



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

**MODELAMIENTO FENOMENOLÓGICO DE LA DENSIFICACIÓN DEL M_0 EN EL
PROCESO DE HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)**

**TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCIÓN MECÁNICA**

DIEGO ARMANDO GÓMEZ MEZA

PROFESOR GUÍA:

DR.ING. RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DR.ING. AQUILES SEPULVEDA OSSES

DR.ING. RODRIGO ESPINOZA GONZALEZ

DR.ING. STELLA ORDOÑEZ HENRIQUEZ

SANTIAGO DE CHILE

2018

**RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR POR EL
GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE
LA INGENIERÍA MENCIÓN MECÁNICA**

POR: Diego Armando Gómez

FECHA: 21-03-2018

PROFESOR GUÍA: RODRIGO PALMA HILLERNS

**MODELAMIENTO FENOMENOLÓGICO DE LA DENSIFICACIÓN DEL Mo EN EL
PROCESO DE HOT ISOSTATIC PRESSING (HIP)**

El proceso denominado compactación isostática en caliente (o por su nombre en inglés, Hot Isostatic pressing, HIP) es un proceso de manufactura que ha tomado gran relevancia en las últimas décadas para la consolidación de polvos, dado que la aplicación simultánea de temperatura y presión ocasiona que los mecanismos de densificación (obtenidos tradicionalmente por sinterización) se vean optimizados; en efecto, la presión aplicada mejora los mecanismos de difusión y activa los mecanismos de densificación por deformación de las partículas, lo que permite obtener densidades de hasta 100% de su densidad teórica.

Por otro lado, el molibdeno (Mo) es un metal de transición cuyas propiedades y características como aleante hacen de este un material de gran importancia en los mercados mundiales, en la producción de aceros de construcción, aceros inoxidable y superaleaciones. El Mo en su estado puro es usado en la industria en aplicaciones donde se requieren altos puntos de fusión, alta resistencia mecánica a altas temperaturas, alta conductividad térmica y/o alta resistencia a la corrosión. Sin embargo, el molibdeno es un material complejo de procesar, por lo que su aplicación a gran escala en la industria solo puede ser concebida cuando el proceso producción es eficiente.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es plantear y desarrollar la base de aplicación del proceso de manufactura HIP en Mo, al desarrollar un modelamiento fenomenológico que permita obtener los mapas de compactación por HIP y contrastar, experimentalmente, los mapas y modelos empleados, al fabricar muestras a diferentes valores de presión, temperatura y tiempos de sostenimiento.

Los resultados obtenidos permiten predecir la densidad relativa del Mo durante el HIP, en función de los parámetros de temperatura, presión y tiempo de sostenimiento, al igual que permiten determinar el mecanismo de densificación predominante.

Dedico este trabajo a mi familia por su
enseñanza, apoyo, fuerza y compañía.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Rodrigo Palma Hillerns por su confianza, enseñanza y paciencia en este proceso.

A la Universidad de Chile y su Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, por brindarme la oportunidad de pasar por sus aulas.

A Darío Revelant por su apoyo y disposición para el desarrollo de esta maestría durante mi desarrollo como profesional.

A MOLYMET por proveer los polvos de Mo necesarios para el desarrollo experimental y financiar los ensayos de compresión isostática en caliente realizados en esta tesis.

Al profesor Iñigo Iturriza del CEIT en España por el acompañamiento y soporte en las pruebas elaboradas.

TABLA DE CONTENIDO

INDICE DE TABLAS	v
INDICE DE FIGURAS	vi
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	3
2.1. HIPÓTESIS	3
2.2. OBJETIVO GENERAL.....	3
2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. MECANISMOS DE DENSIFICACION	4
3.1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	4
3.2. MODELO FENOMENOLÓGICO	6
3.2.1. DENSIFICACIÓN POR DEFORMACIÓN	6
3.2.2. DENSIFICACIÓN POR POWER-LAW CREEP (PLC).....	7
3.2.3. DENSIFICACIÓN POR DIFUSIÓN	8
4. MODELACIÓN Y PROCESO EXPERIMENTAL	9
4.1. INTRODUCCIÓN.....	9
4.2. MODELACIÓN.....	9
4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	10
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
5.1. RESULTADOS TEÓRICOS.....	12
5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	15
5.3. COMPARACIÓN DEL MODELO.....	19
6. CONCLUSIONES.....	21
7. BIBLIOGRAFIA	22
ANEXO A – RESULTADOS EXPERIMENTALES	ANEXO A-1
A-1 CICLO 1	ANEXO A-1
A-2 CICLO 2	ANEXO A-9
A-3 CICLO 3	ANEXO A-17
A-4 CICLO 4	ANEXO A-20
ANEXO B – PUBLICACIÓN.....	ANEXO B-1

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. PARÁMETROS EXPERIMENTALES SELECCIONADOS EN BASE A LOS RESULTADOS DE LA MODELACIÓN FENOMENOLÓGICA.	11
TABLA 2. PROPIEDADES DEL Mo. [25]–[31].....	12
TABLA 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	16
TABLA 4. VALORES OBTENIDOS POR OTROS AUTORES, AL TRABAJAR CON POLVOS DE MOLIBDENO EN PROCESOS DE SPARK PLASMA SINTERING (SPS) Y PLASMA PRESSURE COMPACTION (P2C)	18

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 PRINCIPALES USOS DEL MO.[4].....	2
FIGURA 2 GEOMETRÍA DEL POLVO DURANTE LA ETAPA INICIAL DEL PROCESO.[24].....	5
FIGURA 3 GEOMETRÍA DEL POLVO DURANTE LA ETAPA FINAL DEL PROCESO. [24].....	5
FIGURA 4 DETALLE MECANISMO DE DENSIFICACIÓN POR DEFORMACIÓN PLÁSTICA.[12].....	7
FIGURA 5. MORFOLOGÍA DE PARTÍCULAS DE MO PURO.	10
FIGURA 6. CICLO TÍPICO DEL PROCESO. CICLO HIP N°1 PARA TEMPERATURAS DE 1.200 °C, PRESIÓN DE 70 MPa U TIEMPOS DE SOSTENIMIENTO DE 120 MIN.	11
FIGURA 7 DIAGRAMA HIP PARA EL MO CON PARTÍCULAS DE RADIO DE 1.5 µM Y TEMPERATURAS DE 1.200 °C. SE MUESTRA TAMBIÉN LAS CURVAS DE DENSIFICACIÓN CON TIEMPO DE MANTENCIÓN DE 30 MIN (LÍNEA PUNTEADA AZUL) Y DE 120 MIN (LÍNEA PUNTEADA VERDE). PLC: POWER LAW CREEP.....	12
FIGURA 8 DIAGRAMA HIP PARA EL MO CON PARTÍCULAS DE RADIO DE 1.5 µM Y TEMPERATURAS DE 1.400 °C. SE MUESTRA TAMBIÉN LAS CURVAS DE DENSIFICACIÓN CON TIEMPO DE MANTENCIÓN DE 30 MIN (LÍNEA PUNTEADA AZUL) Y DE 120 MIN (LÍNEA PUNTEADA VERDE). PLC: POWER LAW CREEP.....	13
FIGURA 9 DIAGRAMA HIP PARA EL MO CON PARTÍCULAS DE RADIO DE 1.5 µM Y TEMPERATURAS DE 1.600 °C. SE MUESTRA TAMBIÉN LAS CURVAS DE DENSIFICACIÓN CON TIEMPO DE MANTENCIÓN DE 30 MIN (LÍNEA PUNTEADA AZUL) Y DE 120 MIN (LÍNEA PUNTEADA VERDE). PLC: POWER LAW CREEP.....	14
FIGURA 10. DIAGRAMA HIP PARA EL MO CON PARTÍCULAS DE RADIO 47 µM Y TEMPERATURAS DE 1.600°C. SE MUESTRA TAMBIÉN LAS CURVAS DE DENSIFICACIÓN CON TIEMPO DE MANTENCIÓN DE 15 MIN (LÍNEA PUNTEADA ROJA), 30 MIN (LÍNEA PUNTEADA AZUL) Y DE 120 MIN (LÍNEA PUNTEADA VERDE) PLC: POWER LAW CREEP. [32].....	15
FIGURA 11. MONTAJE EMPLEADO EN EL PROCESO DE SPARK PLASMA SINTERING (SPS) POR MOUAWARD ET AL. [9]. SE MUESTRA CÓMO LOS POLVOS DE MO CONTENIDOS EN UN MOLDE DE GRAFITO, SON COMPACTADOS MEDIANTE UNA CARGA UNIAXIAL APLICADA POR LOS ELECTRODOS DEL EQUIPO.	17
FIGURA 12 DIAGRAMA HIP DATOS EXPERIMENTALES. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN. PLC: POWER LAW CREEP.....	19
FIGURA 13 DIAGRAMA HIP DATOS EXPERIMENTALES. T= 1.400°C, P=70 MPa, T= 30 Y 120 MIN. PLC: POWER LAW CREEP.....	20
FIGURA 14 CICLO DE CARGA HIP. CICLO 1.	ANEXO A-1
FIGURA 15 PERFIL LONGITUDINAL FRONTAL DEL RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO. T= 1.200°C, P=70 MPa, H=120 MIN.....	ANEXO A-3
FIGURA 16 PERFIL LONGITUDINAL POSTERIOR DEL RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO. SECCIÓN A-A, SECCIÓN B-B. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN.....	ANEXO A-3
FIGURA 17 RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO, SECCIÓN A-A. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-4
FIGURA 18 RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO, SECCIÓN B-B. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-4
FIGURA 19 MICROGRAFÍA DEL MO PROCESADO DENTRO DEL RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO VITREO. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN	ANEXO A-4
FIGURA 20 PERFIL LONGITUDINAL DEL RECIPIENTE VÍTREO. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-5
FIGURA 21 RECIPIENTE VÍTREO, SECCIÓN TRANSVERSAL. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-6
FIGURA 22 RECIPIENTE DE ACERO. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-7
FIGURA 23 PERFIL LONGITUDINAL, RECIPIENTE DE ACERO. T= 1.200°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-7

FIGURA 24 RECIPIENTE DE ACERO, SECCIÓN TRANSVERSAL. T= 1.200°C, P=70 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-8
FIGURA 25 MICROGRAFÍA DEL MO PROCESADO DENTRO DEL RECIPIENTE DE ACERO. T= 1.200°C, P=70 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-8
FIGURA 26 CICLO DE CARGA HIP. CICLO 2.	ANEXO A-9
FIGURA 27 PERFIL LONGITUDINAL FRONTAL DEL RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO. T= 1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN. SECCIÓN C-C, SECCIÓN D-D.	ANEXO A-10
FIGURA 28 PERFIL LONGITUDINAL POSTERIOR DEL RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO. T= 1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-10
FIGURA 29 RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO, SECCIÓN C-C. T= 1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-11
FIGURA 30 RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO, SECCIÓN D-D. T= 1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-11
FIGURA 31 RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO. GRIETA LONGITUDINAL. T= 1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-12
FIGURA 32 PERFIL LONGITUDINAL FRONTAL, RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN... ANEXO A-13	
FIGURA 33 PERFIL LONGITUDINAL POSTERIOR, RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-13
FIGURA 34 PARTES DEL RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.....	ANEXO A-14
FIGURA 35 PARTES DE MO OBTENIDO. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.....	ANEXO A-14
FIGURA 36 SECCIONES DE LA MUESTRA. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-15
FIGURA 37 SECCIONES DE LA MUESTRA. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-15
FIGURA 38 SECCIONES DE LA MUESTRA. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.	ANEXO A-16
FIGURA 39 MICROGRAFÍA DEL MO PROCESADO DENTRO DEL RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=70 MPA, T=30 MIN.....	ANEXO A-16
FIGURA 40. CICLO DE CARGA HIP. CICLO 3.	ANEXO A-17
FIGURA 41 PERFIL LONGITUDINAL FRONTAL. RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=10 MPA, T=120 MIN.. ANEXO A-18	
FIGURA 42 PERFIL LONGITUDINAL POSTERIOR. T=1.400°C, P=10 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-18
FIGURA 43 SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA MUESTRA DEL RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=10 MPA, T=120 MIN.....	ANEXO A-19
FIGURA 44 SUPERFICIE DE LA MUESTRA DEL RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=10 MPA, T=120 MIN. .. ANEXO A-19	
FIGURA 45 MICROGRAFÍA DEL MO PROCESADO DENTRO DEL RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=10 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-20
FIGURA 46 CICLO DE CARGA HIP. CICLO 4.	ANEXO A-20
FIGURA 47 PERFIL LONGITUDINAL FRONTAL DEL RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO. T=1.400°C, P=70 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-21
FIGURA 48 PERFIL LONGITUDINAL POSTERIOR DEL RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO. T=1.400°C, P=70 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-21
FIGURA 49 RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO, SECCIÓN E-E. T=1.400°C, P=70 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-22
FIGURA 50 DETALLE DEL RECIPIENTE. VISTA EN ELEVACIÓN. SECCIÓN E-E. T=1.400°C, P=70 MPA, T=120 MIN.	ANEXO A-22

FIGURA 51 RECIPIENTE DE ACERO CON RECUBRIMIENTO INTERNO VÍTREO, SECCIÓN F-F. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-23
FIGURA 52 DETALLE DEL RECIPIENTE. VISTA EN ELEVACIÓN. SECCIÓN F-F. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-23
FIGURA 53. DETALLE DE FUSIÓN DEL RECIPIENTE DE ACERO. SECCIÓN F-F. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-24
FIGURA 54 PERFIL LONGITUDINAL FRONTAL. RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN. ANEXO A-25	
FIGURA 55 DETALLE INTERNO DE LA MUESTRA. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-25
FIGURA 56 DETALLE SUPERFICIAL DE LA MUESTRA. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-26
FIGURA 57 SECCIÓN DE LA MUESTRA. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-26
FIGURA 58 MICROGRAFÍA DEL MO PROCESADO DENTRO DEL RECIPIENTE DE ACERO. T=1.400°C, P=70 MPa, T=120 MIN.	ANEXO A-27

1. INTRODUCCIÓN

El proceso denominado compactación isostática en caliente (o por su nombre en inglés, Hot Isostatic pressing, HIP) es un proceso de manufactura que ha tomado gran relevancia en las últimas décadas para la consolidación de polvos, dado que la aplicación simultánea de temperatura y presión ocasiona que los mecanismos de densificación (obtenidos tradicionalmente por sinterización) se vean optimizados, en efecto, la presión aplicada mejora la difusión y activa la densificación por deformación en las partículas, lo que permiten obtener densidades de hasta 100% de la densidad teórica [1].

Este proceso (HIP), desarrollado cerca del año de 1955, comenzó como una alternativa para el mejoramiento de los procesos tradicionales de manufactura, debido que la aplicación de presión y temperatura en las piezas permitía la eliminación de poros producto del confinamiento de gases durante la fundición y la aglomeración de vacancias generadas por los procesos de manufactura por deformación y/o por la difusión de diferentes elementos [2]. Cerca de 1964, se identificó y corroboró que este proceso podía ser usado para la sinterización de polvos, ya que se logró consolidar piezas de berilio [3] y, posteriormente, piezas de acero inoxidable para turbinas de centrales de energía y superaleaciones a base de níquel para ejes y discos en aplicaciones ultrasónicas, entre otras aplicaciones industriales.

El HIP puede ser diferenciado de otros procesos de sinterización convencional asistida por una carga mecánica, debido a que la presión ejercida en la pieza no se genera sobre un, dos o tres ejes, sino que se produce en un número infinito de ejes en forma isostática; además, la presión transmitida no tiene pérdidas por fricción debidas, a la interacción entre la pieza y las paredes de molde que lo rodea y no se produce una distribución de presión. Adicionalmente, cuando una pieza es fabricada por HIP, los procesos adicionales de manufactura y/o terminación de la pieza son pocos o ninguno, lo que ocasionan que este sea eficiente en el caso de producciones de piezas con formas complejas o en el caso de producciones en masa, donde por procesos tradicionales se debiesen tener líneas de producción.

El molibdeno (Mo) es un metal de transición cuyas propiedades y características como aleante le hacen un material de gran importancia en los mercados mundiales (Figura 1), ya que la producción de aceros estructurales, aceros inoxidables y superaleaciones, se encuentran ligadas a este metal. Además, el Mo en su estado puro es usado en la industria en aplicaciones donde se requieren altos puntos de fusión, alta resistencia térmica, alta conductividad térmica y/o alta resistencia a la corrosión.

La extracción y procesamiento del Mo a gran escala comenzó cerca del año 1916 (25 años después de su primera aplicación industrial) en Colorado, USA, cuando la primera guerra mundial ocasionó un acelerado crecimiento en el empleo de Mo en reemplazo del tungsteno como aleante en aceros de alta dureza y resistencia al impacto; de esta manera, es como el Mo pasó de ser un material de interés estratégico en el mundo. En la actualidad, las reservas conocidas de molibdeno en el planeta son de 11,1 millones de toneladas, donde un 83,8% está concentrado principalmente en tres países: China (38,8%), EE.UU (24,3%) y Chile (20,7%) [4].

