53	21.90
Ti K	0.95	1.25
Zr L	1.85	1.29
Mo L	88.41	58.38
Totals	100.00	



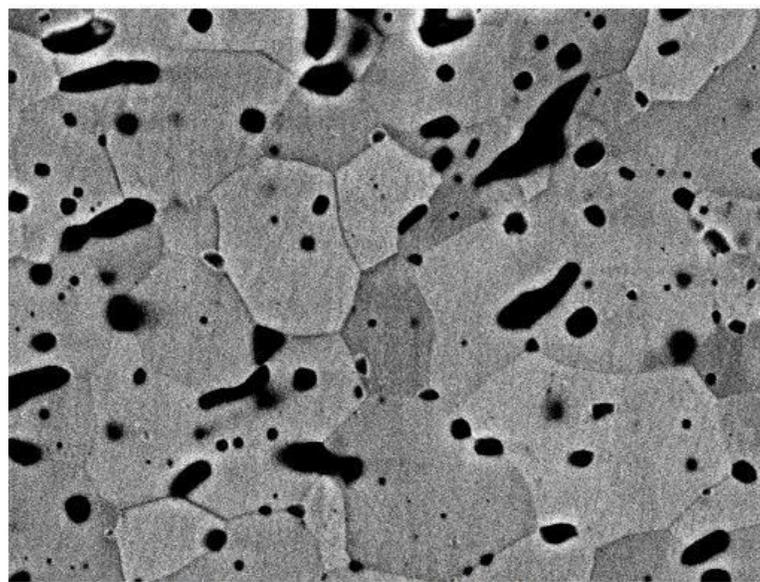
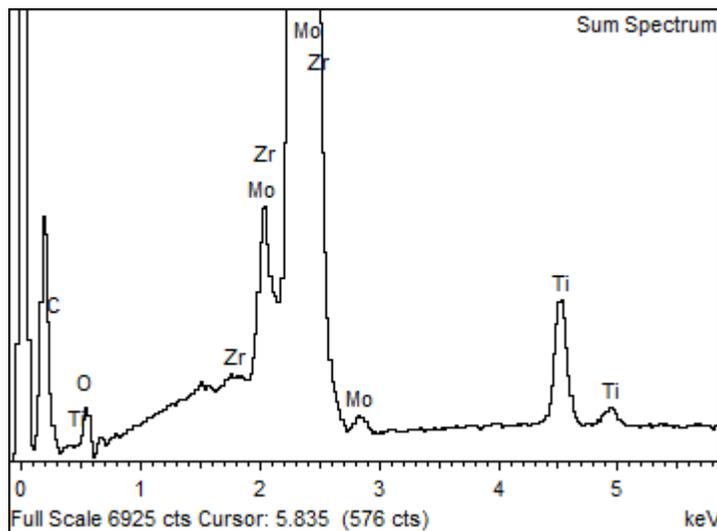
MUESTRA 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	2.86	15.20
O K	5.85	23.34
Ti K	0.99	1.31
Zr L	1.79	1.25
Mo L	88.51	58.89
Totals	100.00	

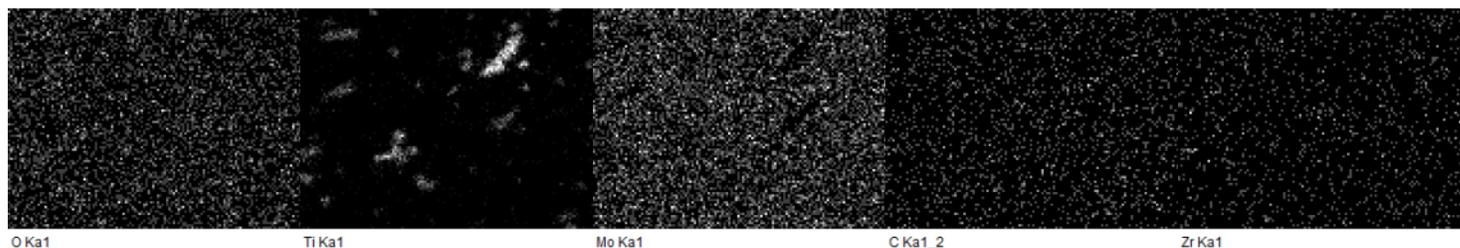


MUESTRA3

Element	Weight%	Atomic%
C K	1.88	9.95
O K	6.99	27.79
Ti K	2.67	3.55
Zr L	2.24	1.56
Mo L	86.22	57.15
Totals	100.00	



20µm Electron Image 1



O Ka1

Ti Ka1

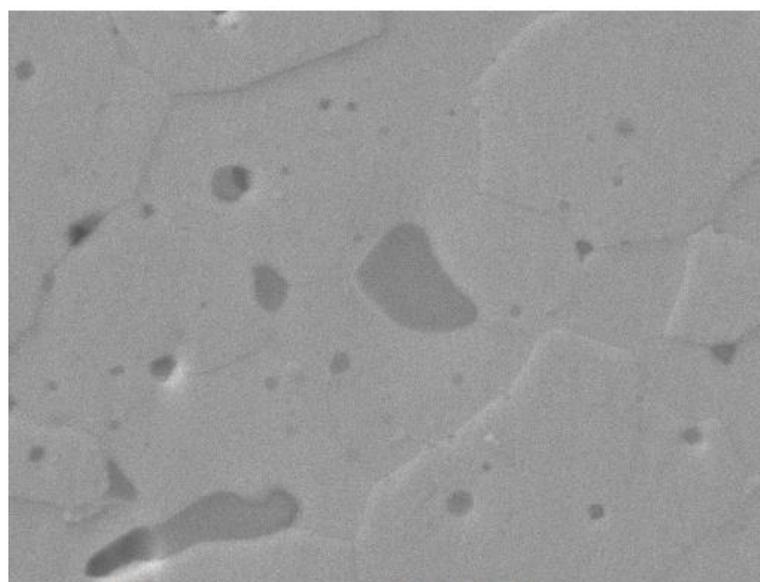
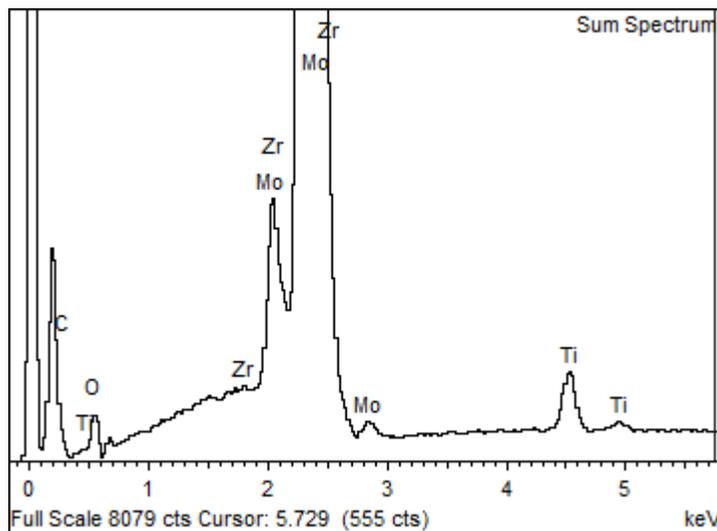
Mo Ka1

C Ka1_2

Zr Ka1

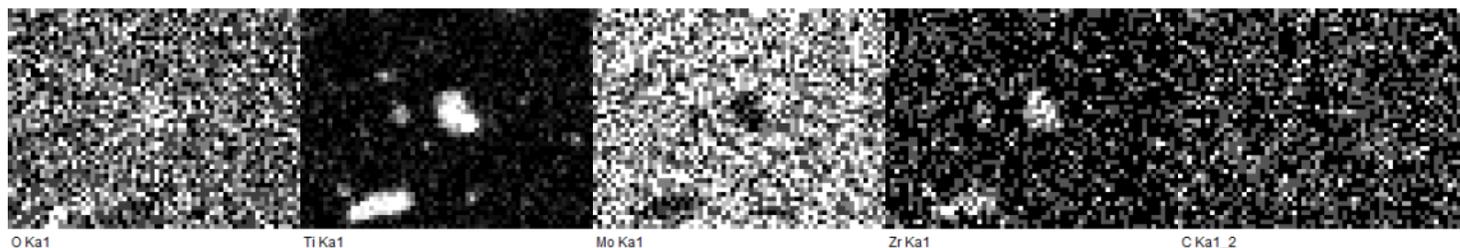
MUESTRA 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.58	17.92
O K	6.55	24.64
Ti K	1.44	1.81
Zr L	3.32	2.19
Mo L	85.12	53.43
Totals	100.00	