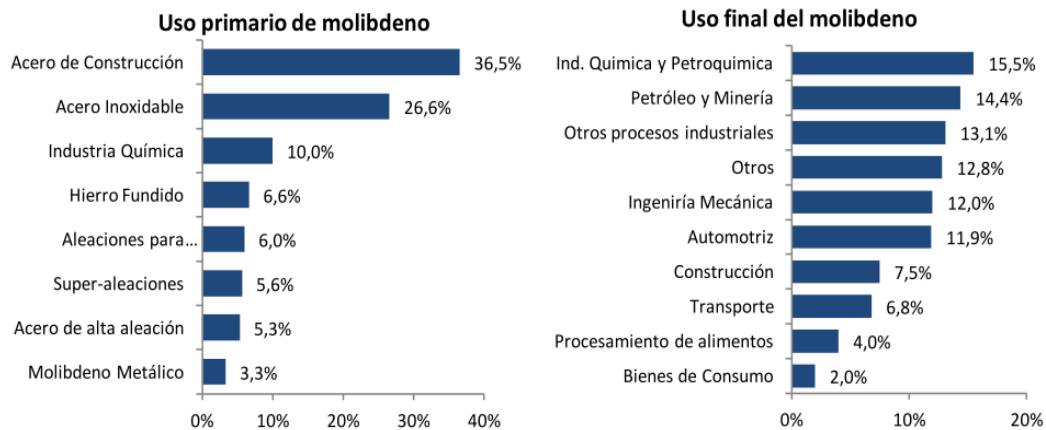


Figura 1 Principales usos del Mo.[4]

El Mo, uno de los materiales más usados en aplicaciones refractarias, tiene una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo, un punto de fusión de 2.883,15°C y una densidad de 10.22 g/cm³. Solo el tungsteno (W) y el tantalio (Tn) presentan puntos de fusión más altos que el Mo y pueden ser usados en las aplicaciones referidas. Sin embargo, la densidad del Mo frente a estos materiales (50% la densidad del W y 62% la densidad del Tn) es mucho menor, que junto a su alto calor específico (frente al W y Tn) y su conductividad térmica, lo convierten en una opción viable para la aplicación en donde la resistencia a los choques térmicos y la fatiga son requerido [5]. Así es como, durante las últimas dos décadas el Mo ha sido empleado también en otras industrias, tales como la industria militar, en la fabricación de proyectiles de carga hueca, dispositivos electrónicos de estado sólido, hornos de vacío, entre otras [6]–[10].

Tradicionalmente, el molibdeno es trabajado en procesos de manufactura convencionales tales como extrusión y forja; sin embargo, las propiedades mecánicas y térmicas del Mo, ocasionan que estos procesos sean complejos, poco eficientes y que la presencia de porosidades, discontinuidades o defectos en el material sean una constante. Para mitigar estos problemas, en la actualidad el desarrollo de nuevas alternativas de producción de Mo se ha hecho más fuerte, y el uso de polvos de Mo se perfila como una buena alternativa para producción de piezas.

La sinterización (como proceso de compactación de polvos) para componentes de Mo ha comenzado a ser empleada desde hace algunos años, sin embargo, los resultados obtenidos no son del todo alentadores, ya que la densidad obtenida en los sólidos es cercana al 90% de la densidad teórica y los largos periodos de sostenimiento y las altas temperaturas de trabajo (1.600 – 2.200°C) originan tamaños de grano grandes que dificultan los posteriores trabajos de extrusión o forja [5].

Otra alternativa empleada por algunos investigadores para mejorar el proceso de sinterización, ha sido el uso de elementos adicionales al Mo como, por ejemplo, Ni (níquel), Pt (platino), Pd (paladio) o Co (cobalto), que permitan el mejoramiento de la densidad final del sólido compactado y el control de los tamaños de grano. Sin embargo, el uso de estos elementos ocasiona una degradación de las propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y aumentan el grado de dificultad de los trabajos post sinterizado por la aparición de fases frágiles en el material [11].

Se han evaluado también otros procesos para la producción de piezas de Mo. Así, Youngmoo Kim [8], investigó un proceso denominado compactación en frío, en donde el volumen de polvo de Mo es compactado previo a la sinterización a presiones elevadas, permitiendo de esta manera

reducir los tiempos de sostenimiento y disminuyendo el rango de temperatura del proceso. Srivatsan et al. [5] estudiaron un proceso de compactación por plasma (o por su nombre en inglés, Plasma Pressure Compactation, P2C), en el que, a través de la generación de arcos eléctricos y presión, se generan bloques de Mo de alta densidad con tiempos de sostenimiento bajos. Ohser-Wiedemann et al. [6] y Mouawad et al. [9], investigaron un proceso de sinterización de plasma por pulsos (o por su nombre en inglés, Spark Plasma Sintering, SPS), en donde, a partir de la descarga de pulsos eléctricos, se genera una sinterización rápida de los polvos, debida al aumento de la temperatura de por descargas.

Todos los estudios anteriormente mencionados permiten concluir que el procesamiento de polvos de Mo es viable y que se debe evaluar su aplicabilidad y eficiencia.

Por su parte, la compactación isostática de polvos como proceso de manufactura no ha sido aún evaluada como alternativa de producción para el Mo. De esta manera, en el presente trabajo se busca desarrollar un primer acercamiento teórico y experimental a esta alternativa, considerando como base los estudios y modelos fenomenológicos del HIP planteados por Wilkinson et al., Artz et al., y Helle et al. [12]–[14] que, en la actualidad, son la base para la modelación y producción de piezas por HIP en diferentes materiales como cobre, acero inoxidable y aluminio.[2], [15]–[22].

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. HIPÓTESIS

A partir de los parámetros de temperatura, presión y tiempo de sostenimiento del proceso HIP y usando modelos fenomenológicos, es posible predecir los mecanismos de densificación del polvo de Mo y la densidad final del material.

2.2. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y contrastar experimentalmente los mapas de densificación del Mo a partir de un modelo de base fenomenológica que describa los principales mecanismos de densificación del proceso de HIP.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Modelar los procesos de densificación que tienen lugar en el HIP de polvos de Mo mediante las ecuaciones que gobiernan cada mecanismo de densificación.
2. Evaluar teóricamente la influencia de la temperatura, presión y tiempo de sostenimiento en el proceso de densificación del Mo.
3. Realizar ensayos de laboratorio que permitan contrastar las densidades obtenidas por el modelo desarrollado con las densidades experimentales.

3. MECANISMOS DE DENSIFICACION

Evidencia en la literatura indica que no existe un único mecanismo de densificación durante los procesos de compactación de polvos, pero sí que los parámetros del proceso condicionan la aparición o el mejoramiento de los mismos. El HIP, como se ha mencionado antes, es una técnica en donde la aplicación simultánea de una carga mecánica (a partir de la inyección de gas inerte al interior de un recipiente) permite la transmisión de una presión isostática a un volumen de polvos, lo que, sumado a una carga térmica, ocasiona la unión entre las partículas hasta obtener un compacto de alta densidad.

Se ha identificado un total de tres (3) mecanismos principales de densificación: densificación por deformación plástica, densificación por deformación creep (o Power-law creep, por su definición en inglés) y densificación por difusión, los cuales pueden coexistir o conducir de manera sucesiva a la densificación del volumen.

3.1. CONSIDERACIONES GENERALES

El comportamiento de los polvos y la respuesta de cada uno de los mecanismos durante la densificación por HIP es compleja, dado que cada mecanismo existente durante el proceso depende no solo de la presión y temperatura del sistema, sino que está condicionado por las propiedades geométricas de los polvos, el comportamiento y deformación de las partículas durante el proceso, la heterogeneidad del volumen de polvo y de la interacción entre los polvos trabajados. [16]

Es por lo anterior, que para dar el primer paso en el estudio del proceso HIP dentro de la industria del Mo, se realiza una serie de suposiciones con el fin de poder estudiar su comportamiento. Las condiciones mencionadas están basadas en trabajos previos desarrollados por Wilkinson et al. [12] y Artz et al. [13] y posteriormente ajustados por Helle et al. [14] y que son validados por otros autores [2], [15], [20], [23].

- Homogeneidad del sistema: el volumen de partículas empleado es homogéneo, es decir, cualquier celda de material en donde se analice el comportamiento de una o varias partículas, refleja el comportamiento global del volumen.
- Polvos esféricos y de igual tamaño: esta condición permite soportar la suposición anterior, y estudiar de manera adecuada los problemas de plasticidad y difusión en las partículas.

Finalmente, se considera el desarrollo del modelo en dos etapas definidas por su geometría y grado de compactación (densidad relativa):

- Etapa inicial ($D < 0,9$): se refiere a la etapa en donde las partículas de polvo se encuentran reconocibles dentro del volumen y los poros se encuentran interconectados entre ellos. Durante la primera parte de esta etapa las partículas comienzan a adherirse y reordenarse entre ellas, y comienzan a presentarse las primeras deformaciones elásticas sobre los puntos de contacto entre ellas. Conforme avanza la etapa, las deformaciones elásticas pasan a ser plásticas y el crecimiento de los cuellos y áreas de contacto entre partículas comienza a aumentar, y las porosidades comienzan a ser desplazadas por las deformaciones.

Finalmente, cuando la densidad relativa del volumen está cerca del 0,8, la porosidad toma la forma cilíndrica sobre las aristas de las partículas deformadas según lo mostrado en la Figura 2. Esta forma, obtenida por el crecimiento de las áreas de contacto de las partículas, continuará su deformación desplazando las porosidades hacia los vértices de las caras hasta alcanzar una densidad relativa de 0,9 la densidad teórica. Durante esta etapa de la compactación, la modelación matemática se basa en el estudio del crecimiento de las áreas de contacto entre las partículas y la proximidad entre centros de las partículas de polvos.

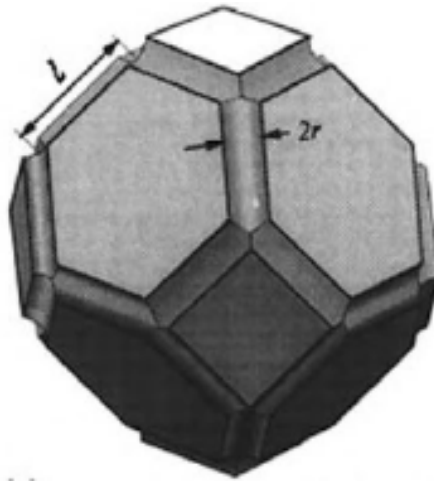


Figura 2 Geometría del polvo durante la etapa inicial del proceso.[24]

- Etapa Final ($D \geq 0,9$): Cuando la densidad relativa alcanza el 0,9 la densidad teórica, la geometría de la porosidad mostrada en la Figura 2 es cambia y se desplaza hacia los vértices de la partícula. Durante esta etapa el compacto es modelado como un sólido homogéneo que contiene porosidades esféricas en cada uno de los vértices de la geometría deformada, similar a una partícula tetracahedral (Figura 3). En esta etapa el mecanismo de densificación se basan en la difusión y disminución de los poros existentes.

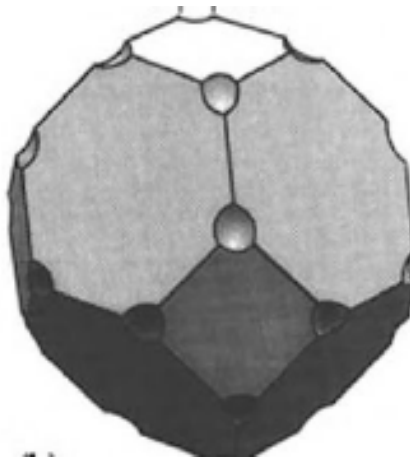


Figura 3 Geometría del polvo durante la etapa final del proceso. [24]

3.2. MODELO FENOMENOLÓGICO

Para comprender el modelo fenomenológico, es importante conocer cómo interactuarán las variables del proceso con los polvos. Suponga que se introduce polvo metálico al interior una cápsula, y que esta es posicionada al interior equipo de HIP en su cámara de presión. La cámara es sellada y se comienza a elevar la temperatura y la presión de manera simultánea, por medio de resistencias eléctricas y la inyección de gas inerte, respectivamente.

Considérese ahora una molécula del gas inerte que se encuentra en el recipiente, a medida que sube la presión la molécula comienza a desplazarse y colisionar contra otras moléculas del volumen. Si a esa molécula se le adiciona una carga térmica, su energía y velocidad aumentará y la cantidad de veces que esta colisione con otras moléculas será mucho mayor. Ahora bien, si no solo es una molécula sino que son millones las que en el interior del recipiente colisionan entre ellas y con la pieza, el HIP puede ser entonces considerado como un proceso de micro forja en caliente[2], en esta situación, los impactos entre la molécula de gas y la pieza transmiten en todas las direcciones una fuerza isostática exactamente igual alrededor de la pieza, lo que produce la transmisión y activación de los procesos de densificación, los cuales han sido definidos y modelados por Wilkinson et al., Artz et al., y Helle et al. [12]–[14] según las consideraciones de los numerales a continuación:

3.2.1. DENSIFICACIÓN POR DEFORMACIÓN

Enfocando ahora la atención en el interior de la cápsula en donde están contenidos los polvos (teniendo en cuenta las suposiciones realizadas en el numeral 3.1), justo en los primeros instantes del proceso, cuando los polvos se encuentran disgregados en el interior de la cápsula, y la presión aumenta, los polvos se reordenan, producto del aumento de transmisión de carga a través de la pared. Asimismo, el aumento de la presión exterior de la cápsula, y la transmisión de la fuerza a través de la pared del recipiente hacia los polvos genera que estos por su pequeña área de contacto comiencen a deformarse (presión inversamente proporcional al área de contacto) y a aumentar su densidad relativa, debido a que los centros de las partículas se aproximan (Figura 4).

Es decir, supóngase que se tienen dos esferas de igual tamaño y materialidad, y que estas se acercan hasta el punto en que se tocan; el área de contacto entre ellas es tan pequeño en comparación al área total de la esfera, dado que al aplicar una fuerza externa, la presión en el área de contacto es tan grande que supera el límite elástico del material de las esferas y estas se deforman plásticamente en la zona de contacto y hacen que el área se incremente. Pues bien, dicha área aumentará hasta el punto donde, la fuerza sobre la nueva área de contacto genere una presión (esfuerzo) igual o menor al límite elástico de las esferas y ocasione que frene la deformación. Además, si se considera que a dichas esferas se les aumenta su temperatura, el límite elástico disminuirá y se necesitará por tanto una menor presión exterior para conseguir una mayor deformación. Ahora bien, si lo anterior se proyecta a un escenario donde se tienen miles de esferas en contacto y volúmenes de poros interconectados, en un material al que se le aplica una presión alta y una temperatura cercana a un 70% de su temperatura de fusión en escala absoluta, la deformación plástica será tal que desplazará los poros que en su momento estaban interconectados, y se compactará el volumen.

Por lo anterior, a medida que la deformación aumenta, el área de contacto entre los polvos crece y se produce un acercamiento de los centros de las partículas, que es definido como un aumento en la densidad del compacto [14].

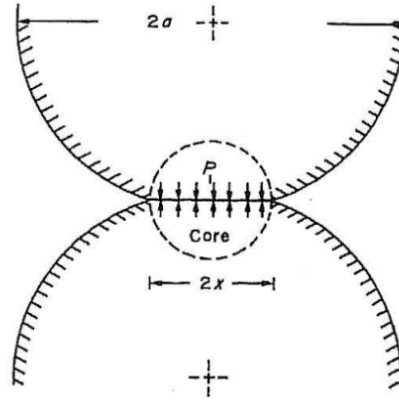


Figura 4 Detalle Mecanismo de Densificación por Deformación Plástica.[12]

Es por lo expuesto anteriormente que Ashby [12], [14] modela este mecanismo de densificación plástica en función del límite elástico (σ_y), el área de contacto entre las partículas (descrita en términos de la densidad inicial, D_0) y la presión ejercida al sistema, P . Las ecuaciones (1) y (2) muestran la relación entre la densidad D_y obtenida por deformación plástica y las variables ya mencionadas, para las etapas 1 y 2 del proceso respectivamente:

$$D_{y1} = \left(\frac{(1-D_0)P}{1.3\sigma_y} + D_0^3 \right)^{1/3} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

$$D_{y2} = 1 - e^{-\left(\frac{3P}{2\sigma_y}\right)} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

3.2.2. DENSIFICACIÓN POR POWER-LAW CREEP (PLC)

Como se mencionó anteriormente, cuando el aumento del área de contacto entre las partículas alcanza un valor en el cual la presión ejercida no es suficiente para continuar deformando plásticamente el material, es cuando empieza, producto de la temperatura del sistema, una fluencia lenta (PLC) en el compacto, la cual es acompañada de difusión a través de los cuellos formados.

Esta etapa de densificación es definida por la relación entre la tasa de deformación equivalente y el esfuerzo aplicado de Von Mises ($\bar{\epsilon}$ y $\bar{\sigma}$, respectivamente), además de las propiedades de fluencia (creep) del material $\dot{\epsilon}_0$ (tasa de deformación), σ_0 (esfuerzo de fluencia) y n (exponencial de PLC) que define la tasa de deformación plástica en el material y su densificación [12], [13], [25]

$$\bar{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} \right)^n \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Se conoce que el esfuerzo de Von Mises aplicado al material es proporcional a la presión del sistema (P_{eff}) y que la tasa de deformación es función del aumento de la densidad del compacto [13]. Como se mencionó en el numeral anterior, esta densidad es medida en función de la distancia entre centros de las partículas y puede ser calculada en función del tiempo, dando así una velocidad de deformación proporcional a la tasa de deformación de Von Mises (Ecuación 3).

Después de desarrollar las ecuaciones respecto a los criterios del comportamiento elástico y plástico, se obtienen las ecuaciones que describen su comportamiento en las etapas 1 y 2.

$$\dot{D}_{PLC1} = 5.3D^2D_0^{1/3} \frac{x}{R} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n}\right) \left(\frac{P_{eff}}{3}\right)^n \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\dot{D}_{PLC2} = \frac{3}{2} \frac{D(1-D)}{(1-(1-D)^{1/n})^n} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n}\right) \left(\frac{3P}{2n}\right)^n \quad (\text{Ecuación 5})$$

Se destaca que el término que relaciona la tasa de deformación y el esfuerzo en las Ecuaciones 4 y 5, está descrito en función del movimiento de las dislocaciones en el material (D_e), la constante de Dorn (A), el vector de Burger (b), la temperatura (T), la constante de Boltzmann (k), el radio de curvatura del cuello (x), el radio de la partícula (R) y el módulo de corte a la temperatura del sistema (μ):

$$\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n}\right) = \frac{AbD_e}{kT\mu^{n-1}} \quad (\text{Ecuación 6})$$

3.2.3. DENSIFICACIÓN POR DIFUSIÓN

Producto de la temperatura del sistema y en forma paralela al PLC, entre los polvos se origina una difusión atómica a través de las zonas de contacto de las superficies de las partículas a través de los bordes de grano y la red. Este mecanismo es el mismo que se presenta en los procesos de sinterización convencionales, pero que aquí se ve favorecido por la aplicación de presión durante el proceso.

La tasa de densificación por difusión durante la etapa 1 del proceso (Ecuación 7) se obtiene a partir de la tasa de deposición volumétrica de material que pasa a través de los puntos de contacto y que es dependiente del tamaño del cuello de sinterización y las propiedades difusivas del material.

$$\dot{D}_D = 43 \frac{(1 - D_o)^2}{(D - D_o)^2} \frac{(dD_b + rD_v)}{kTR^3} \Omega P \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde D_b es el coeficiente de difusión a través del espesor de grano, ρ es el radio del cuello de sinterización, D_v el coeficiente de difusión volumétrico, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura del sistema, R es el radio de la partícula, Ω el volumen atómico y P la presión del sistema. [12]–[14]

En la etapa 2, la tasa de densificación está determinada por el tamaño de los poros, r, que se encuentran al interior del compacto y su relación es descrita según la ecuación 8.

$$\dot{D}_D = 54 \sqrt{(1 - D)} \frac{(dD_b + rD_v)}{kTR^3} \Omega P \quad (\text{Ecuación 8})$$

4. MODELACIÓN Y PROCESO EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUCCIÓN

La metodología propuesta para alcanzar el objetivo general fue la siguiente:

1. Plantear las ecuaciones de cada uno de los mecanismos de densificación del proceso, y incorporar los valores de las propiedades del Mo referenciadas en la bibliografía.
2. Implementar un método de solución numérica en el software MATLAB 2015, del cual se obtuvieron los mapas de densificación del Mo.
3. Realizar pruebas experimentales de HIP en probetas de Mo puro, a partir de valores seleccionados de los mapas de densificación obtenidos
4. Realizar inspección de las probetas y cuantificar la densidad obtenida con los parámetros asignados.
5. Comparar los resultados experimentales respecto a los determinados por el modelo empleado.

4.2. MODELACIÓN

El modelo fenomenológico implementado, consiste en la aplicación de las ecuaciones deducidas por Wilkinson et al. [12] y Artz et al. [13] y posteriormente ajustadas por Helle et al. [14], a partir de los parámetros y valores específicos del Mo. Estas ecuaciones (Ecuación 1 a 7, descritas en los numerales anteriores), se emplearon para la elaboración de los Mapas de Densificación HIP, los cuales son diagramas que relacionan la densidad relativa del polvo con la presión, temperatura y el tiempo de sostenimiento del proceso, permitiendo predecir para ciertos valores de estos parámetros, los mecanismos predominantes durante el proceso.

Dado que los mecanismos de densificación son dependientes de un gran número de parámetros como, la materialidad del polvo, el tamaño, la forma de las partículas, la presión o la temperatura del proceso. Se consideraron como las variables más representativas la presión y temperatura aplicada, al igual que el tiempo de sostenimiento, dado que las otras variables son constantes que se definieron previamente.

La construcción de estos mapas se realizó evaluando cada mecanismo de densificación, definiendo los valores de presión y temperatura donde la tasa de densificación es predominante y evaluando los límites entre áreas cuando las tasas de densificación son equivalentes.

El algoritmo de solución del modelo propuesto se implementó en el software MATLAB 2015 y se usó la herramienta de solución de ecuaciones diferenciales ordinarias ODE; empleándose una ODE de paso variable para problemas Stiff (ODE 15S) debido a la fuerte relación entre las variables del modelo.

Las gráficas obtenidas se evaluaron bajo las condiciones isotérmicas de: 1.200, 1.400 y 1.600 °C, valores de temperatura seleccionados en relación a las investigaciones de los procesos de Spark Plasma Sintering [6], [9] y Plasma Pressure Compaction [5] los cuales sirven de referencia para el presente trabajo, al ser procesos de compactación donde se aplica presión y temperatura en simultáneo.

Adicionalmente, se seleccionó un tamaño de partícula de 1.5 μm , debido a que este es el diámetro de los polvos disponibles para el desarrollo de las pruebas experimentales del proceso.

4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental fue elaborado considerando los polvos de Molibdeno puro (99,9% Mo) suministrados por la empresa MOLYMET con tamaño promedio de partícula de 1,5 μm , y con la morfología presentada de la Figura 5, donde se observan formas próximas a esferas, óvalos y partículas facetadas en general.

Para su procesamiento, el Mo fue preparado, encapsulado y compactado en el laboratorio del Centro de Investigación y Tecnología, CEIT, en San Sebastián, España. Como parte de los procedimientos experimentales, y en vista de que no existen previas experiencias en el procesamiento de Mo por HIP, se dispuso el uso de 3 tipos de cápsulas con el fin de verificar su aplicación.

Las cápsulas seleccionadas consideraron los requerimientos de: no reaccionar con el Mo, permitir una deformación continua, resistir las cargas aplicadas para permitir la correcta transmisión al volumen de polvos y resistir las altas temperaturas del proceso. Se emplearon los siguientes tipos de cápsulas:

- Cápsulas de acero inoxidable AISI 316L de 1 mm de espesor.
- Cápsulas vítreas tipo DURAN de 2 mm de espesor.
- Cápsulas compuestas de acero AISI 316L de 1 mm de espesor y un recubrimiento vítreo interior tipo DURAN de 2 mm.

Las cápsulas de acero y vidrio se llenaron con 25 g de polvos de Mo, mientras que las cápsulas compuestas se completaron hasta con 90 g. Las cápsulas durante su llenado fueron vibradas con el fin de aumentar su densidad relativa inicial, la cual se estimó entre el 0,6 y 0,68 de la densidad teórica.

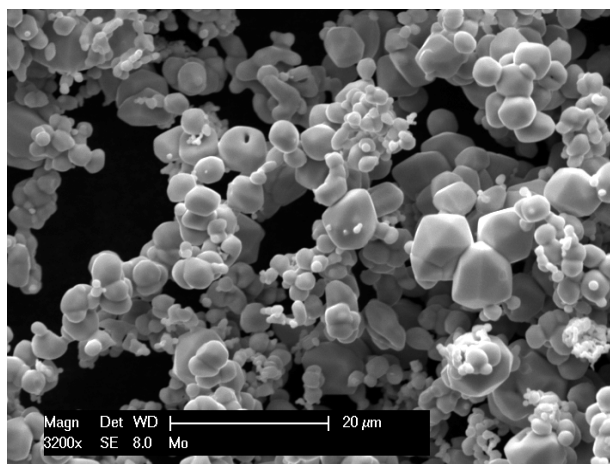


Figura 5. Morfología de partículas de Mo puro.

Para el procesamiento de los polvos se emplearon ciclos simultáneos de temperatura y presión, en donde al alcanzar los valores seleccionados para cada experimento (Tabla 1) se mantuvieron en estas condiciones durante 30 o 120 min, de acuerdo con los parámetros seleccionados para las

simulaciones realizadas. Las condiciones de procesamiento se muestran en la Tabla 1, mientras que el ciclo típico se muestra en la Figura 6.

Tabla 1. Parámetros experimentales seleccionados en base a los resultados de la modelación fenomenológica.

Muestra	Temperatura	Presión	Tiempo
Ciclo N°1	1.200 °C	70 MPa	120 min
Ciclo N°2	1.400 °C	70 MPa	30 min
Ciclo N°3	1.400 °C	10 MPa	120 min
Ciclo N°4	1.400 °C	70 MPa	120 min

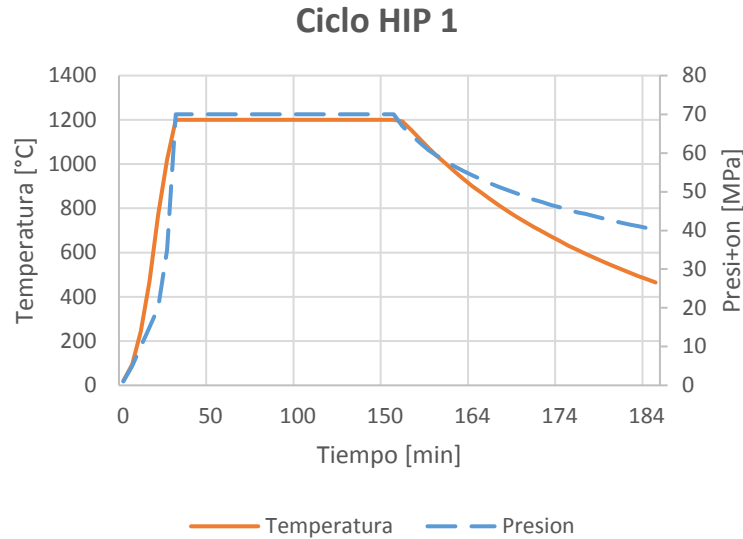


Figura 6. Ciclo típico del proceso. Ciclo HIP N°1 para temperaturas de 1.200 °C, presión de 70 MPa u tiempos de sostenimiento de 120 min.

La secuencia de evaluación de las muestras consideró en una primera instancia, una inspección visual no destructiva, donde se verificaron las dimensiones de la muestra, su morfología, y detalles macroscópicos que pueden ser inspeccionados sin necesidad de instrumentos especiales. Posteriormente, las cápsulas compactadas fueron abiertas y se extrajo el polvo compactado de estas. Dichos solidos compactados fueron nuevamente verificados por inspección visual y acto seguido se midió su densidad relativa a través de ensayo de Arquímedes. Finalmente, algunas de las muestras fueron analizadas por microscopia óptica con el fin de verificar la existencia y/o distribución de porosidades. Los procesos de inspección de las muestras son detallados en el anexo A-Resultados experimentales.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. RESULTADOS TEÓRICOS

Los resultados a las ecuaciones planteadas en los numerales previos se presentan entre la Figura 7 y Figura 9, considerando dentro de las simulaciones las propiedades del Mo puro obtenidas de Frost [25], y, complementadas y verificadas respecto a diferentes autores en estudios de modelación de polvos de Mo [8], [11], [26]–[30]. En la Tabla 2, se exponen los valores empleados para los parámetros del modelo.

Tabla 2. Propiedades del Mo.[25]–[31]

Propiedad del material	Unidad	Valor
Volumen Atómico	m^3	$1,53 \times 10^{-29}$
Vector de Burger	m	$2,73 \times 10^{-10}$
Temperatura de Fusión	K	2883
Resistencia al Corte, μ_o	MPa	$1,34 \times 10^5$
$T_m d\mu / \mu_o dT_m$	-	-0,42
Constante de Dorn PLC, A	-	1×10^8
Parámetro Exponencial PLC, n	-	4,85
Coefficiente de difusión volumétrica, D_{ov}	m^2/s	$7,31 \times 10^8$
Energía de activación Difusión Volumétrica, Q_v	KJ/mol	407
Coefficiente de difusión de borde, D_{ob}	m^3/s	$5,5 \times 10^{-14}$
Energía de activación Difusión de Borde de grano, Q_b	KJ/mol	263
Coefficiente de difusión por el núcleo, D_{on}	m^4/s	1×10^{-22}
Energía de activación Difusión por el núcleo, Q_n	KJ/mol	263

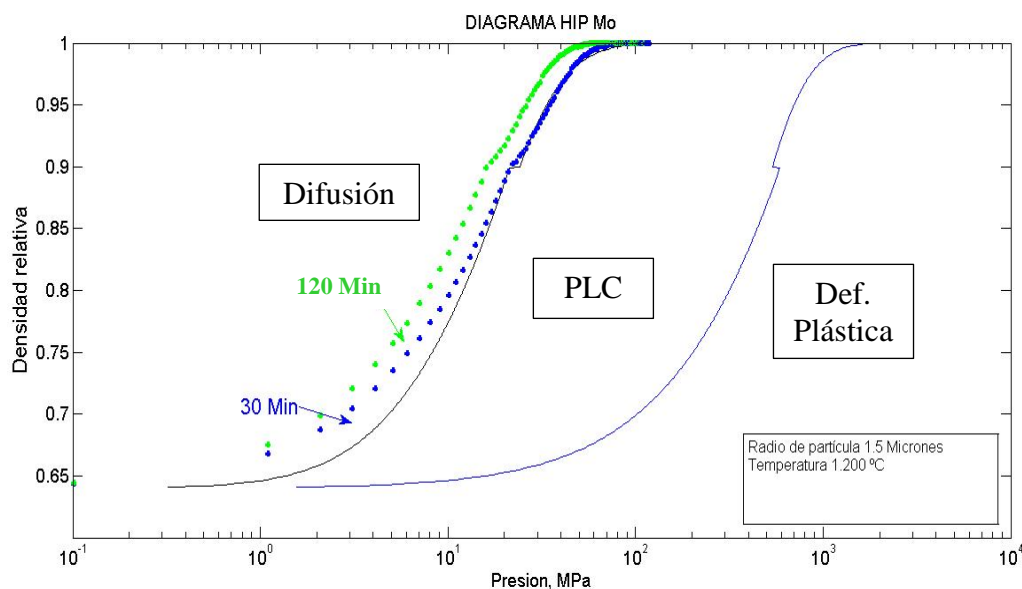


Figura 7 Diagrama HIP para el Mo con partículas de radio de $1.5 \mu m$ y temperaturas de $1.200 \text{ }^\circ C$. Se muestra también las curvas de densificación con tiempo de mantención de 30 min (línea punteada azul) y de 120 min (línea punteada verde). PLC: Power Law Creep.

De la Figura 7, en la simulación del procesamiento de Mo de $1,5 \mu\text{m}$ a una temperatura de 1.200°C , se identificaron las zonas de los tres mecanismos de densificación, y la evolución de la densidad del Mo en un periodo de sostenimiento de 30 y 120 min. La gráfica muestra que para ambos tiempos de sostenimiento, durante la etapa 1 del proceso (densidad menor a 0,9 veces la densidad teórica), la densificación es predominantemente influenciada por el mecanismo difusional. Por otra parte, durante la segunda etapa (densidad mayor a 0,9 veces la densidad teórica), en el caso del sostenimiento de 30 min y a presiones sobre los 20 MPa, la densificación se produce por la acción conjunta de los mecanismos de difusión y PLC, ya que la línea de densificación a 30 min yace en la frontera de ambos mecanismos. Igualmente se identifica que para obtener densidades superiores al 98% de la densidad teórica en el procesamiento de Mo de $1.5 \mu\text{m}$, se requiere presiones superiores a 20 y 30 MPa, para tiempos de sostenimiento de 120 min y 30 MPa, respectivamente.