10µm

Electron Image 1



O Ka1

Ti Ka1

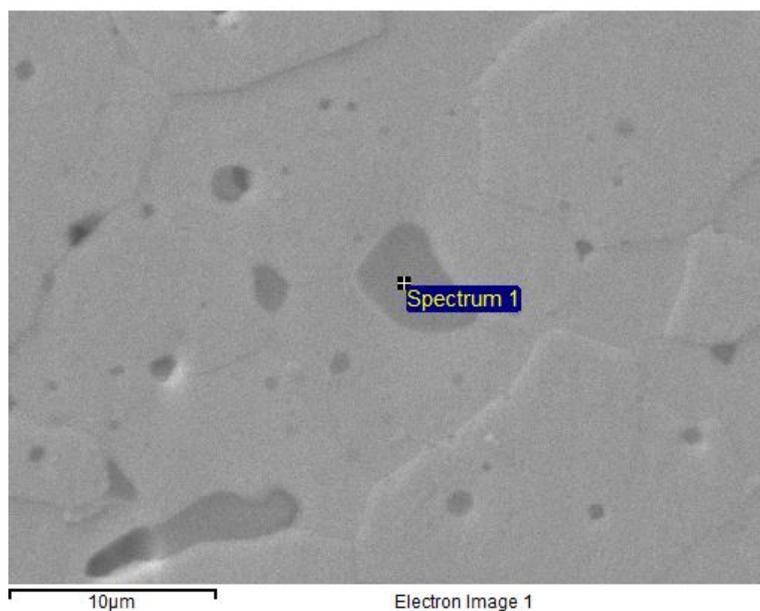
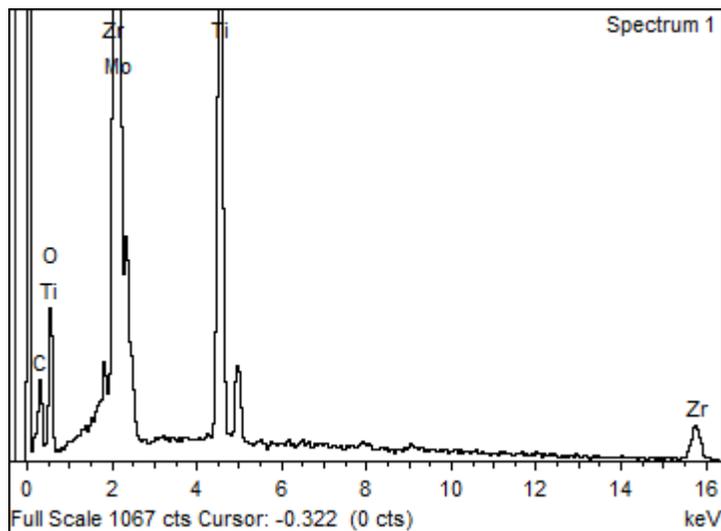
Mo Ka1

Zr Ka1

C Ka1_2

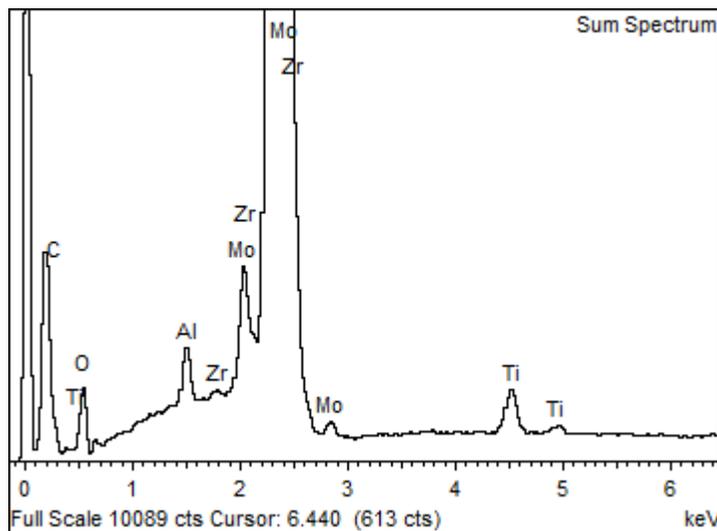
MUESTRA 3

Element	Weight%	Atomic%
C K	21.32	43.25
O K	26.10	39.75
Ti K	12.61	6.42
Zr L	33.21	8.87
Mo L	6.76	1.72
Totals	100.00	



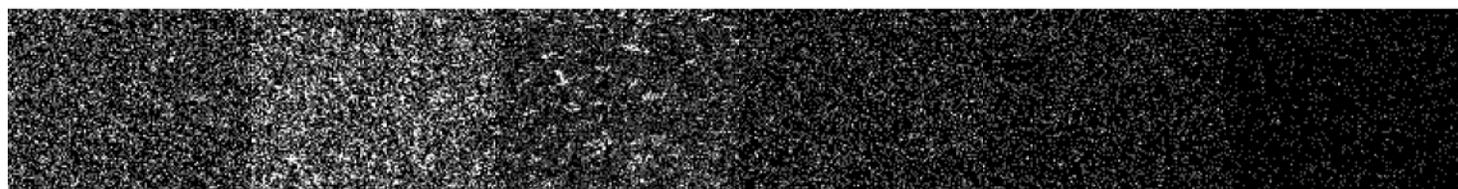
MUESTRA 4

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.68	26.23
O K	10.73	31.65
Al K	0.74	1.29
Ti K	1.11	1.10
Zr L	1.76	0.91
Mo L	78.98	38.83
Totals	100.00	



200µm

Electron Image 1



O Ka1

Al Ka1

Ti Ka1

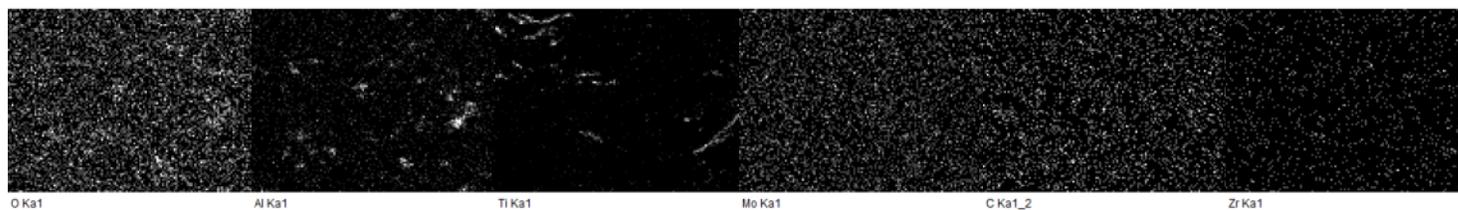
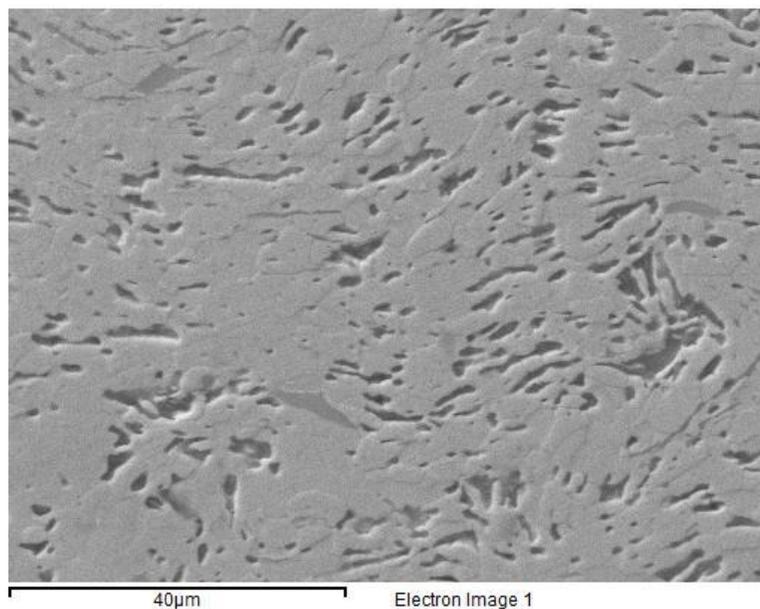
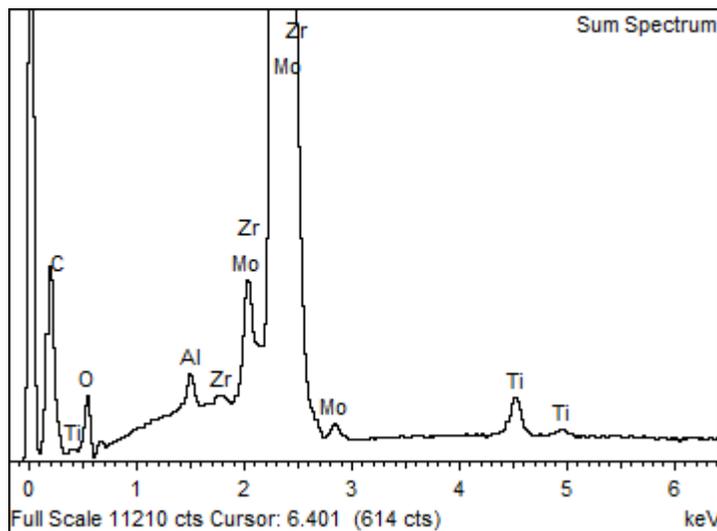
Mo Ka1