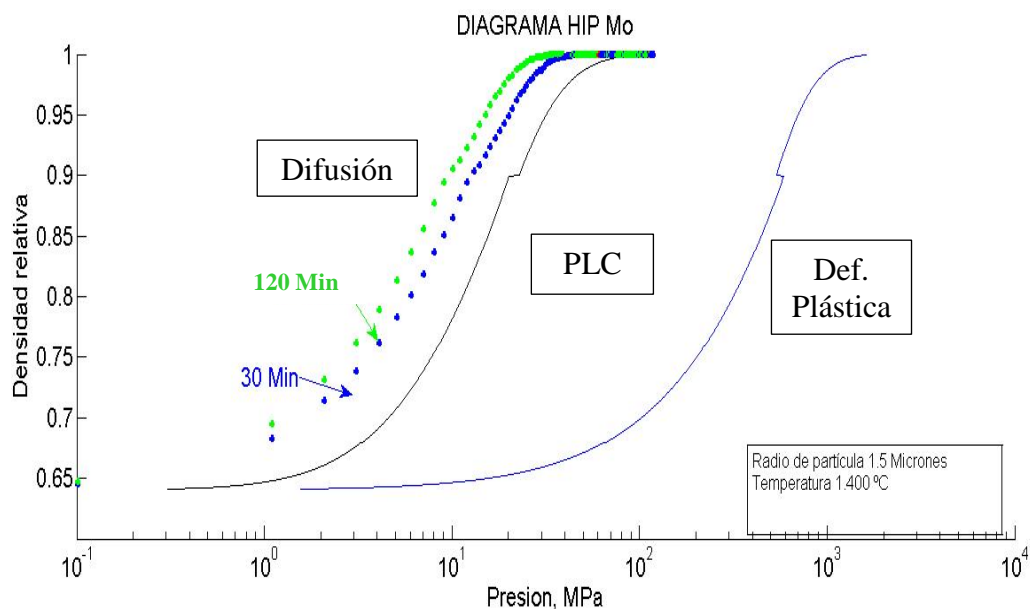


Figura 8 Diagrama HIP para el Mo con partículas de radio de $1.5 \mu\text{m}$ y temperaturas de 1.400°C . Se muestra también las curvas de densificación con tiempo de mantención de 30 min (línea punteada azul) y de 120 min (línea punteada verde). PLC: Power Law Creep.

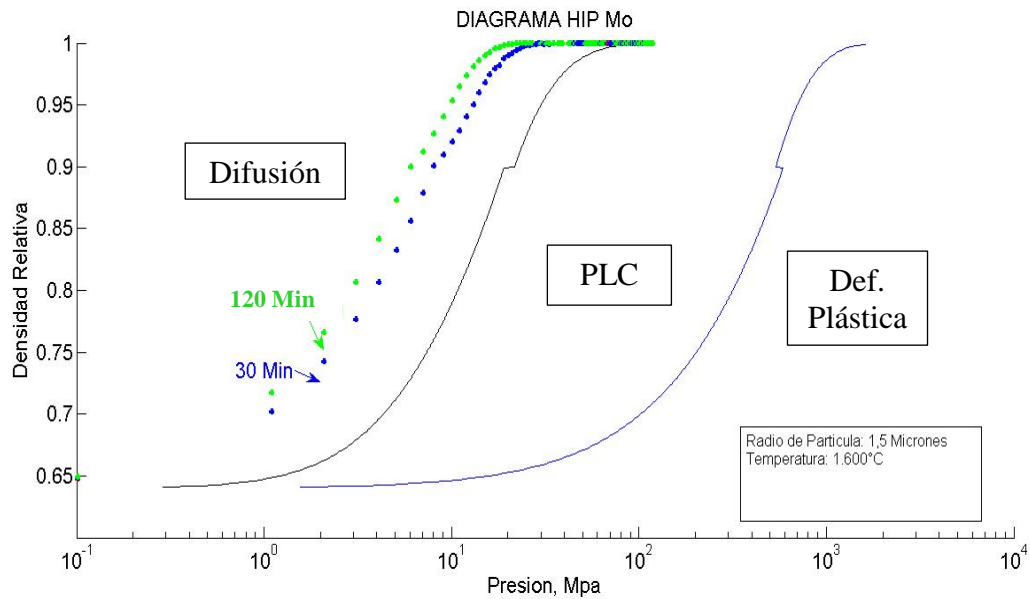


Figura 9 Diagrama HIP para el Mo con partículas de radio de 1.5 μm y temperaturas de 1.600 $^{\circ}\text{C}$. Se muestra también las curvas de densificación con tiempo de mantenimiento de 30 min (línea punteada azul) y de 120 min (línea punteada verde). PLC: Power Law Creep.

Para el caso del procesamiento de polvos de Mo de 1.5 μm a temperaturas de 1.400 y 1.600 $^{\circ}\text{C}$, Figura 8 y Figura 9, respectivamente, se observó que en ambos casos la densificación del polvo se realiza predominantemente solo por el mecanismo de difusión. Además, se observó que la presión requerida para obtener densidades superiores al 98% de la densidad teórica del Mo para tiempos de sostenimiento de 30 y 120 min, es baja, 10 MPa.

Los resultados de la simulación en las condiciones descritas, demuestran que los polvos de Mo son compactados principalmente por el mecanismo difusional, y no por los mecanismos de deformación plástica o PLC. Esto debido a que las temperaturas empleadas (0,58 y 0,65 veces la temperatura absoluta de fusión) no afectan el límite de fluencia del Mo, dadas las propiedades térmicas descritas en los numerales iniciales. Adicionalmente, y según lo describe Artz et al. [13], el tamaño de partícula empleado (1,5 μm en este caso) es importante al momento de la activación del mecanismo difusional; así, tamaños de partícula pequeños, ocasionan una mayor cantidad de zonas de contacto con una distancia de difusión menor y una relación área superficial/volumen mayor. Este efecto del tamaño de partícula se puede corroborar comparando los resultados obtenidos al simular el proceso a 1.600 $^{\circ}\text{C}$ y un tamaño de partícula mayor de 47 μm (Figura 10) donde, para un tiempo de sostenimiento similar, se aprecia que el mecanismo de densificación cambia desde difusión (1,5 μm) a PLC (47 μm).

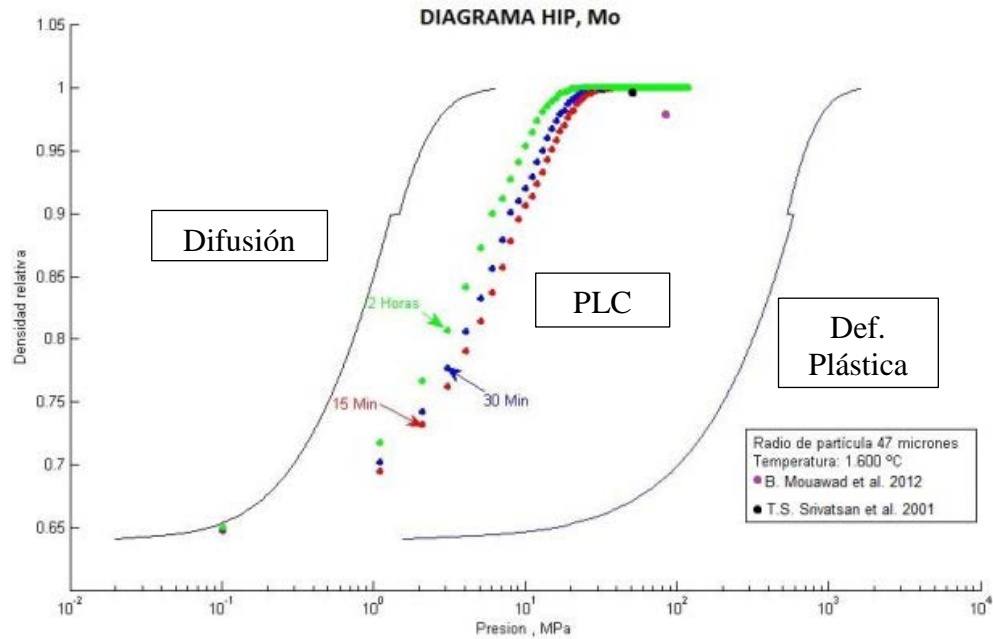


Figura 10. Diagrama HIP para el Mo con partículas de radio 47 μm y temperaturas de 1.600°C. Se muestra también las curvas de densificación con tiempo de mantención de 15 min (línea punteada roja), 30 min (línea punteada azul) y de 120 min (línea punteada verde) PLC: Power Law Creep. [32]

5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados del proceso experimental se resumen en la Tabla 3, en tanto que en el ANEXO A – *RESULTADOS EXPERIMENTALES* se encuentran con mayor detalle los procesos de inspección y análisis de las muestras obtenidas del desarrollo experimental.

Los resultados experimentales del anexo A mostraron que la compactación a través de cápsulas compuestas de acero inoxidable con recubrimiento vítreo no es viable para trabajar con Mo, ya que el recubrimiento presentó en todos los casos desprendimiento y fractura del material y una baja coordinación en la compactación de la cápsula. Lo anterior se atribuye principalmente al vidrio empleado, ya que típicamente a temperaturas cercanas o superiores a los 900°C el vidrio comienza a ser más maleable en comparación con el acero de la cápsula, lo que genera que la deformación plástica no sea simétrica y produzca una fractura del vidrio, esto lleva posteriormente a una deformación no controlada de la cápsula, que no permite transmitir la presión al polvo, o genera, como fue el caso de las muestras estudiadas es este trabajo, que exista una pérdida del polvo contenido en la cápsula.

Asimismo, la cápsula de vidrio que se compactó en el ciclo 1 del proceso (70 MPa, 1.200°C y 120 min de tiempo de sostenimiento) presentó una baja densidad de 76% la densidad teórica del Mo; esto puede atribuirse a que la baja viscosidad del vidrio a 1200°C permitió que se generaran espacios vacíos.

Por su parte, las cápsulas de acero inoxidable AISI 316L mostraron mejor comportamiento dado que de las cuatro muestras procesadas, dos de ellas (muestras 5 y 8) presentaron densidades del 97% de la densidad teórica, una (muestra 3) mostró una micrografía con una baja porosidad; para esta última muestra no fue posible medir la densidad final del compacto, debido a que no se logró

remover el recipiente de acero que cubría la muestra, dado lo pequeño del elemento obtenido y la deformación presentada en la muestra. Finalmente la muestra 6 fue descartada ya que no fue posible identificar su resultado final.

Tabla 3. Resultados experimentales.

Muestra	Presión, MPa	Temperatura, °C	Tiempo de sostenimiento, min	Material de la cápsula	Compactación lograda	Densidad Relativa
1	70	1.200	120	Cápsula compuesta	No	0,63
2	70	1.200	120	Vidrio tipo DURAN	Si	0,76
3	70	1.200	120	Acero AISI 316L	Si	NR
4	70	1.400	30	Cápsula compuesta	No	NR
5	70	1.400	30	Acero AISI 316L	Si	0,97
6	10	1.400	120	Acero AISI 316L	No	NR
7	70	1.400	120	Cápsula compuesta	No	NR
8	70	1.400	120	Acero AISI 316L	Si	0,97

NR: No registrada.

Dado que en la actualidad no existen estudios que consideren el uso de procesos HIP en polvos de Mo, los valores experimentales obtenidos se compararon con procesos similares, en donde se ha realizado procesamiento de polvos de Mo puro, con variables de temperatura, presión o tamaños de partícula similares a los estudiados en este trabajo.

Los procesos con los cuales se compararon los resultados obtenidos para HIP son el Spark Plasma Sintering (SPS) y Plasma Pressure Compaction (P2C), considerando los resultados reportados por Ohser-Wiedemann et al. [6] y Mouaward et al. [9], y por Srivatsan et al. [5], [10].

Para el proceso de SPS, ver Figura 11, los polvos de Mo fueron puestos en moldes cilíndricos de grafito, allí fueron compactados de forma uniaxial por cilindros hidráulicos, los cuales, a su vez, actuaron como electrodos en la generación de pulsos eléctricos para el calentamiento de las partículas a través de diferencia de potencia, que en ocasiones pueden producir arcos eléctricos entre partículas. El aumento de temperatura producto de la descarga y la presión ejercida por los electrodos, ocasiona al igual que en el caso del HIP, la activación de los mecanismos de densificación del sistema. Sin embargo, a diferencia del proceso HIP en donde los periodos de calentamiento suceden de forma progresiva, en el SPS el calentamiento se produce de manera más acelerada dada la naturaleza de la carga térmica aplicada, llegando a ser en algunos casos segundos.

Ohser-Wiedemann et al. [6] emplearon en su trabajo con SPS polvos de Mo con tamaños entre 3 a 5 μm y temperaturas de trabajo de 1.400, 1.600 y 1.800°C a presiones uniaxiales de 29, 57 y 67 MPa. Mientras que Mouaward et al [9] emplea en su trabajo temperaturas entre los 1.200 y 1.850 °C (escaladas en 50°C) a una presión de 77 MPa. Los resultados obtenidos por los investigadores están tabulados en la Tabla 4 y se comparan a continuación con los valores HIP obtenidos:

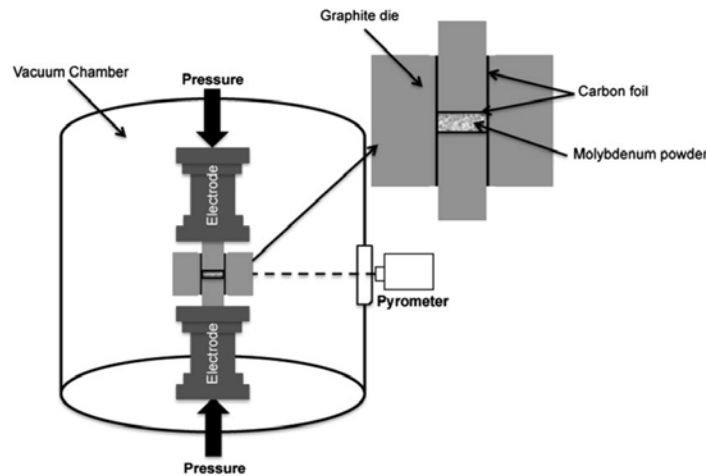


Figura 11. Montaje empleado en el proceso de Spark Plasma Sintering (SPS) por Mouaward et al. [9]. Se muestra cómo los polvos de Mo contenidos en un molde de grafito, son compactados mediante una carga uniaxial aplicada por los electrodos del equipo.

En el caso de la muestra obtenida por HIP en las condiciones de 1.200°C, 70MPa y 120 min, se encontró que la condición más próxima de los ensayos elaborados por los investigadores correspondió a 1.100°C, 67 MPa y 3 min de sostenimiento [6]. En estos ensayos, las densidades reportadas fueron de 76% y 69%, respectivamente. Con una diferencia de solo 7%, con HIP se logró una mejor compactación, dado que su tiempo de sostenimiento fue más extendido, por lo que se presume ha permitido que los polvos de Mo subiesen su temperatura en una forma uniforme (superficie y núcleo). Lo anterior a diferencia del proceso SPS donde los arcos eléctricos posiblemente calentaron exclusivamente la superficie y dadas las características refractarias del Mo, con un tiempo reducido de 3 minutos no se alcanza a lograr la homogeneidad.

Ahora bien, al comparar los resultados obtenidos por HIP (1.400°C y 70 MPa, durante periodos de sostenimiento de 30 y 120 minutos), con lo reportado por Ohser-Wiedemann et al. [6] en SPS (1.400°C, 57 y 67 MPa y tiempo de sostenimiento de 3 minutos). La mayor densidad relativa obtenida por HIP, 97%, respecto al 90,5 y 89,9% obtenida en SPS, se puede atribuir a dos variables. La primera de ellas, al igual que con lo discutido en el punto anterior, se relaciona con los bajos tiempos de sostenimiento del proceso SPS y con la condición de calentamiento acelerado superficialmente, todo lo cual puede ocasionar que los mecanismos de difusión no sean eficientes, considerando que es posible que exista una diferencia de temperatura entre el núcleo de la partícula y la superficie. De igual forma, una segunda variable es la presión del proceso, ya que, en el caso del SPS la carga uniaxial no permite una compactación homogénea de los polvos de Mo al interior del molde, lo que sumando al efecto de la diferencia de temperatura superficial y del núcleo de las partículas puede ocasionar una mayor resistencia de las partículas a una densificación por deformación. La hipótesis anteriormente descritas, fueron propuestas, ya que a los mismos valores de presión y tiempo de sostenimiento y una temperatura de 1.600°C en el SPS, las densidades finales obtenidas suben a valores de 94,4% y 95% (Ver Tabla 4), mucho más cercanas a los valores obtenidos por HIP.

Considerando ahora, valores reportados por Mouaward et al [9] para el Mo en SPS (ver Tabla 4), se encuentra que los tamaños de partículas son del orden de 10 veces de aquellos de los polvos empleados por HIP, al igual que la presión empleada durante los ensayos es 7 MPa mayor que la más alta en HIP.

Comparando los valores de densidad HIP obtenidos a 1.400°C y 70 MPa (97%) con los obtenidos por Mouaward et al. [9] a temperaturas de 1.350°C y 1.400°C, 91,2% y 94,8%, en donde en ambos casos el tiempo de sostenimiento fueron de 5 min. Estos valores son próximos a los resultados obtenidos por HIP; sin embargo, se considera que el uso de partículas de tamaño grande, al igual que sucede en el HIP, disminuye la influencia de los mecanismos de densificación por difusión, mientras que los mecanismos por deformación son mejorados. Sin embargo, la carga uniaxial sobre estos puede ocasionar heterogeneidad durante la compactación, que sumado a los efectos de temperatura descritos previamente producen que los valores de densidad no aumenten por encima de 95%. Se considera que al usar polvos de menor tamaño se podrían lograr densidades similares a las HIP.

Para el proceso de Plasma Pressure Compaction (P2C), los polvos de molibdeno fueron puestos dentro de moldes de grafito, en donde se realizó la densificación del polvo por medio de dos etapas. En una primera etapa los polvos de Mo fueron fundidos parcialmente, a través de la descarga de pulsos de corriente, hasta un estado de plasma y posteriormente fueron compactados de forma uniaxial en una segunda etapa, donde se incluyó además un flujo constante de corriente que proporcionaba un aporte adicional de calor al proceso.

Sirvatsan et al. registraron la densidad del compacto de Mo al ser procesado por P2C a las siguientes condiciones: tamaño de partícula de 47 µm (30 veces más grandes que los procesados por HIP), 1600-1650°C y presiones de 40-48 MPa y con tiempos de sostenimiento de 1, 1,5 y 2 minutos. Así obtuvieron densidades entre 96-98% como se presenta en la Tabla 4.

Los valores obtenidos por Sirvatsan et al. para el proceso P2C son mayores a los obtenidos por medio del proceso HIP, sin embargo, estos valores de densidad, pueden ser obtenidos gracias a la etapa I del proceso donde los polvos son fundidos en su superficie a un estado de plasma, lo que permite que, al momento de iniciar la compactación de los polvos, el plasma se deforme de forma más fluida y conduzca a una mejor densificación por deformación.

Tabla 4. Valores obtenidos por otros autores, al trabajar con Polvos de Molibdeno en procesos de Spark Plasma Sintering (SPS) y Plasma Pressure Compaction (P2C)

Autor	Proceso	Partícula [µm]	Temperatura [°C]	Presión [Mpa]	Sostenimiento [min]	Densidad Relativa [%]
Ohser-Wiedemann et al.[6]	SPS	3-5	1100	67	3	69,0
		3-5	1400	57	3	90,5
		3-5	1400	67	3	89,9
		3-5	1600	57	3	94,4
		3-5	1600	67	3	95,0
Mouaward et al.[9]	SPS	16	1200	77	5	84,4
		16	1350	77	5	91,2
		16	1450	77	5	94,8
Srivatsan et al.[10]	P2C	0,1	1400	48	3	97,0
		47	1650	48	3	98,5
Srivatsan et al.[5]	P2C	47	1600	40	1,5	96,0
		47	1650	40	1,5	93,0

5.3. COMPARACIÓN DEL MODELO

Comparando los valores obtenidos experimentalmente con los valores estimados por el modelo, se encontró que para las muestras N°1 y 2 del ciclo 1 (Figura 12 Diagrama HIP datos Experimentales. $T= 1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min.}$), la densidad relativa final experimental no fue consistente con la simulación; existiendo una diferencia de 37 y 24% de densidad relativa, respectivamente, contra el 99% predicho por el modelo.

Lo anterior es considerado un problema experimental y no teórico, ya que el uso de materiales vítreos en las cápsulas, ocasionó en el caso de la muestra 1, una fractura del recubrimiento que impidió la deformación continua del Mo (Figura 17) y la densificación del mismo durante el proceso. Mientras que, en el caso de la muestra 2, la deformación a altas temperaturas del materia vítreo (debido a su viscosidad) no permitió una correcta compactación y transmisión de la presión desde las paredes de la cápsula al interior del polvo de Mo; lo que generó que los procesos de densificación de Power-Law Creep y densificación por deformación plástica no actuaran de manera eficiente y, por ende, solo se presentaron procesos de densificación por difusión.

En el caso de los ciclos de HIP N°2 (tiempo de sostenimiento de 30 min) y N°4 (tiempo de sostenimiento de 120 min), ambos a 1.400°C , con una presión de 70 MPa y encapsulados en acero AISI 316L, las densidades estimadas por el modelo, (ver Figura 13) tienen una desviación de solo un 3% respecto de las medidas experimentalmente, de lo cual se infiere que el mecanismo predominante de la densificación fue por difusión.

También se puede deducir a partir de esta correlación en los valores de densidad estimados por el modelo y los experimentales, que las cápsulas fabricadas en acero AISI 316L permitieron una efectiva trasmisión de carga, deformación y transferencia de calor.

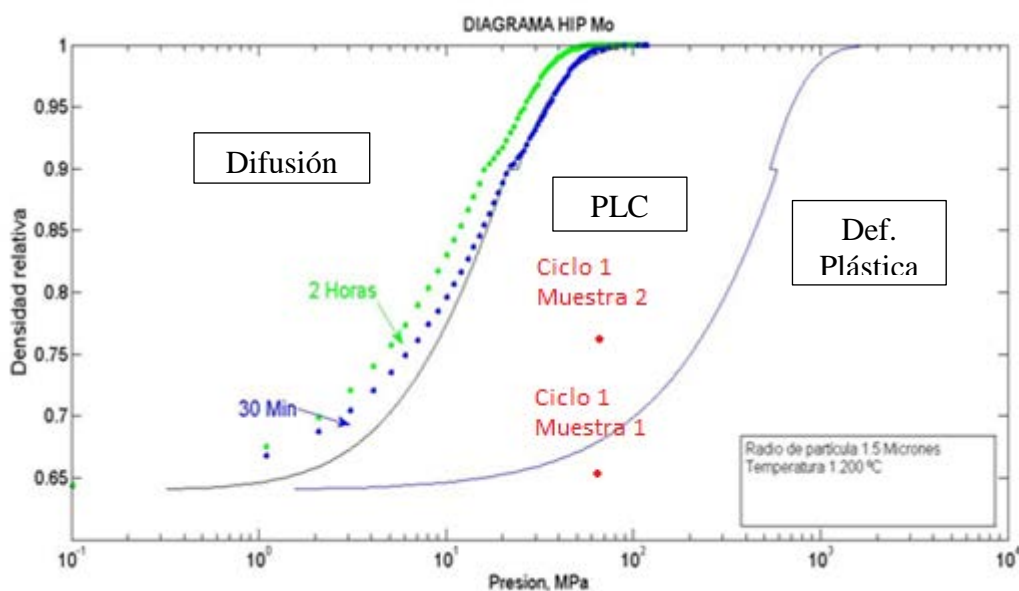


Figura 12 Diagrama HIP datos Experimentales. $T= 1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min.}$ PLC: Power Law Creep.

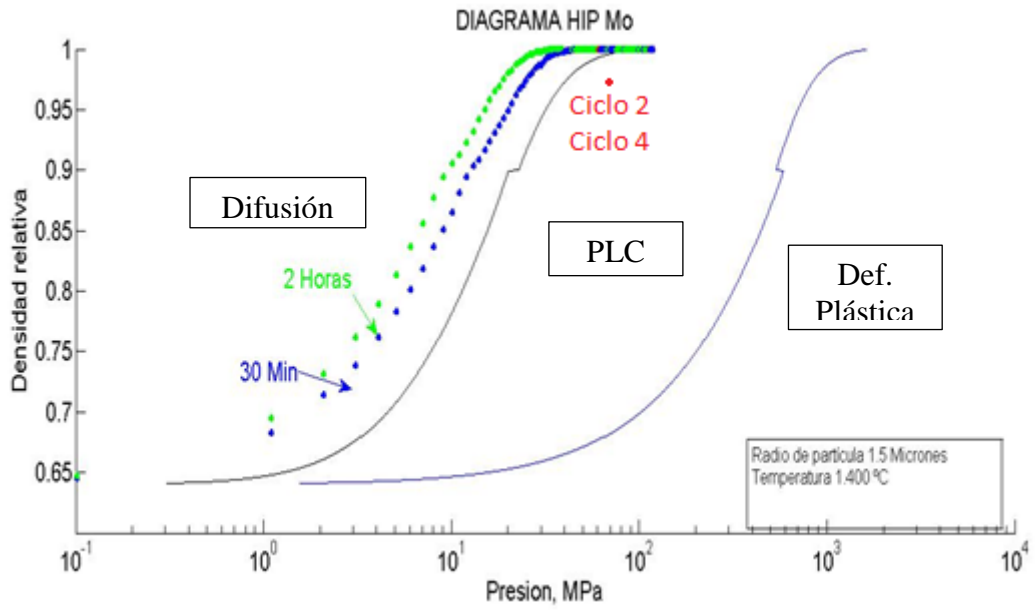


Figura 13 Diagrama HIP datos Experimentales. $T= 1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t= 30\text{ y }120\text{ min}$. PLC: Power Law Creep.

6. CONCLUSIONES

De la modelación y los ensayos experimentales del procesamiento del Mo a través del proceso HIP se concluye que:

- La modelación elaborada permite predecir la densidad relativa del Mo durante el HIP, considerando los parámetros de temperatura, presión y tiempo de sostenimiento, al igual que permite determinar el mecanismo predominante de densificación.
- Los mapas obtenidos revelan que en el procesamiento del Mo por HIP la baja temperatura ayuda a que los mecanismos de deformación plástica y Power-Law Creep tengan mayor influencia en la densificación.
- Se observó que la diferencia teórica de densidad obtenida para valores de temperatura y presión iguales en periodos de sostenimiento de 30 y 120 minutos es mínima, ya que bajo las condiciones experimentales las muestras a 1.400°C y 70 MPa, y tiempos de sostenimiento diferentes, la densidad final es igual.
- El elevado punto de fusión del Mo y la estabilidad de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas ocasiona que la densificación de los polvos de 1.5µm a través de los procesos de Power-Law Creep y deformación plástica no sean influyentes y, en cambio, sí lo es el mecanismo de densificación por difusión.
- El uso de cápsulas de acero inoxidable AISI 316L son una opción viable para la compactación en caliente de polvos, siempre y cuando se logre controlar la reacción entre el polvo y la cápsula.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] D. S. Wilkinson, “Thesis submitted for the Degree of Doctor of Philosophy: ‘The mechanisms of pressure sintering,’” University of Cambridge, 1978.
- [2] H. Atkinson and S. Davies, “Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31A, no. 12, pp. 2981–3000, 2000.
- [3] ASM, *Principles and Process Modeling of Higher-Density Consolidation*, vol. 7, no. 10. 1990.
- [4] Comisión Chilena del Cobre, “Mercado internacional del molibdeno,” 2014.
- [5] T. S. Srivatsan, B. G. Ravi, A. S. Naruka, L. Riester, S. Yoo, and T. S. Sudarshan, “The Microstructure and Hardness of molybdenum powders Consolidated by Plasma Pressure Compaction,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 10, no. 4, pp. 449–455, 2001.
- [6] R. Ohser-Wiedemann, U. Martin, H. J. Seifert, and A. Müller, “Densification behaviour of pure molybdenum powder by spark plasma sintering,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 4, pp. 550–557, 2010.
- [7] G. S. Kim, H. G. Kim, D. G. Kim, S. T. Oh, M. J. Suk, and Y. Do Kim, “Densification behavior of Mo nanopowders prepared by mechanochemical processing,” *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 401–405, 2009.
- [8] Y. Kim, “Consolidation behavior and hardness of P/M molybdenum,” *Powder Technol.*, vol. 186, no. 3, pp. 213–217, 2008.
- [9] B. Mouawad *et al.*, “Full densification of molybdenum powders using spark plasma sintering,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 9, pp. 3402–3409, 2012.
- [10] T. S. Srivatsan, B. G. Ravi, M. Petraroli, and T. S. Sudarshan, “The microhardness and microstructural characteristics of bulk molybdenum samples obtained by consolidating nanopowders by plasma pressure compaction,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 181–186, 2002.
- [11] P. Garg, S. J. Park, and R. M. German, “Effect of die compaction pressure on densification behavior of molybdenum powders,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 16–24, 2007.
- [12] M. F. Swinkels, F.B., Wilkinson, D.S., Artz, E. and Ashby, “Mechanisms of hot-isostatic pressing,” *Acta Metallica*, vol. 31, no. 11. pp. 1829–1840, 1983.
- [13] E. Arzt, M. F. Ashby, and K. E. Easterling, “Practical applications of hot isostatic pressing diagrams: four case studies,” *Metall. Trans. A*, vol. 14A, pp. 211–221, 1983.
- [14] A. S. Helle, K. E. Easterling, and M. F. Ashby, “Hot-isostatic pressing diagrams: New developments,” *Acta Metall.*, vol. 33, no. 12, pp. 2163–2174, 1985.
- [15] L. Redouani and S. Boundrahem, “Simulation of the Metal and Ceramic Powders Densification Process by Hot Isostatic Pressing,” *Int. J. Eng. Sci. Innov. Technol.*, vol. 4,

no. 3, pp. 171–180, 2015.

- [16] J. Duszczyk, L. Z. Zhuang, and L. Buekenhout, “Densification of a rapidly solidified nickel aluminide powder - Part I application of hot-isostatic pressing diagrams,” *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 2735–2743, 1998.
- [17] Y. Liu, V. F. Nesterenko, and S. S. Indrakanti, “Modified Arzt-Ashby-Easterling Model for Powder Consolidation,” *Met. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 336–344, 1998.
- [18] V. A. Pozdnyakov and V. E. Vaganov, “Calculation of the Densification Kinetics of the Process of warm (Hot) Isostatic Pressing,” *Poroshkovaya Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 12–16, 1993.
- [19] J. R. Groza, “Nonconventional pressure-assisted powder consolidation methods,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 2, no. 2, pp. 283–290, 1993.
- [20] H. N. G. Wadley *et al.*, “Sensing and modeling of the hot isostatic pressing of copper pressing,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, no. 5, pp. 979–986, 1991.
- [21] E. Arzt and H. Fischmeister, “Densification of powder by particle deformation,” *Powder Metall.*, vol. 26, no. 2, pp. 82–88, 1983.
- [22] E. Arzt, “Hot Isostatic Pressing: Developments in Theory,” *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*. Pergamon Press Inc. Maxwell House, Fairview Park, Elmsford, New York 10523, USA, pp. 215–219, 1984.
- [23] M. H. Bocanegra-Bernal, “Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 21, pp. 6399–6420, 2004.
- [24] S.-J. L. Kang, “Chapter 5: Intermediate and final stage sintering,” in *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*, 2005, pp. 57–87.
- [25] Harols Frost and Michael F Ashby, *Deformation Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon, 1982.
- [26] V. A. Borisenko, “Temperature dependence of the strength of molybdenum,” *Strength Mater.*, vol. 8, no. 12, pp. 1412–1421, 1976.
- [27] D. F. Kalinovich, I. I. Kovenskii, and M. D. Smolin, “Self-transfer in pure molybdenum,” *Sov. Phys. J.*, vol. 20, no. 3, pp. 404–406, 1977.
- [28] B. C. Allen, “The surface Self-Diffusion of Mo, Cb (Nb), and Re,” *Metall. Trans.*, vol. 3, no. Septiembre, pp. 2544–2547, 1972.
- [29] I. I. Novoselov, A. Y. Kuksin, and A. V Yanilkin, “Diffusion coefficients of vacancies and interstitials along tilt grain boundaries in molybdenum,” *Phys. Solid State*, vol. 56, no. 5, pp. 1025–1032, 2014.
- [30] D. C. Blaine, J. D. Gurosik, S. J. Park, R. M. German, and D. F. Heaney, “Master sintering curve concepts as applied to the sintering of molybdenum,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, no. March, pp. 715–720, 2006.
- [31] S. Majumdar, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava, and I. G. Sharma, “Densification and grain growth during isothermal sintering of Mo and mechanically alloyed Mo-TZM,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 14, pp. 4158–4168, 2009.

- [32] D. Gómez and R. Palma, “Phenomenological Modeling of Mo in a Hot Isostatic Pressing (HIP) Process,” *Procedia Mater. Sci.*, vol. 9, pp. 271–278, 2015.

ANEXO A – RESULTADOS EXPERIMENTALES

A-1 CICLO 1

Para el ciclo 1, en referencia a la Tabla 1, se procesaron un total de 3 muestras, cada una con una cápsula diferente, pero, bajo las mismas condiciones de preparación, encapsulación y procesamiento.

Para las tres muestras se empleó un ciclo HIP simultaneo, donde la temperatura de la muestra fue elevada progresivamente hasta alcanzar una temperatura de 800°C y una baja presión, para luego, después de alcanzado este punto se elevase la temperatura y la presión hasta alcanzar los valores requeridos. Una vez que obtenidos estos valores, se sostuvo durante los periodos de tiempos considerados y se procedió a realizar la descarga y enfriamiento de las muestras dentro de la cápsula por enfriamiento natural. En la Figura 14 se puede apreciar el ciclo térmico y mecánico al que se sometió la muestra.

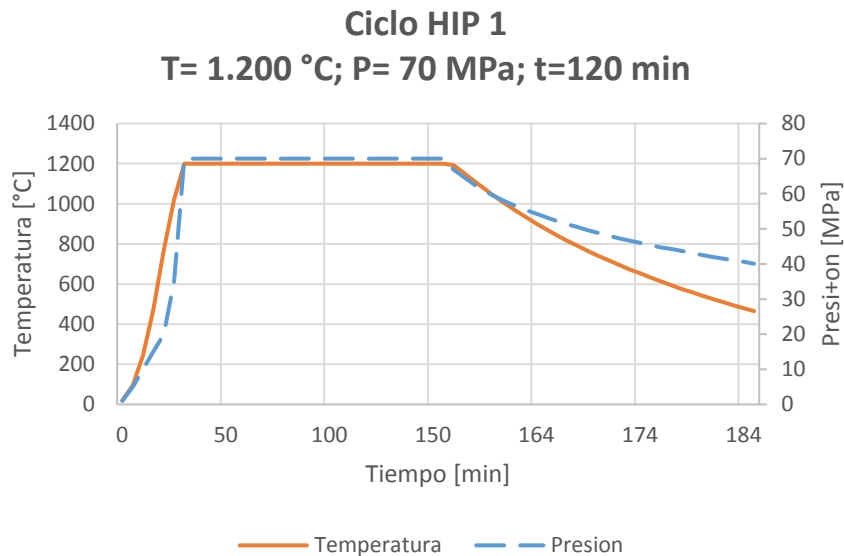


Figura 14 Ciclo de Carga HIP. Ciclo 1.