C Ka1_2

Zr Ka1

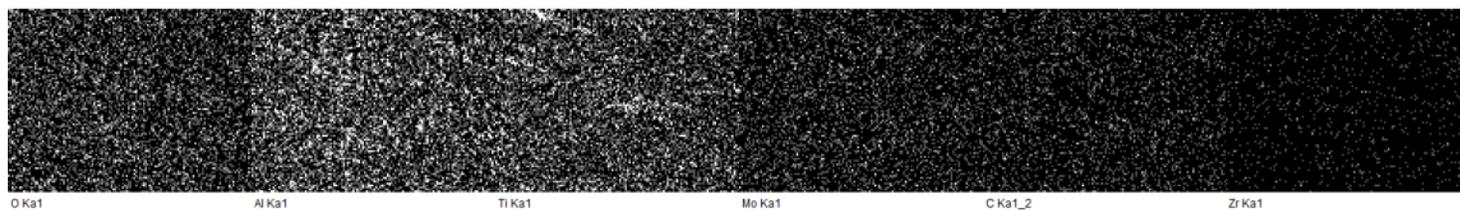
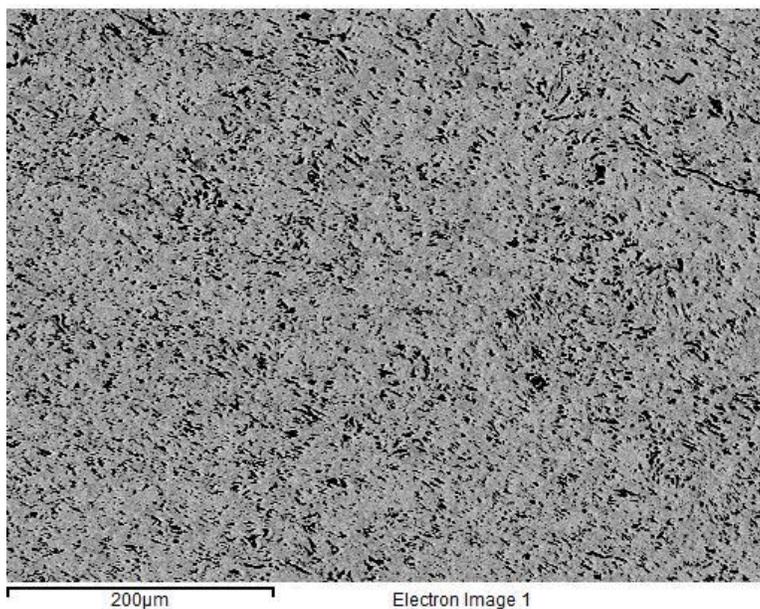
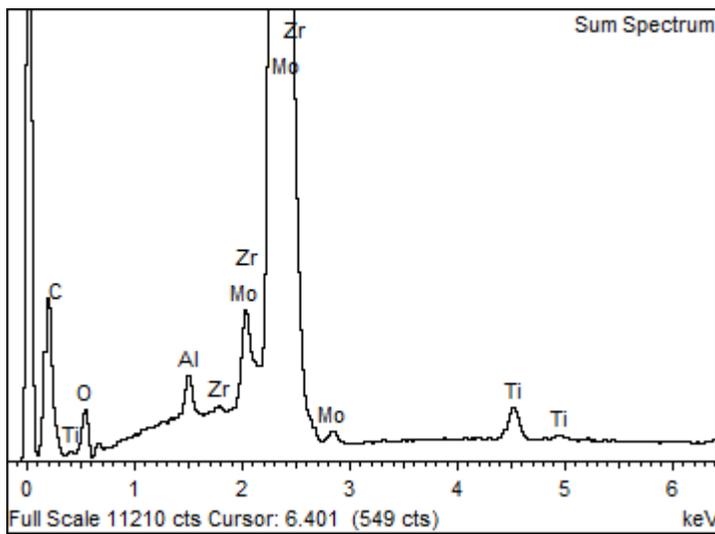
MUESTRA 4

Element	Weight%	Atomic%
C K	5.62	23.27
O K	10.27	31.93
Al K	0.46	0.84
Ti K	1.08	1.12
Zr L	1.87	1.02
Mo L	80.70	41.82
Totals	100.00	



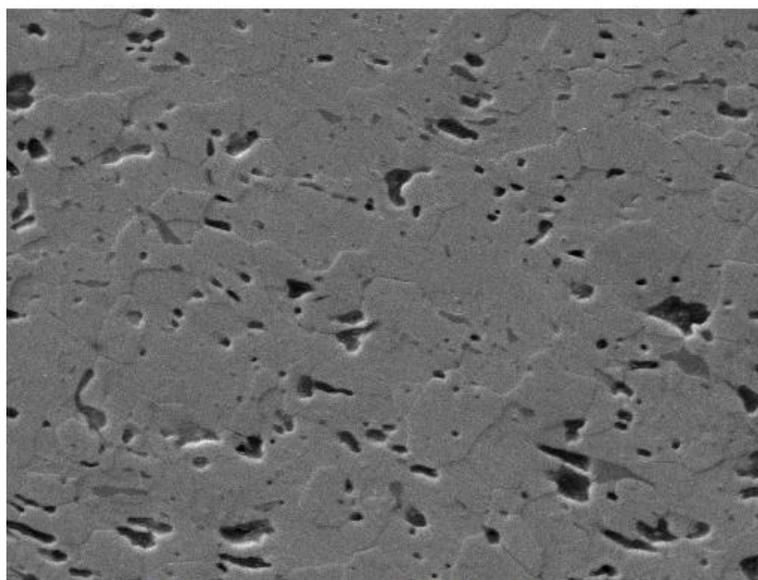
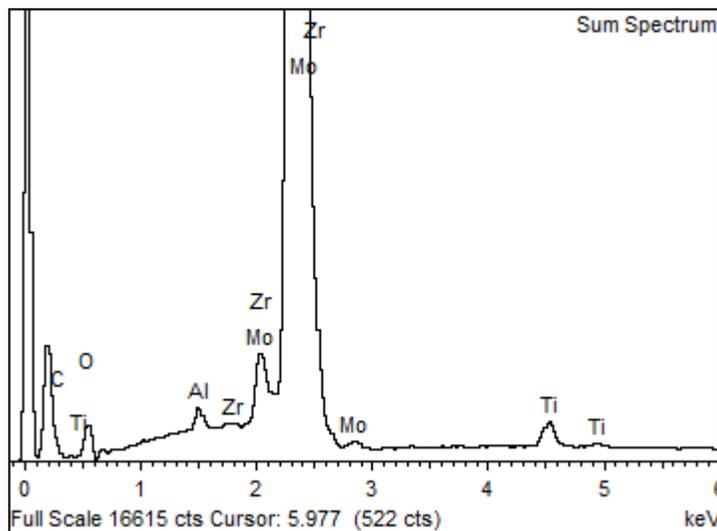
MUESTRA 5

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.93	27.33
O K	10.26	30.36
Al K	0.67	1.18
Ti K	1.10	1.09
Zr L	1.83	0.95
Mo L	79.21	39.10
Totals	100.00	



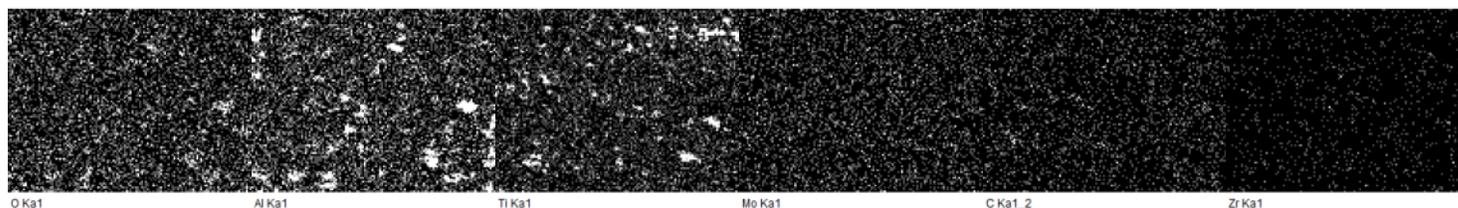
MUESTRA 5

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.41	25.70
O K	10.38	31.26
Al K	0.49	0.88
Ti K	1.17	1.18
Zr L	1.84	0.97
Mo L	79.70	40.02
Totals	100.00	



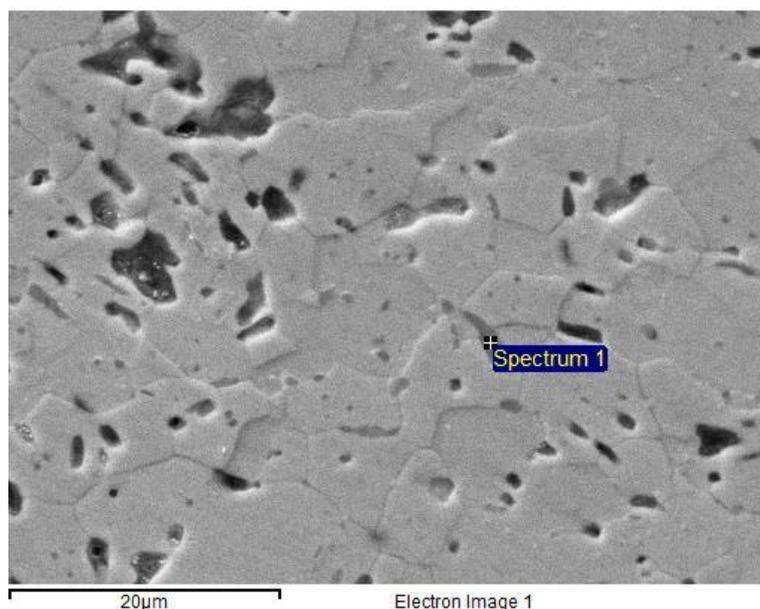
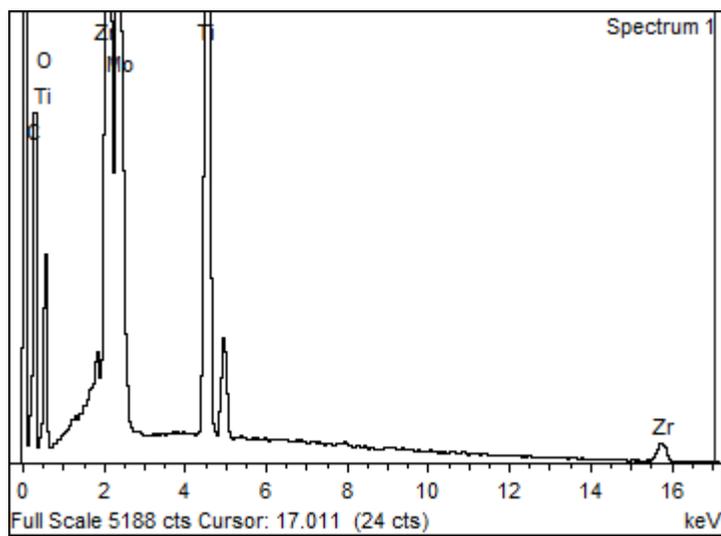
40µm

Electron Image 1



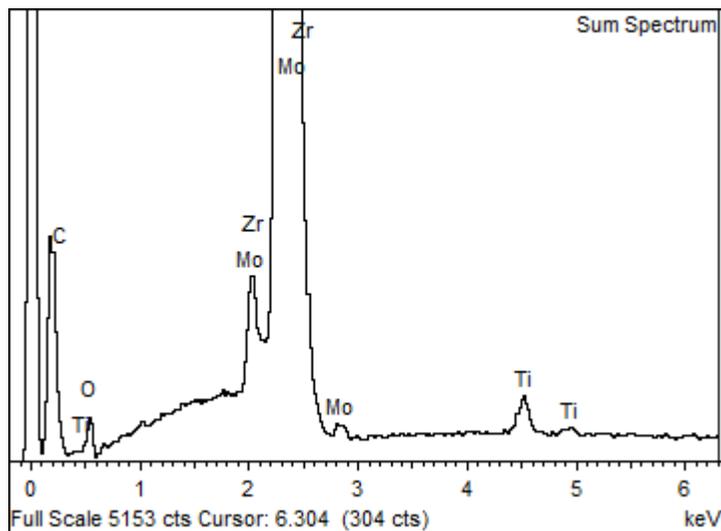
MUESTRA 5

Element	Weight%	Atomic%
C K	39.33	65.45
O K	18.89	23.59
Ti K	9.96	4.16
Zr L	16.22	3.55
Mo L	15.60	3.25
Totals	100.00	



MUESTRA 6

Element	Weight%	Atomic%
C K	5.23	25.50
O K	5.22	19.11
Ti K	1.02	1.25
Zr L	1.89	1.21
Mo L	86.65	52.92
Totals	100.00	



200µm

Electron Image 1



O Ka1

Ti Ka1

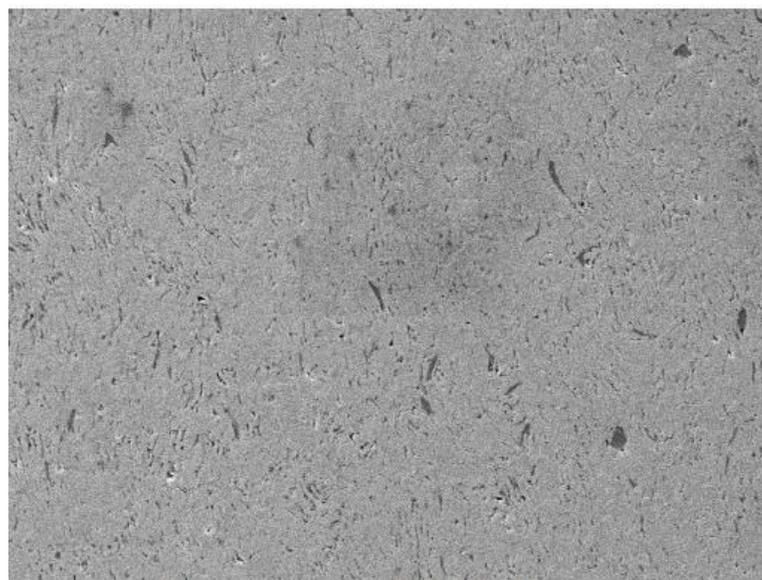
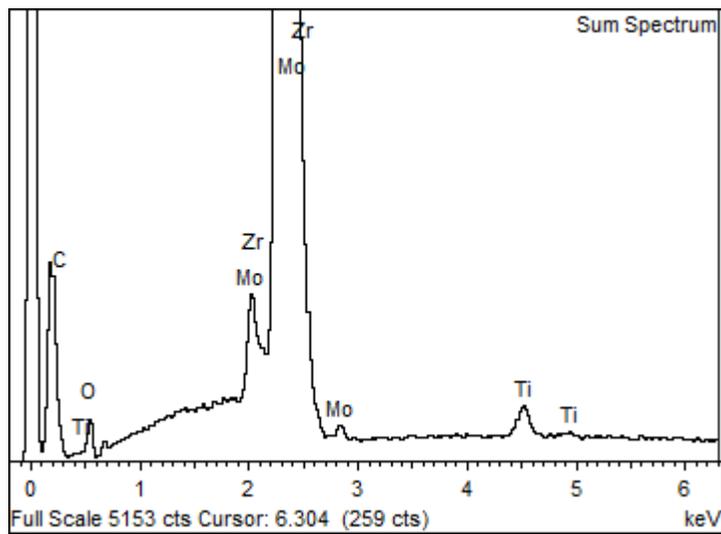
Mo Ka1