A-1.1 Muestra N°1: Recipiente en Acero y recubrimiento vítreo.

La muestra 1, construida en forma cilíndrica y en una cápsula compuesta de acero y recubrimiento vítreo con dimensiones de 15 mm de diámetro y longitud de 12 cm, fue procesada bajo los máximos valores de presión y tiempo de los ensayos. Los resultados obtenidos se presentan entre las Figura 15 y Figura 19, en donde se pueden apreciar las deformaciones globales de la muestra y la respuesta interna del material.

Durante la inspección visual se hicieron notar los siguientes puntos:

- La cápsula se encontraba deformada de forma asimétrica, principalmente en el área aledaña al corte A-A. Figura 16.
- En la sección transversal A-A se identificó el desprendimiento y rotura del recubrimiento vítreo y un área de oxidación de la cápsula metálica. No se encontró presencia de Mo en la sección. Figura 17.
- En la sección transversal B-B se encontraron pequeños puntos de desprendimiento del recubrimiento vítreo de la cápsula metálica, focos pequeños de oxidación superficial y la diferencia entre los espesores del recubrimiento vítreo. Se encontró la presencia de polvos de Mo compactados en la región central de la sección transversal. Figura 18.

Se estima de los resultados de la inspección visual que las deformaciones asimétricas e irregulares son producto de la etapa 1 del proceso HIP, en donde los polvos de Mo sufren un reordenamiento debido a la temperatura y presión del proceso; y además, del desprendimiento y falta de cohesión entre el recubrimiento vítreo y el recipiente metálico que crearon grietas y fracturas sobre el recubrimiento que permitió la dispersión de polvo al interior de la cápsula y un desplazamiento mayor de polvo desde el área de la sección A-A, hacia el área de la sección B-B. Lo anterior, es considerado ya que el área A-A presenta una mayor deformación que el área B-B y que, esta última, sí contiene presencia de Mo a diferencia de A-A. El resultado de la deformación en el área A-A puede ser comparado a lo que sucede al aplastar una lata vacía de refresco.

Cabe anotar, adicionalmente, que la temperatura empleada de 1.200°C es una temperatura muy elevada para el acero del recipiente (80% su temperatura de fusión) y es posible que la maleabilidad del mismo hubiese ocasionado el desprendimiento o ruptura del recubrimiento vítreo, lo que soporta la hipótesis anterior.

Como una segunda etapa de inspección de la muestra, se extrajo el molibdeno contenido en el área entre las secciones A-A y B-B. Se señala que, al momento de realizar la remoción y romper el recubrimiento vítreo, la muestra contenida se fragmentó en pequeños trozos de molibdeno con incrustaciones de vidrio. Es por ese motivo que se realizó una limpieza de la muestra obtenida y se decidió el realizar una micrografía de algunos de los fragmentos; y con los trozos más grandes verificar su peso y volumen para medir su densidad relativa final obtenida.

Los fragmentos inspeccionados por micrografía fueron puestos sobre baquelita y atacados con una mezcla de Ácido nítrico. Los resultados obtenidos son presentados en la Figura 19, en donde se puede observar que existen volúmenes de material aún muy dispersos y áreas de mucha reflexión de la luz que corresponden a elementos vítreos del recipiente. Asimismo, es posible identificar zonas muy oscuras que se encuentran a través de todo el volumen, lo que podría ser aun instancias de compactación muy iniciales, donde aún los poros se encuentran interconectados entre sí.

Finalmente, los fragmentos seleccionados para la verificación de densidad a través del método de Arquímedes dieron como resultado una densidad relativa de 63% la densidad teórica del Mo. Esto indica que el material no fue compactado como era esperado (teniendo en cuenta que su densidad relativa inicial estaba próxima a los 60% la densidad teórica). Se

considera que las grandes deformaciones, la baja transmisión de carga efectiva al polvo de molibdeno y las fracturas del recubrimiento vítreo, no permitieron una compactación real del polvo, y que por ende no fue posible alcanzar su densificación teórica.



Figura 15 Perfil Longitudinal Frontal del Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo. T= 1.200°C, P=70 MPa, h=120 min.



Figura 16 Perfil Longitudinal Posterior del Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo. Sección A-A, Sección B-B. T= 1.200°C, P=70 MPa, t=120 min.



Figura 17 Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo, Sección A-A. $T=1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.



Figura 18 Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo, Sección B-B. $T=1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

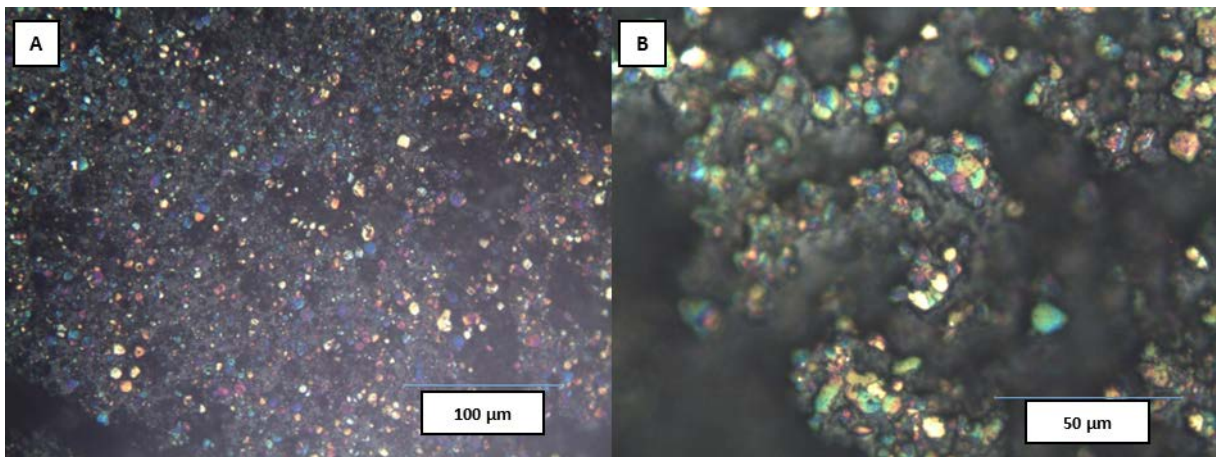


Figura 19 Micrografía del Mo procesado dentro del recipiente de acero con recubrimiento vítreo. $T=1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$

A-1.2 Muestra N°2: Recipiente vítreo.

La muestra dos, fue preparada en un recipiente vítreo tipo DURAN de diámetro externo de 12 mm e interno de 8 mm, con una longitud total de 10 cm. Como se puede ver en la Figura 20 y Figura 21. La primera de las observaciones es que su dimensión final se vio reducida a un recipiente vítreo de diámetro interno de 6 mm y una longitud total de 7 cm. Esta compactación es producto del reordenamiento interno del polvo al interior del recipiente y una posterior compactación de los polvos que ocasionan la contracción de la muestra. En general, el volumen en el exterior presenta una buena forma y permite considerar que la forma final fue debido a las cargas propias del proceso.

Ahora bien, con el fin de estudiar la muestra en su interior, se realizó la remoción del recipiente de vidrio y se procedió a calcular su volumen a través de método Arquímedes. Los resultados obtenidos muestran que la densidad obtenida es cercana al 76% de la densidad teórica del Mo, teniendo así un aumento desde su densidad inicial relativa de 16%. Esta baja densidad se considera fue producto de que, durante la compactación inicial del volumen de polvos, a lo largo del tubo de vidrio, existió una mayor respuesta a la deformación del volumen de vidrio dado que a la temperatura empleada, la viscosidad del vidrio se ve alterada y se convierte en un material mucho más maleable que el polvo de Mo, lo que ocasionó que no se transmitiera de forma correcta la carga.

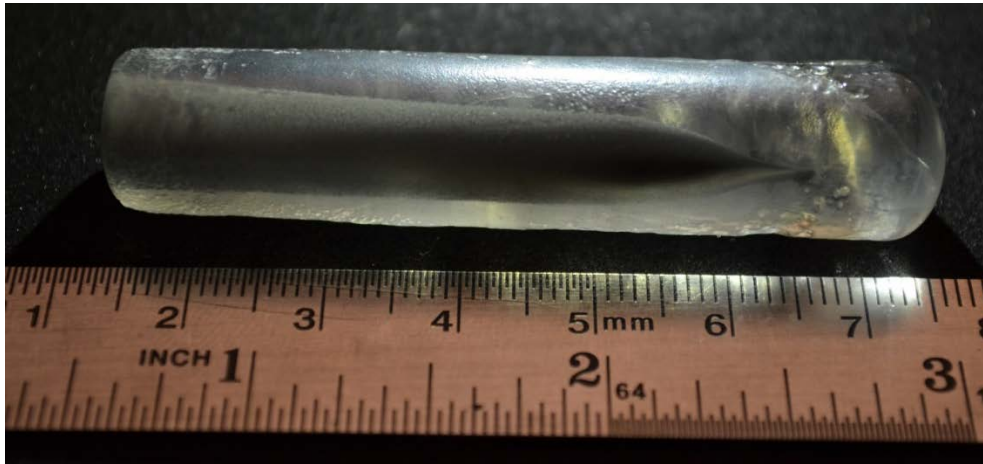


Figura 20 Perfil Longitudinal del Recipiente vítreo. $T=1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

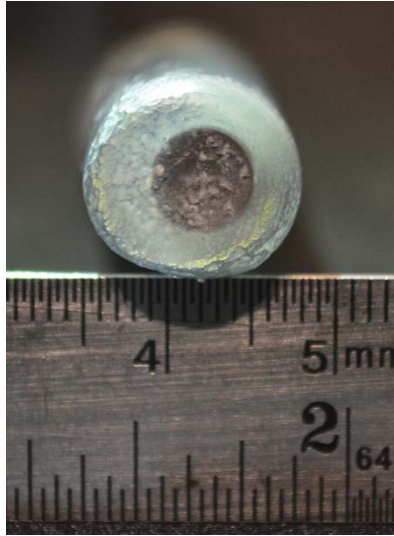


Figura 21 Recipiente vítreo, sección transversal. $T= 1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

A-1.3 Muestra N°3: Recipiente en Acero.

Al igual que en el caso N°1, la muestra obtenida (Figura 22 y Figura 23) presentó una deformación de la cápsula producto de la carga de 70 MPa y la alta temperatura de trabajo para la cápsula de acero.

La inspección visual permite destacar de la muestra los siguientes puntos:

- La muestra presentó deformación sobre su contorno, posiblemente, por el reordenamiento, contracción de los polvos y alta maleabilidad de la cápsula de acero a la temperatura de 1.200°C .
- La sección transversal de la muestra (Figura 16) presentó una superficie sin fisuras, desprendimientos o volúmenes vacíos.
- Las superficies del corte transversal denotan claramente los límites entre el material de Mo y el recipiente de acero, y permite identificar adicionalmente una región intermedia de una posible reacción de la muestra de Mo con el acero inoxidable. Lo anterior es considerado ya que la operación fue elaborada a temperaturas cercanas al punto de fusión del acero, lo que permitió una activación de los mecanismos de difusión de los elementos químicos que componen el acero.
- No fue posible la extracción del Mo de la muestra por procesos convencionales que permitirán obtener una porción de Mo procesado para su evaluación.

Considerando que no fue posible realizar la extracción del Mo de la muestra, dado el tamaño final de la muestra y a la morfología exterior que presentó, se realizó una revisión de la microestructura (Figura 25) con el fin de verificar la existencia de poros e inclusiones o reacciones del Mo con el acero del recipiente. Los resultados obtenidos muestran que la microestructura de Mo no presenta porosidades o discontinuidades similares

interconectadas a gran escala, por lo que es posible considerar, por las etapas del proceso que debiese tener una densidad relativa entre 80 y 90% la densidad teórica. Asimismo, la micrografía demuestra la existencia de granos y trazas alargadas sobre algunas áreas, las cuales son comunes en los aceros inoxidables AISI A316L.; por lo que, considerando las 2 horas de sostenimiento, es posible que durante el mecanismo de PLC y difusión del Mo, el recipiente hubiese reaccionado también y haya llegado hasta el núcleo del polvo.



Figura 22 Recipiente de Acero. $T=1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.



Figura 23 Perfil Longitudinal, Recipiente de Acero. $T=1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

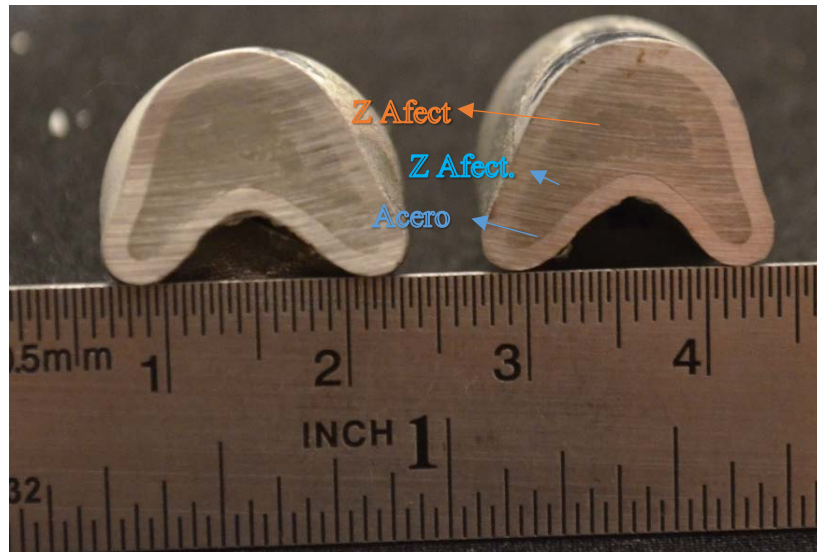


Figura 24 Recipiente de Acero, sección transversal. $T= 1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

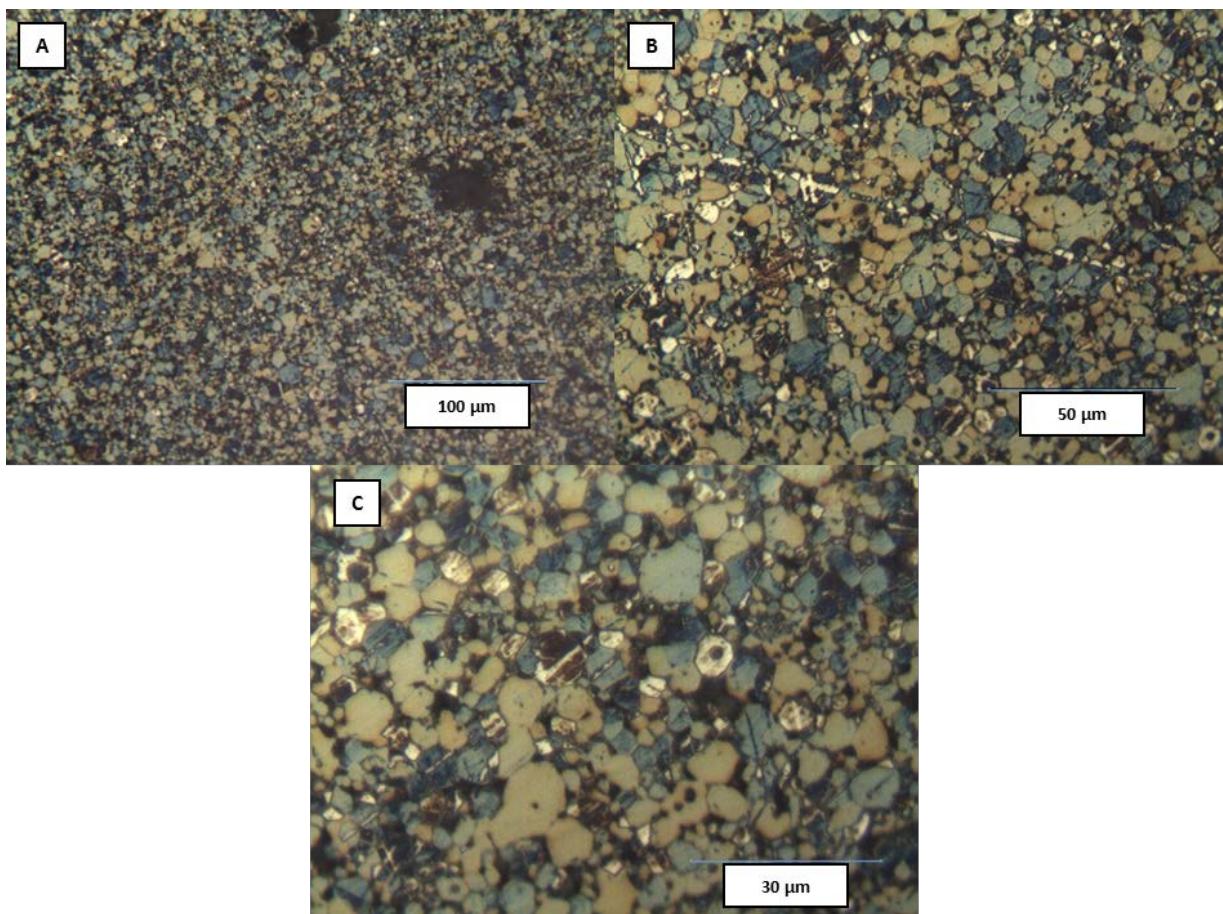


Figura 25 Micrografía del Mo procesado dentro del recipiente de acero. $T= 1.200^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

A-2 CICLO 2

Para el ciclo 2, en referencia a la Tabla 1, se procesaron un total de 2 muestras, cada una con una cápsula diferente, pero, bajo las mismas condiciones de preparación, encapsulación y procesamiento.