C Ka1_2

Zr Ka1

MUESTRA 6

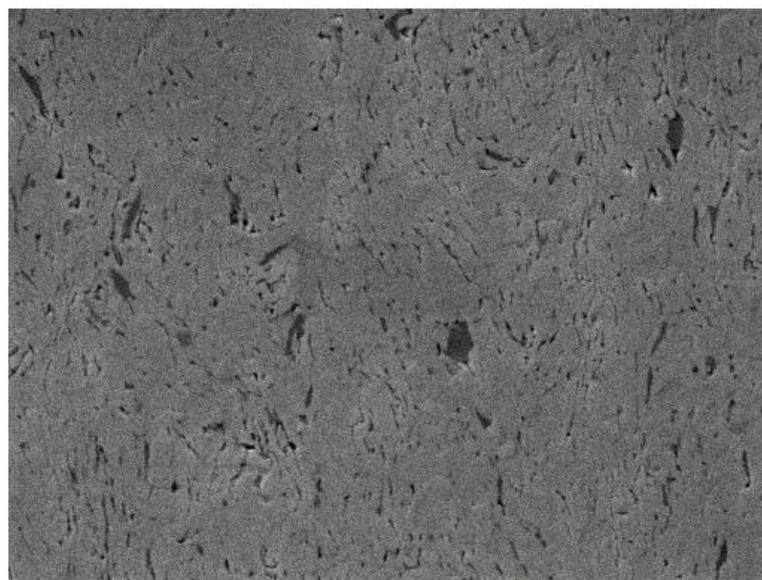
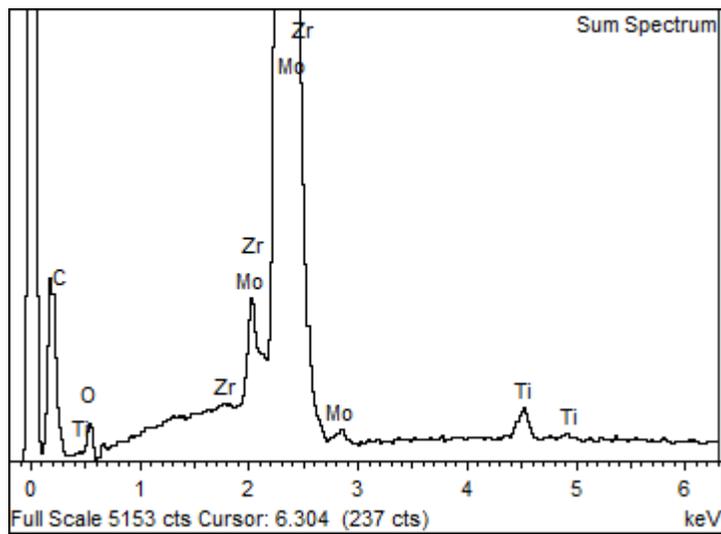
Element	Weight%	Atomic%
C K	5.59	26.69
O K	5.46	19.54
Ti K	0.95	1.14
Zr L	1.77	1.11
Mo L	86.23	51.51
Totals	100.00	



O Ka1 Ti Ka1 Mo Ka1 C Ka1_2 Zr Ka1

MUESTRA 6

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.07	27.89
O K	6.06	20.91
Ti K	1.03	1.19
Zr L	1.89	1.14
Mo L	84.95	48.87
Totals	100.00	



50µm

Electron Image 1



O Ka1

Ti Ka1

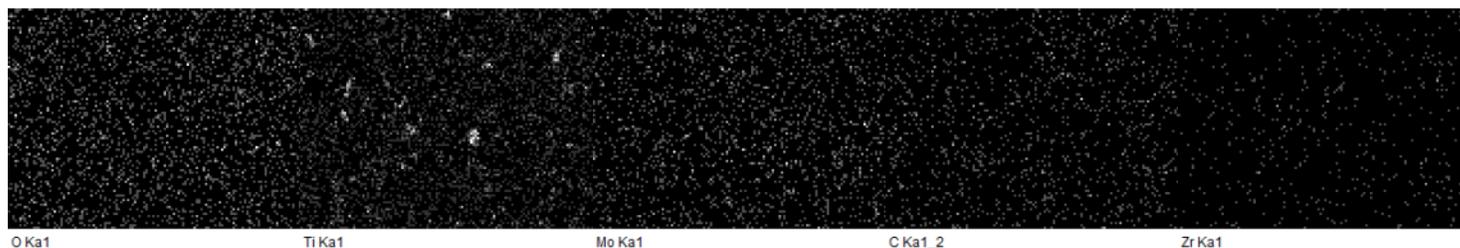
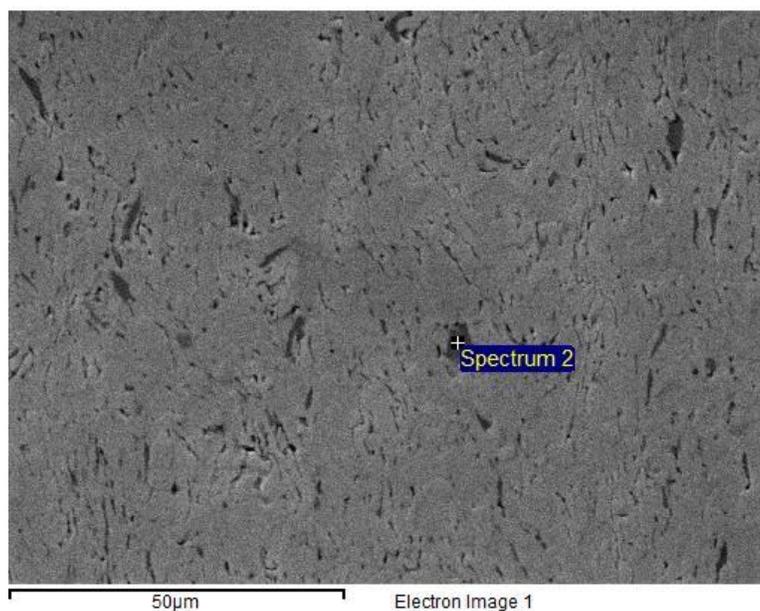
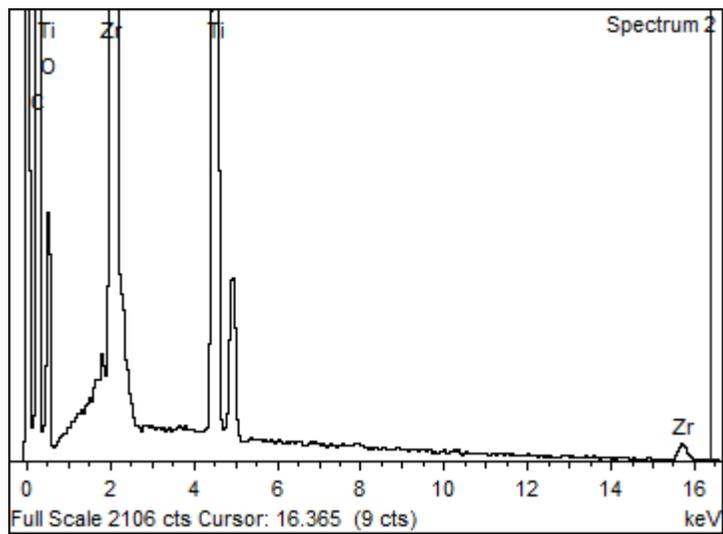
Mo Ka1

C Ka1_2

Zr Ka1

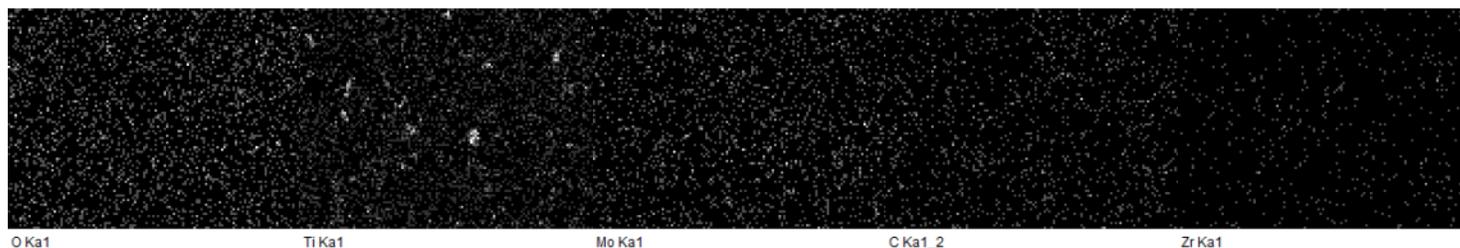
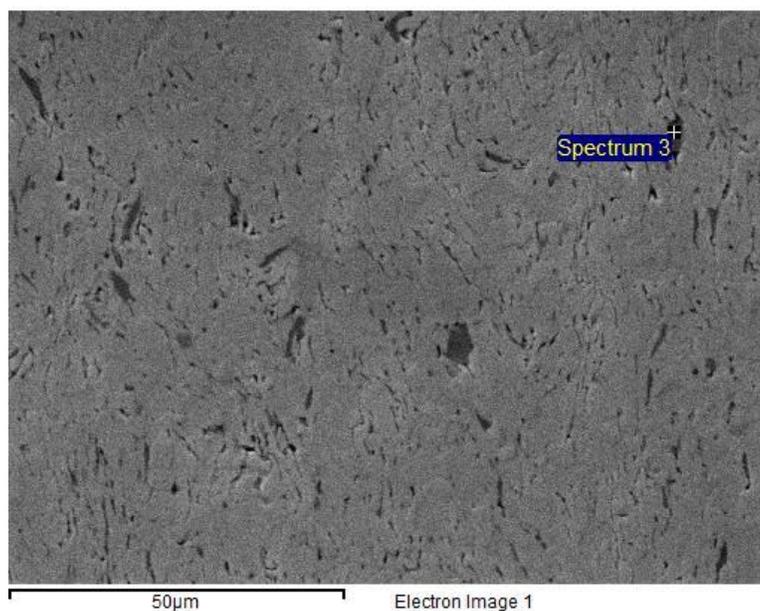
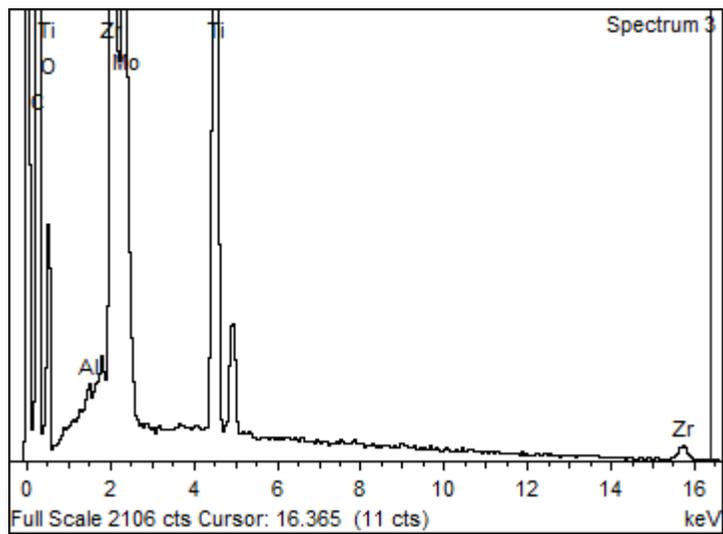
MUESTRA 6