Para las dos muestras se empleó un ciclo HIP simultaneo al igual que en los demás ciclos. Donde la temperatura de la muestra era elevada progresivamente hasta alcanzar una temperatura de 800°C y una baja presión, para luego, después de alcanzado este punto se elevase la temperatura y la presión hasta alcanzar los valores requeridos. Una vez se obtuvieron estos valores, se sostuvieron durante los periodos de tiempo considerados y se procedió a realizar la descarga y enfriamiento de las muestras dentro de la cápsula por enfriamiento natural. En la Figura 26 puede ver el ciclo que se llevó a cabo.

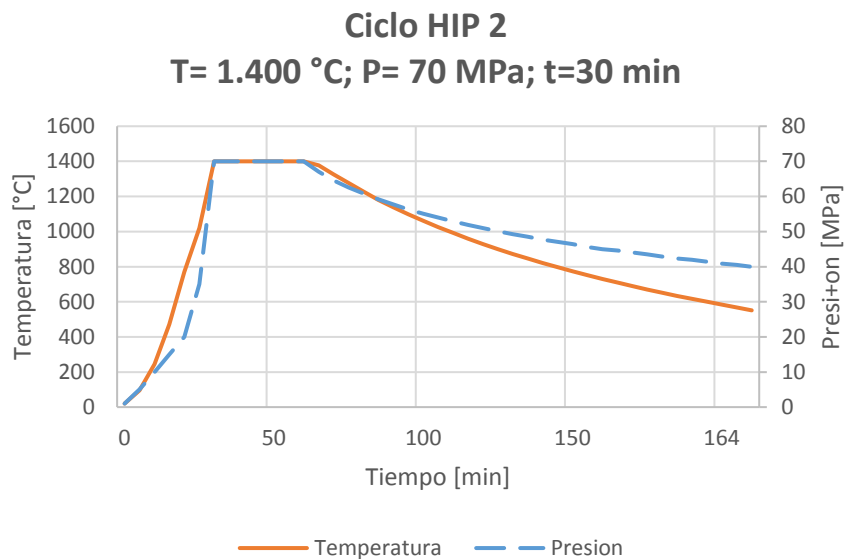


Figura 26 Ciclo de Carga HIP. Ciclo 2.

A-2.1 Muestra N°4: Recipiente en Acero y recubrimiento vítreo.

La muestra 4, construida en forma cilíndrica y en una cápsula compuesta de acero y recubrimiento vítreo interno con dimensiones de 15 mm de diámetro exterior y longitud de 12 cm (como la Muestra N°1) presentó una grieta en su estructura, la cual, indica que el contenido de molibdeno se perdió durante el proceso de HIP. Asimismo, se presume que la grieta fue producto de la fractura del recubrimiento vítreo al interior, que sumado a la presión y temperatura empleada originó la deformación.

Como puede ser observado en las Figura 29 y Figura 30, el recipiente en este caso fue deformado desde una circunferencia de diámetro exterior 15 mm (9 mm diámetro interno), a una superficie elíptica con dimensiones de 26 mm por una altura de 5 mm. En las

secciones C-C y D-D de la muestra se realizó un pulido para verificar la existencia de molibdeno en la superficie, pero, no se encontró rastro del mismo.

Por lo anterior, se consideró que la probeta generada es infructuosa y se descartan sus resultados dentro del presente informe.



Figura 27 Perfil Longitudinal Frontal del Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo. T= 1.400°C, P=70 MPa, t=30 min. Sección C-C, Sección D-D.



Figura 28 Perfil Longitudinal Posterior del Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo. T= 1.400°C, P=70 MPa, t=30 min.

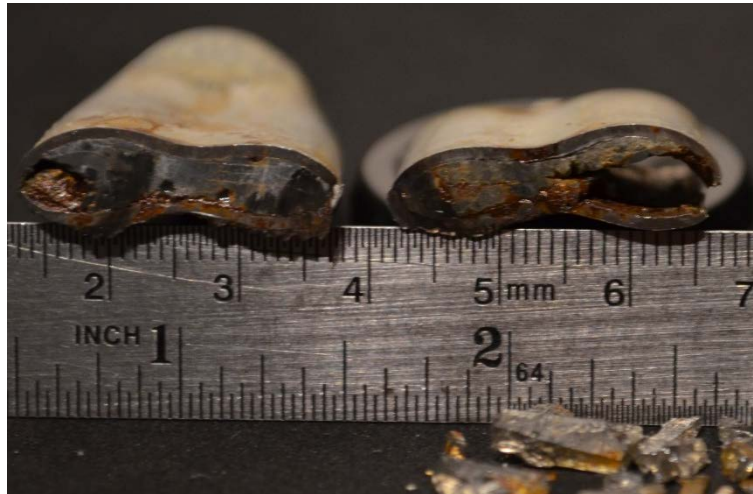


Figura 29 Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo, Sección C-C. T= 1.400°C, P=70 MPa, t=30 min.



Figura 30 Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo, Sección D-D. T= 1.400°C, P=70 MPa, t=30 min.

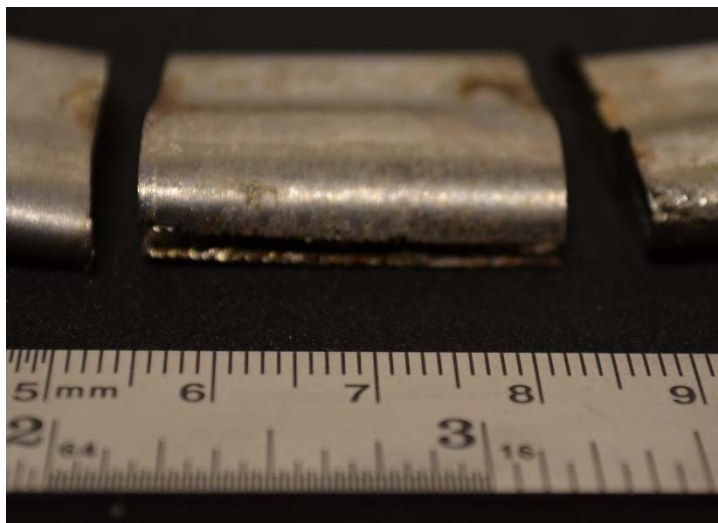


Figura 31 Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo. Grieta Longitudinal. T= 1.400°C, P=70 MPa, t=30 min.

A-2.2 Muestra N°5: Recipiente en Acero.

La muestra N°5, construida en un recipiente de acero de 3,5 cm de longitud y 2 cm de diámetro exterior, fue obtenida después del procesamiento en varios fragmentos, los cuales, fueron obtenidos en el proceso de corte transversal de la muestra, dado que el recipiente de acero se quebró y separó el Mo compactado y la cápsula de acero. Este fraccionamiento de la muestra puede ser producto de la fragilización del acero a la alta temperatura y a la reacción de este con el polvo de Mo, lo que creó fases de alta dureza en la matriz del acero.

Los fragmentos fueron reajustados a la forma original del recipiente obtenido por HIP (Figura 32 y Figura 33), y se identificó que los fragmentos faltantes correspondían solamente a la cápsula de HIP y no al polvo de Mo, ya que la superficie de los fragmentos de Mo presenta superficies con un buen acabado y sin identificación de fracturas (Figura 35).

Finalmente, la superficie presenta marcas de fusiones parciales sobre todo en las aristas del cilindro, lo que nuevamente soporta la hipótesis de la fragilización de la cápsula producto de la temperatura empleada y la presión ejercida. Asimismo, y acorde a la superficie de los fragmentos de Mo, no se identificaron tampoco rastros de residuos de Mo en la superficie de la cápsula (Figura 34), lo que permite concluir que no hubo pérdidas de Mo en el proceso.

Las muestras de Mo, fueron pulidas y atacadas igualmente con una mezcla de ácido nítrico para ser estudiadas metalográficamente (Figura 39). Los resultados muestran una microestructura con poros aislados y de los cuales, en su gran mayoría, se encuentran ubicados en los límites y aristas de los granos; lo que permite suponer que la densidad final obtenida es superior a un 90% de la densidad teórica del elemento ya que como se explicó previamente, la densificación de la etapa 2 (densidades relativas superiores al 90%) comienza cuando los poros son aislados y son ubicados en las aristas de las partículas compactadas.

De igual forma, se identificó en la microestructura del Mo (al igual que en el caso de la muestra 3), que existen trazas y morfologías propios del acero inoxidable, por lo que es posible considerar que la muestra obtenida sufrió reacción con el recipiente.

Posterior a la observación de la microestructura, se midió la densidad de las partes de Mo a través del método Arquímedes presentando una densidad final de 9,88 gr/ml, lo que equivale a un 97% de la densidad teórica del Mo.



Figura 32 Perfil Longitudinal Frontal, Recipiente de Acero. T=1.400°C, P=70 MPa, t=30 min.



Figura 33 Perfil Longitudinal Posterior, Recipiente de Acero. T=1.400°C, P=70 MPa, t=30 min.



Figura 34 Partes del recipiente de acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=30\text{ min}$.



Figura 35 Partes de Mo obtenido. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=30\text{ min}$.



Figura 36 Secciones de la muestra. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=30\text{ min}$.

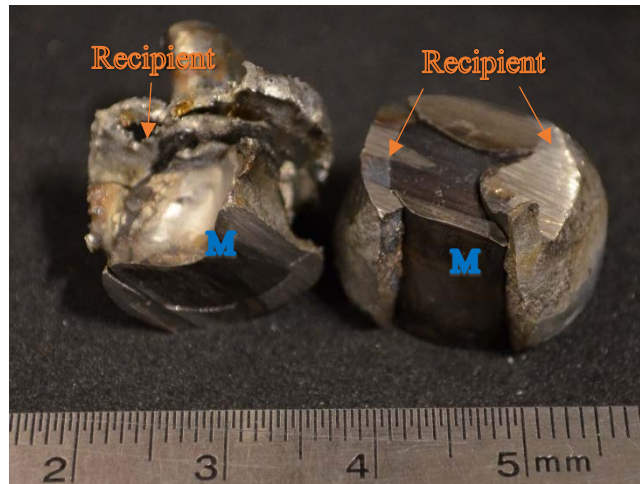


Figura 37 Secciones de la muestra. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=30\text{ min}$.

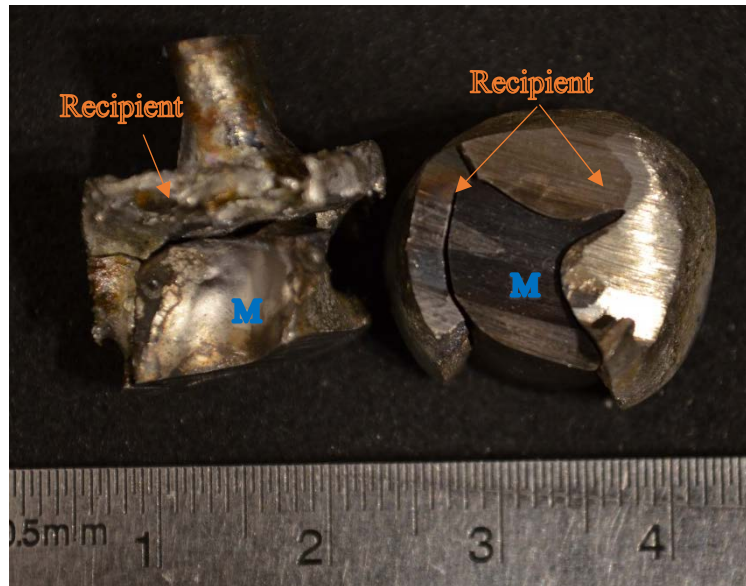


Figura 38 Secciones de la muestra. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=30\text{ min}$.

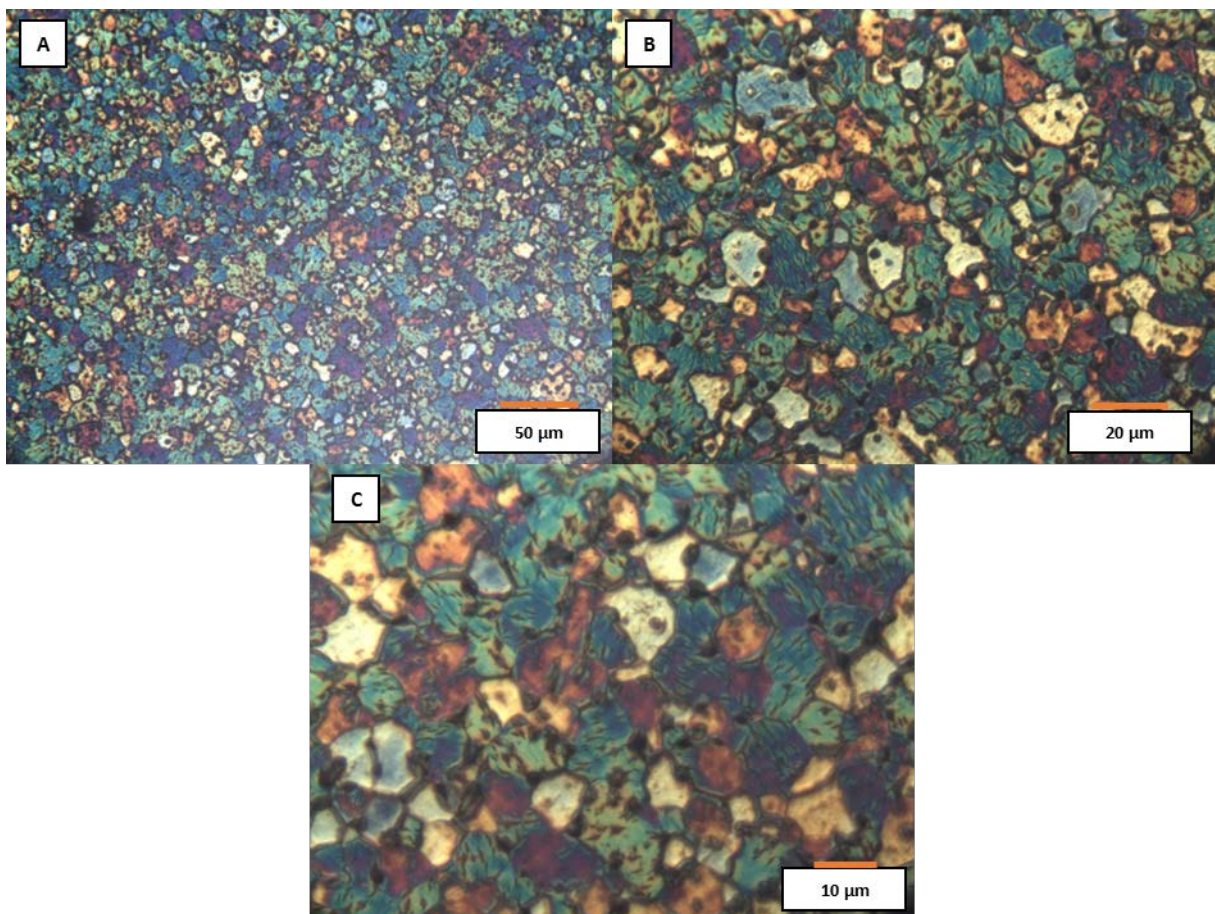


Figura 39 Micrografía del Mo procesado dentro del recipiente de acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=30\text{ min}$.

A-3 CICLO 3

Para el ciclo 3, en referencia a la Tabla 1, se procesó solo 1 muestra, la cual se encapsuló en un recipiente de acero y fue procesada empleando un ciclo HIP Simultaneo, donde la temperatura era elevada progresivamente hasta alcanzar una temperatura de 800°C y una baja presión, para luego, después de alcanzado este punto se elevase la temperatura y la presión hasta alcanzar los valores requeridos. Una vez que se obtenidos estos valores, se sostuvieron durante el periodo de tiempo considerado y se procedió a realizar la descarga y enfriamiento de las muestras dentro de la cápsula por enfriamiento natural. En la Figura 40 puede ver el ciclo que se llevó a cabo.