Element	Weight%	Atomic%
C K	51.63	72.47
O K	18.86	19.87
Ti K	13.21	4.65
Zr L	16.30	3.01
Totals	100.00	



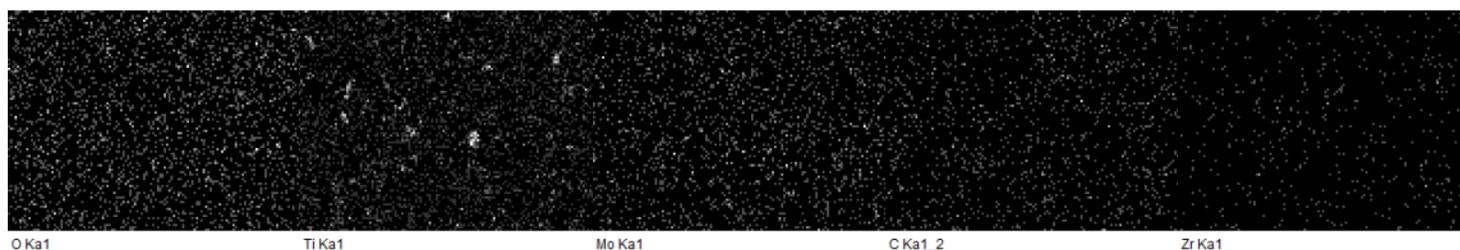
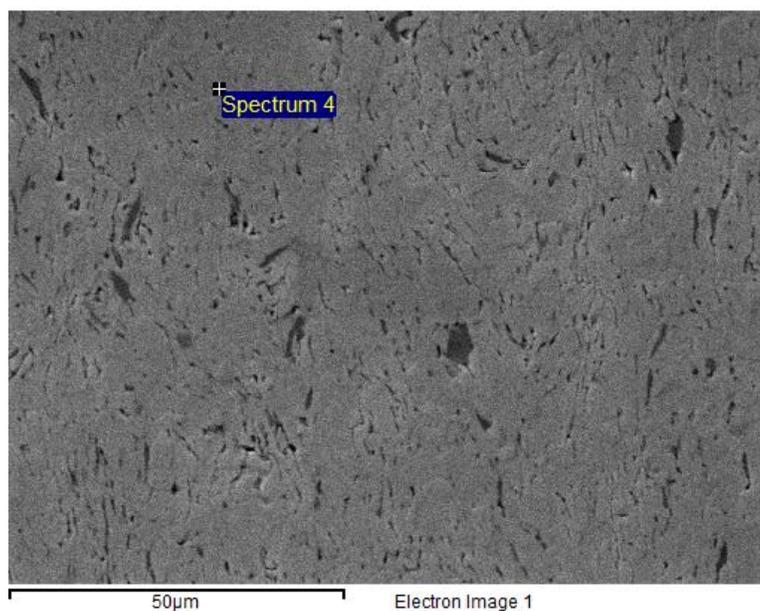
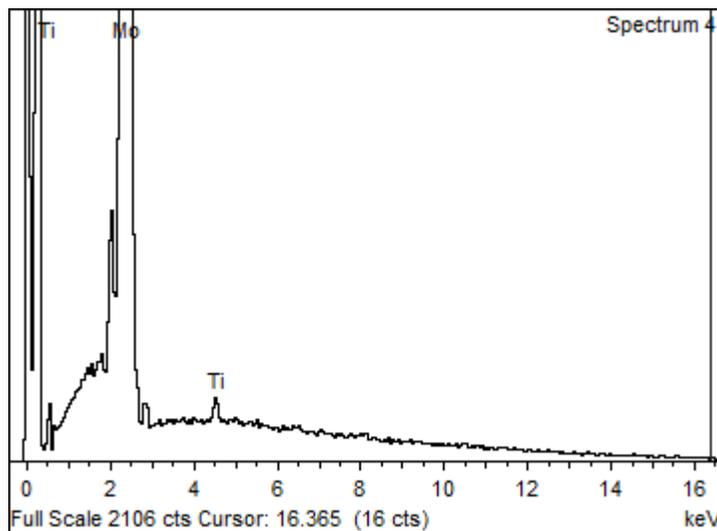
MUESTRA 6

Element	Weight%	Atomic%
C K	54.54	76.59
O K	15.67	16.52
Al K	0.09	0.05
Ti K	8.58	3.02
Zr L	11.13	2.06
Mo L	10.00	1.76
Totals	100.00	



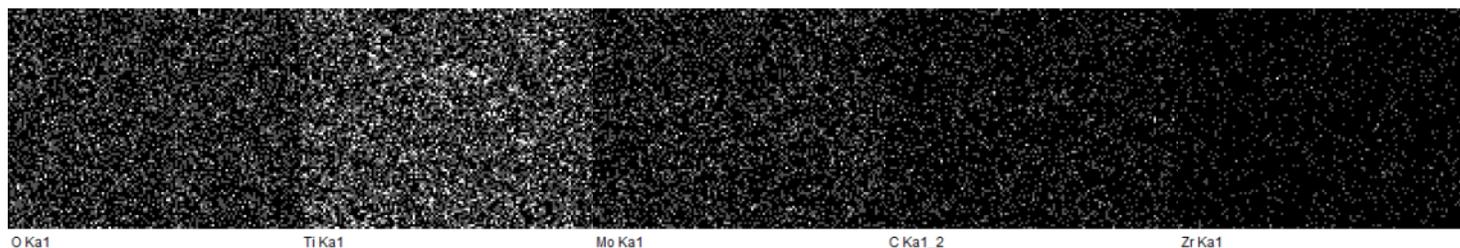
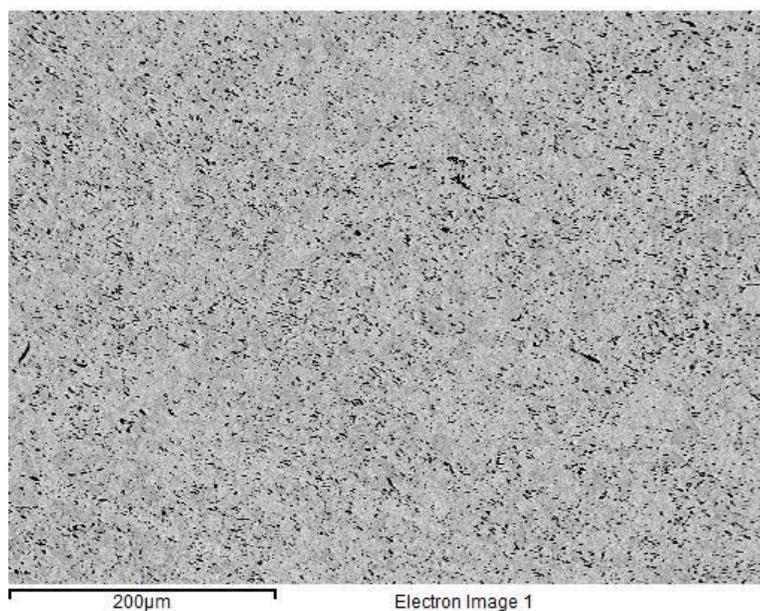
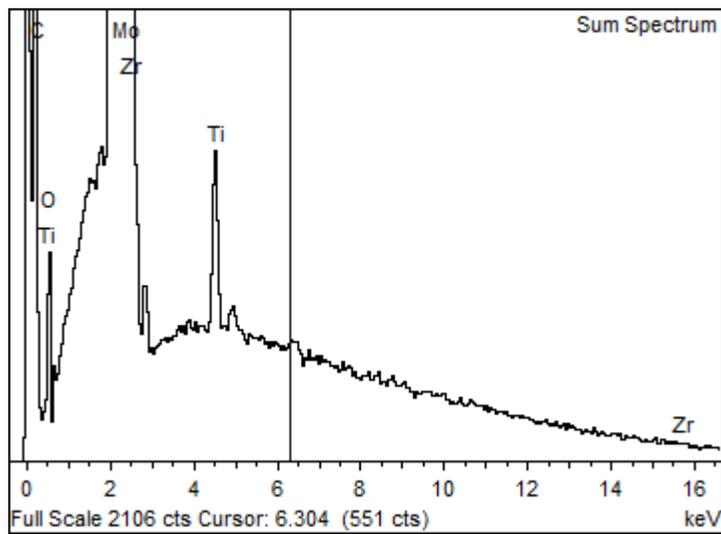
MUESTRA 6

Element	Weight%	Atomic%
Ti K	0.63	1.25
Mo L	99.37	98.75
Totals	100.00	



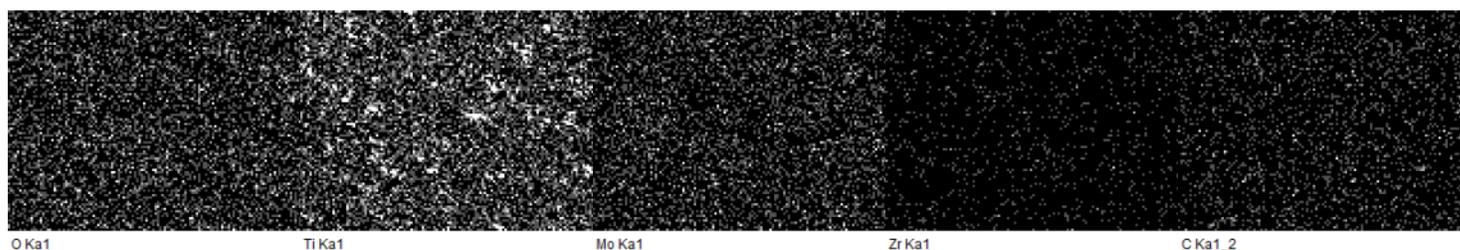
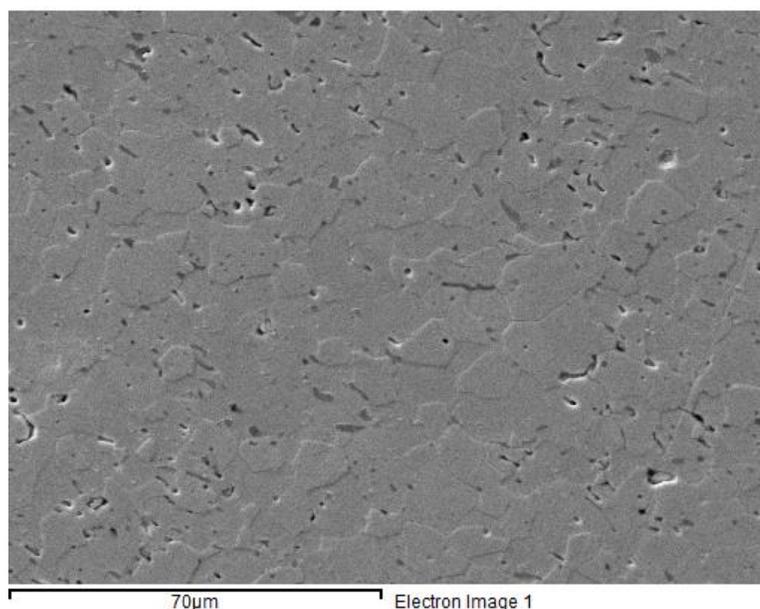
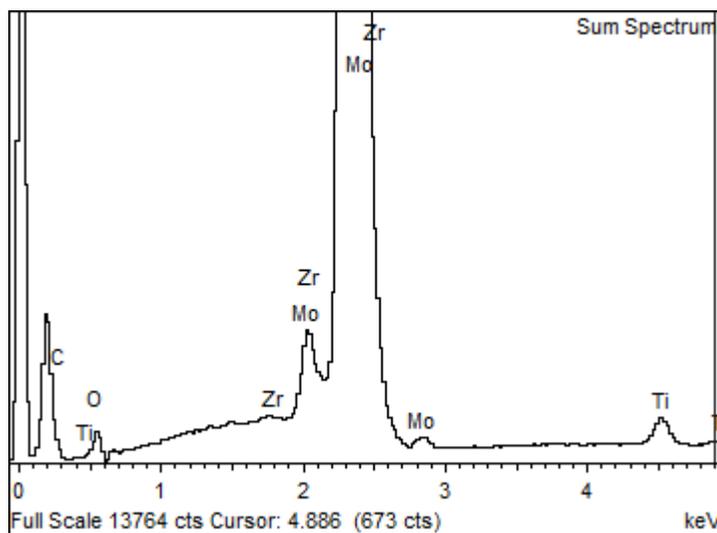
MUESTRA 7

Element	Weight%	Atomic%
C K	2.96	15.34
O K	6.47	25.15
Ti K	1.20	1.56
Zr L	1.86	1.27
Mo L	87.50	56.68
Totals	100.00	



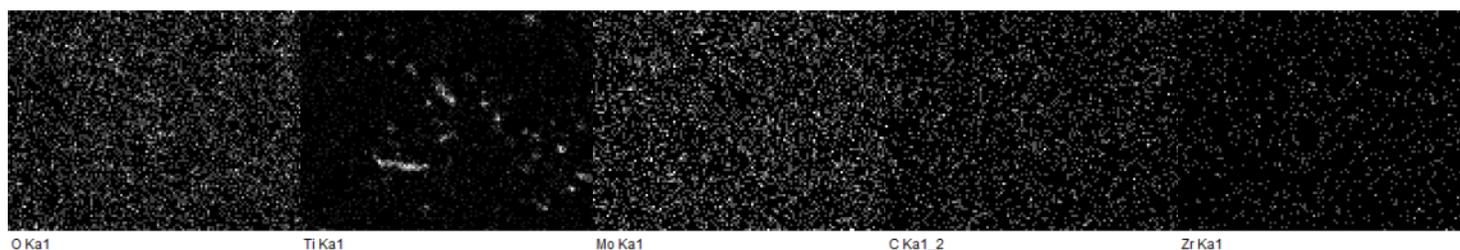
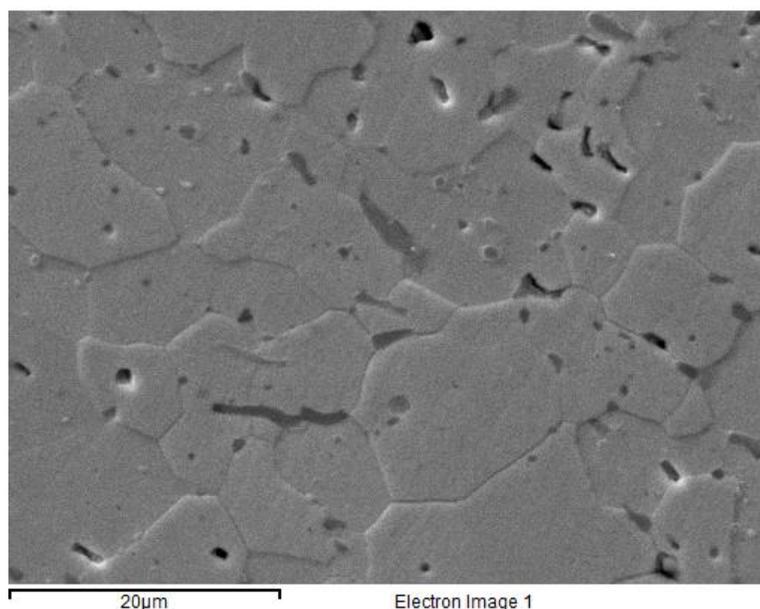
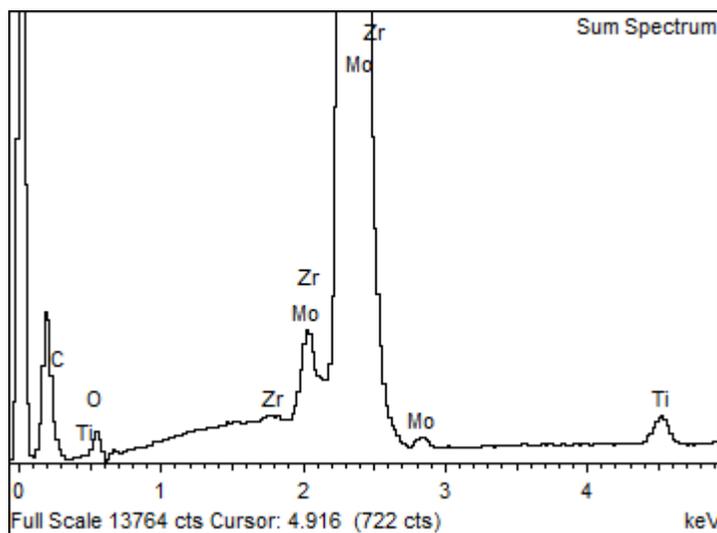
MUESTRA 7

Element	Weight%	Atomic%
C K	2.99	15.78
O K	5.87	23.24
Ti K	1.17	1.54
Zr L	1.99	1.38
Mo L	87.97	58.06
Totals	100.00	



MUESTRA 7

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.24	16.80
O K	6.02	23.45
Ti K	1.19	1.55
Zr L	1.86	1.27
Mo L	87.68	56.92
Totals	100.00	



ANEXO E

Composición y densidad de algunas aleaciones comerciales de TZM de acuerdo a datos de sus proveedores.

Tabla E.1: Composición y densidad para algunas aleaciones de TZM comerciales.

Fabricante	Composición (%)			Densidad [g/cm³] (%)
	Ti	Zr	C	
Stanford A.M	0.5	0.8	0.2	9.8 – 10.2 (95 – 100)
Ed Fangan INC	0.5	0.08	0.2	10.2 (100)
Glemco Inc	0.4 – 0.55	0.06 – 0.12	0.01 – 0.04	10.16 (99.41)
China Tungsten	0.4	0.06 – 0.12	0.01 – 0.04	10.12 (99.02)

Fuente: Información del fabricante.

ANEXO F

Mediciones realizadas a granos de tamaño anómalo en la muestra de TZM sinterizada a 1400 [°C] por 2 [h]

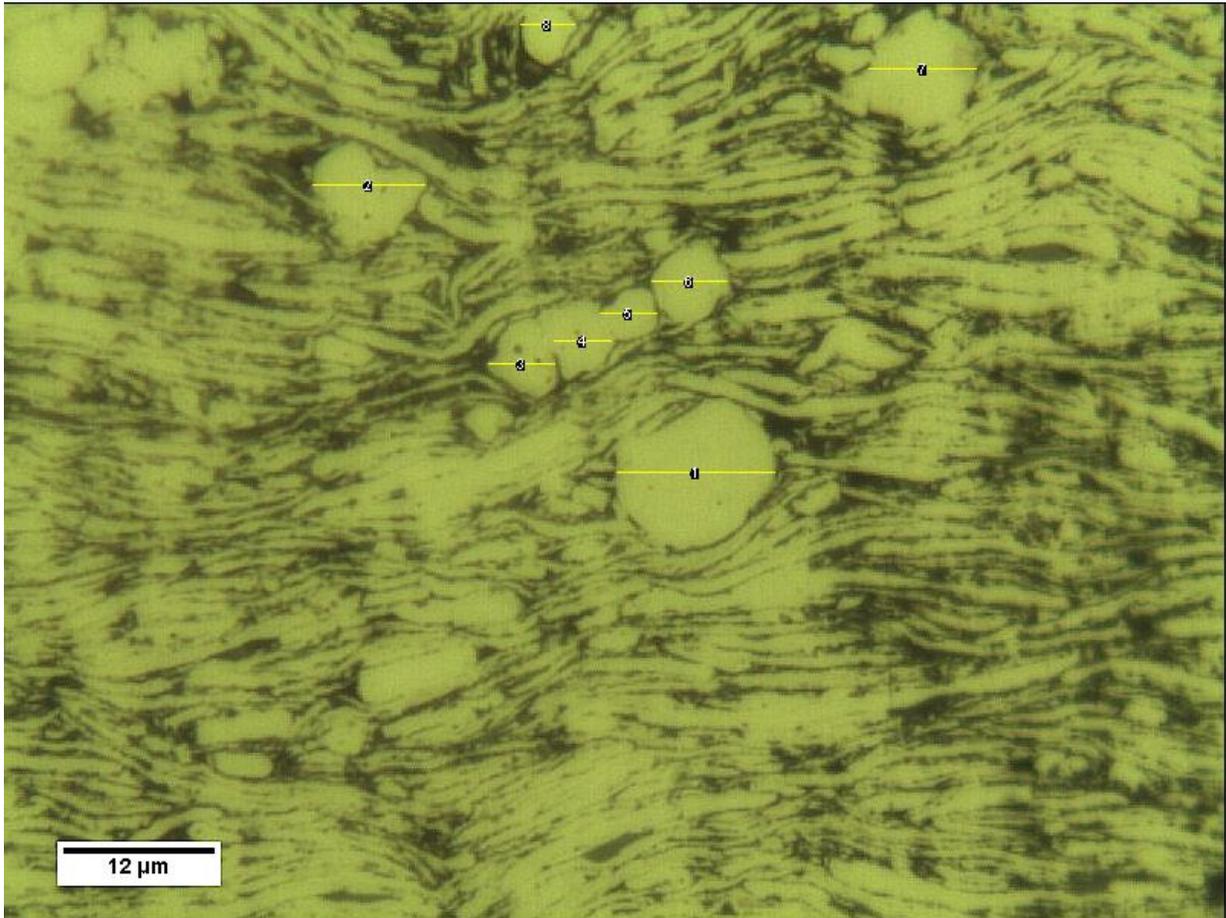


Figura F.1: Imagen de las mediciones realizadas a granos de tamaño anormal presentes en la microestructura de la muestra de TZM sinterizada a 1400 [°C] por 2 [h] bajo atmosfera de hidrógeno. Aumento 800X.

Tabla E.1: Valor de tamaño (length) en [μm] obtenidos para los granos de tamaño anormal encontrados en la microestructura de la muestra de TZM sinterizada a 1400 [$^{\circ}\text{C}$] por 2 [h] bajo atmosfera de hidrógeno. Aumento 800X.

	Area	Mean	Min	Max	Angle	Length
1	1.512	143.492	110	155	0	12.481
2	1.072	140.945	92.667	153.667	0	8.846
3	0.631	130.178	103	148.667	0	5.210
4	0.543	143.721	137.667	149.667	0	4.483
5	0.543	139.928	117	152.667	0	4.483
6	0.719	141.401	113.667	155	0	5.937
7	1.028	148.533	105	161.667	0	8.482
8	0.514	146.790	70.333	162	0	4.241

Fuente: Elaboración propia.

ANEXO G

Código Matlab para Curva Maestra de Sinterización

```
format long
N=length(lnO);
A=60; %Tamaño de la matriz
b=-A/2:0.1:A/2;
c=-A/2:0.1:A/2;
pn=ones(A*10+1,A*10+1,N);
R=ones(A*10+1,A*10+1,N);
SR=zeros(A*10+1,A*10+1,1);
x=1;
for b2=1:length(b)
    for c2=1:length(c)
        for i=1:N
            if c(c2)==0
                R(b2,c2,i)=1;
                pn(b2,c2,i)=-1;
                SR(b2,c2,1)=1;
            else
                pn(b2,c2,i)=1/(1+exp(-(lnO(i)-b(b2))/c(c2)));
                R(b2,c2,i)=((pe(i)/pn(b2,c2,i)-1)^2/N);
                if i==N
                    for j=1:N
                        SR(b2,c2,1)=R(b2,c2,j)+SR(b2,c2,1);
                    end
                    SR(b2,c2,1)=(SR(b2,c2,1))^1/2;
                    x=x+1;
                end
            end
        end
    end
end
end
end
```

```

% Busqueda de valores de b y c optimos.
[fil, col]=find(SR==min(min(SR)))
SRmin=min(min(SR))
% pnmin=zeros(N,1);
lnO1=-32:1:-26;
lnO2=-21:1:-16;
for i=1:length(lnO1)
    pn1(i)=1/(1+exp(-(lnO1(i)-b(fil))/c(col)));
end

pnmin=zeros(N,1);
X0=zeros(N,1);

for i=1:N
    pnmin(i)=pn(fil, col, i);
    X0(i)=lnO(i);
end
pnmin
pnfin=[pn1';pnmin;pn2']
Xfin=[lnO1';lnO;lnO2']

% Aproximación por polinomios de las curvas
G=3; % grado del polinomio
p2 = polyfit(Xfin,pnfin,G)
y2 = polyval(p2,Xfin);

% Grafica
plot(X0,pnmin,'*',Xfin,y2)
xlabel('ln\Theta (ln[s/K])')
ylabel('Densidad relativa normalizada')
legend('\rhon','Aproximación \rhon')
title('Curva Maestra de Sinterización para Polvos TZM')

```