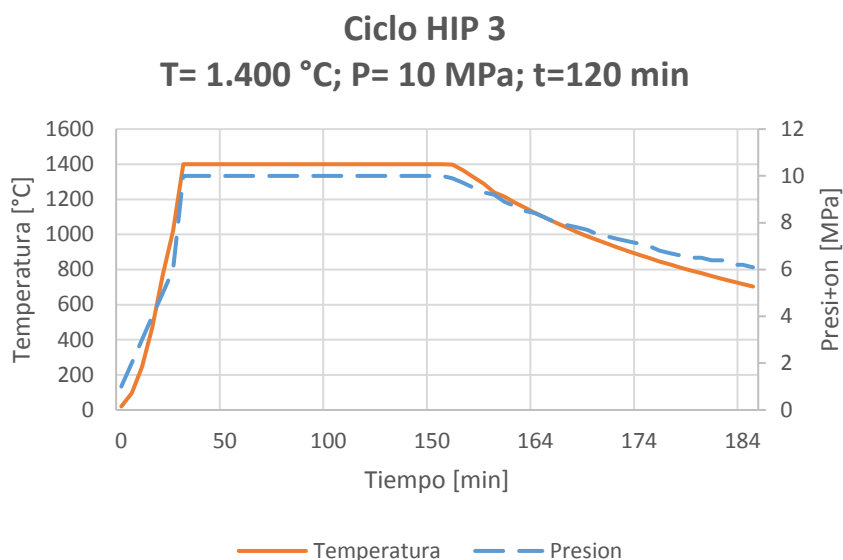


Figura 40. Ciclo de Carga HIP. Ciclo 3.

A-3.1 Muestra N°6: Recipiente en Acero.

La muestra N°6, construida en un recipiente de acero de 3,5 cm de longitud y 2 cm de diámetro exterior, fue inspeccionada según los procedimientos establecidos. La inspección visual inicial identificó en la superficie de la muestra rastros de fusión y solidificación de lo que podría ser el recipiente de acero al estar bajo condiciones de alta temperatura y largos periodos de sostenimiento. De igual forma, se destaca que no fue posible identificar la morfología cilíndrica inicial de la muestra a partir de la forma final de la obtenida, y que, sus secciones transversales tampoco permitieron precisar lo sucedido con los polvos de Mo.

Dado este particular resultado se realizó una metalografía sobre las superficies transversales, pero, no se logró identificar rastros de Mo ni definir de forma clara la composición de la muestra.

Por lo que, dados los resultados anteriores se sugieren dos hipótesis al respecto:

- Durante el proceso de sostenimiento de la temperatura (a un valor cercano al punto de fusión del acero AISI 316L) la cápsula de acero se funde, y permite, al igual que en un proceso siderúrgico, que la fundición asimile el polvo de Mo presente.
- Durante el proceso de sostenimiento de la temperatura (a un valor cercano al punto de fusión del acero AISI 316L) la cápsula de acero se funde y permite la fuga del polvo de Mo durante el proceso, dando así un volumen fundido de acero como resultado.

Por lo anterior, se considera que la muestra N° 6, no aporta resultados para este trabajo.

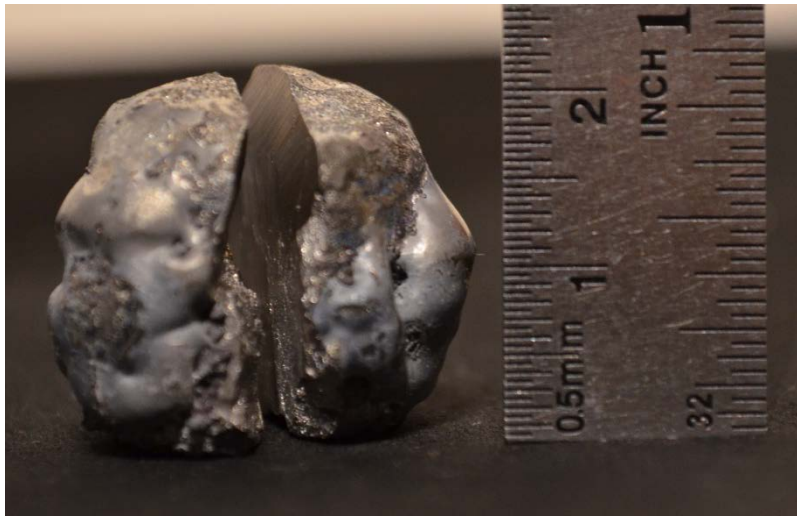


Figura 41 Perfil Longitudinal frontal. Recipiente de Acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

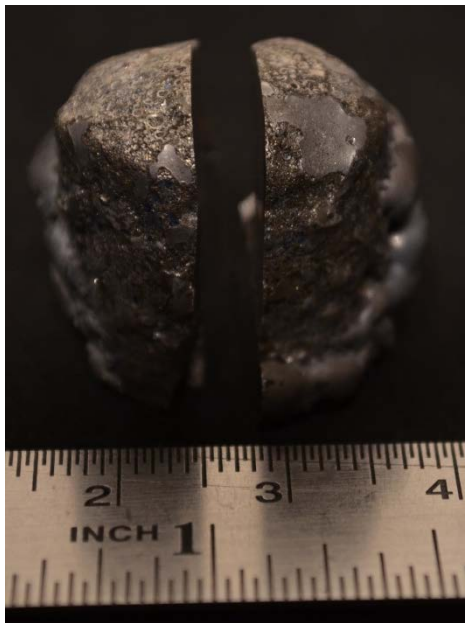


Figura 42 Perfil Longitudinal posterior. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.



Figura 43 Sección transversal de la muestra del recipiente de acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.



Figura 44 Superficie de la muestra del recipiente de acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

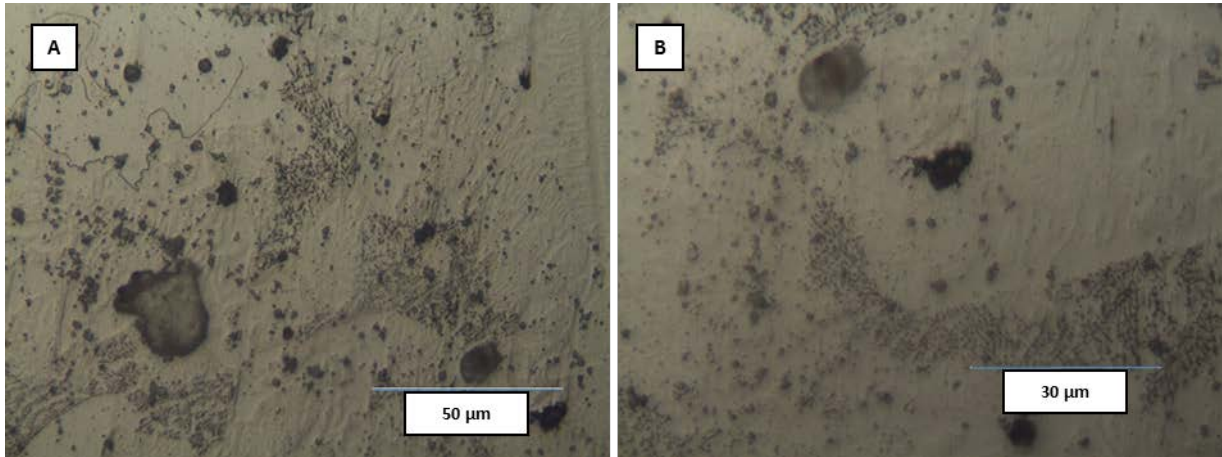


Figura 45 Micrografía del Mo procesado dentro del recipiente de acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=10\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

A-4 CICLO 4

Para el ciclo 4, en referencia a la Tabla 1, se procesaron un total de 2 muestras, cada una con una cápsula diferente, pero, bajo las mismas condiciones de preparación, encapsulación y procesamiento.

Para las dos muestras se empleó un ciclo HIP Simultaneo al igual que en los demás ciclos, donde la temperatura era elevada progresivamente hasta alcanzar una temperatura de 800°C y una baja presión, para luego, después de alcanzado este punto se elevase la temperatura y la presión hasta alcanzar los valores requeridos. Una vez se obtienen estos valores, se sostuvieron durante los periodos de tiempo considerados y se procedió a realizar la descarga y enfriamiento de las muestras dentro de la cápsula por enfriamiento natural. En la Figura 46 puede ver ciclo que se llevó a cabo.

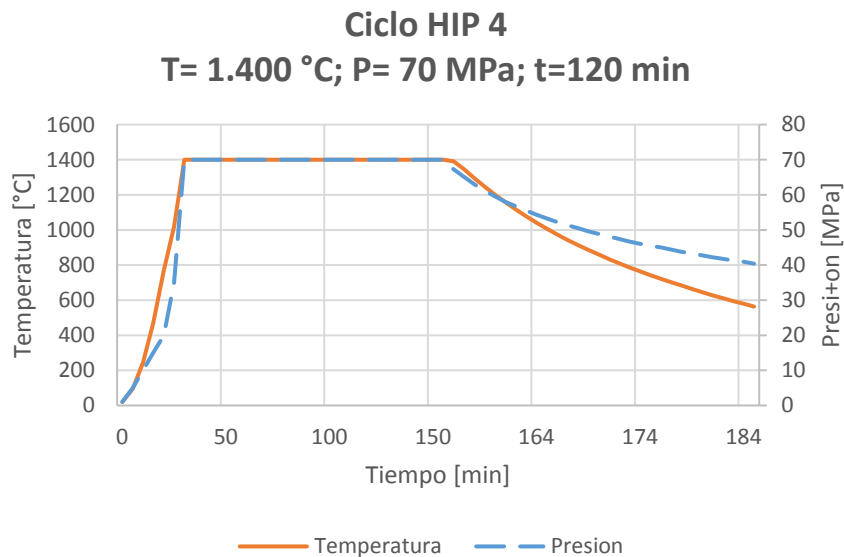


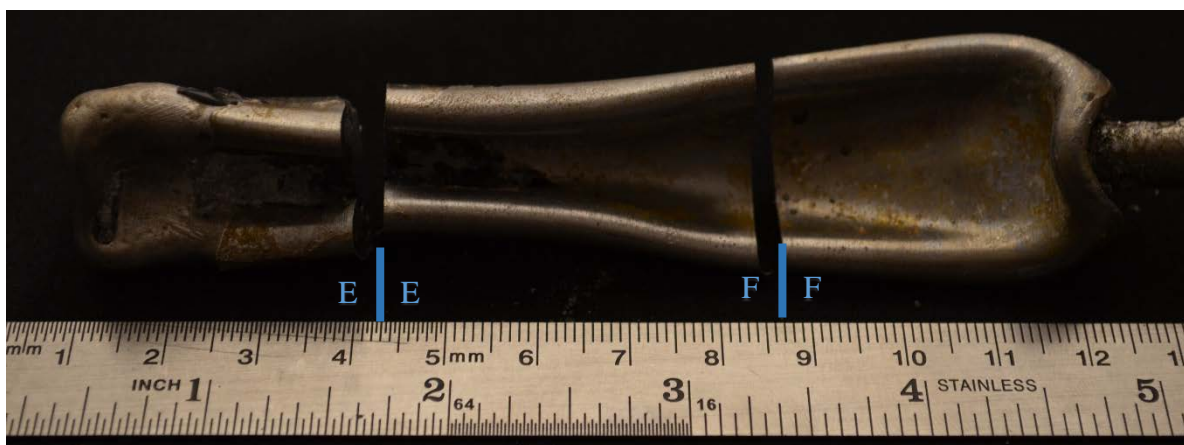
Figura 46 Ciclo de Carga HIP. Ciclo 4.

A-4.1 Muestra N°7: Recipiente en Acero y recubrimiento vítreo.

La muestra 7, preparada con un recipiente híbrido, presentó los mismos inconvenientes de las muestras N° 4 y 6 (Numerales A-2.1 y A-3.1, respectivamente), en donde la inspección visual reveló rastros de fractura del recubrimiento vítreo, fusión de la cápsula de acero, deformaciones a lo largo de toda la muestra y fuga del polvo de Mo durante el proceso. Todo lo anterior, originado por la alta temperatura, presión y tiempo de sostenimiento.

En las figuras siguientes pueden ver claramente los daños del recipiente.

La muestra 7, es considerada nula para los efectos de este trabajo.



*Figura 47 Perfil Longitudinal Frontal del Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo.
T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.*



*Figura 48 Perfil Longitudinal Posterior del Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo.
T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.*



Figura 49 Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo, Sección E-E. T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.

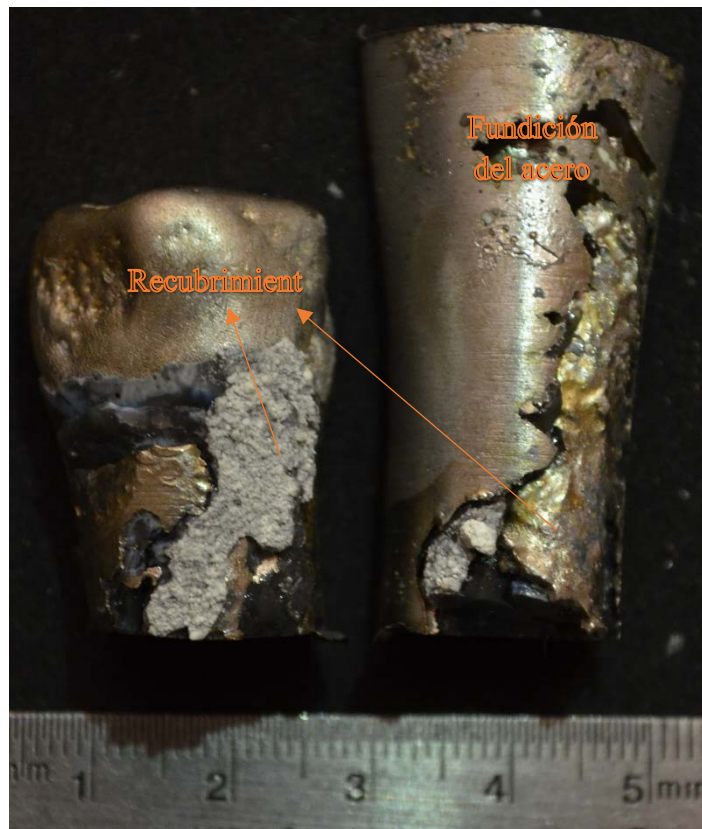


Figura 50 Detalle del recipiente. Vista en elevación. Sección E-E. T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.

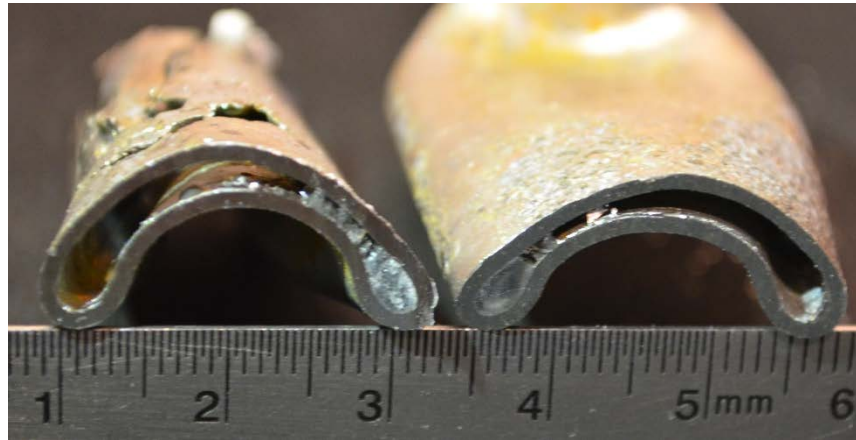


Figura 51 Recipiente de Acero con recubrimiento interno vítreo, Sección F-F. T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.



Figura 52 Detalle del recipiente. Vista en elevación. Sección F-F. T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.

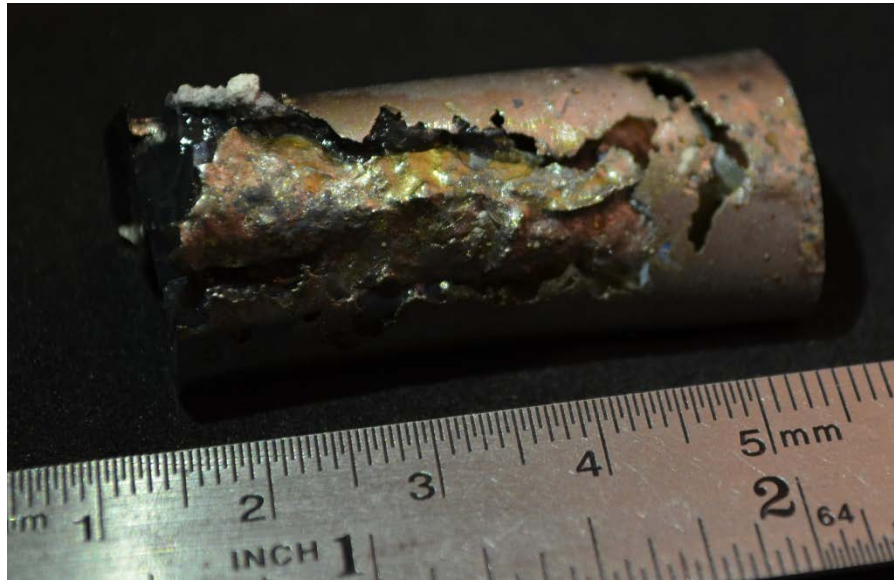


Figura 53. Detalle de Fusión del recipiente de acero. Sección F-F. $T=1.400^{\circ}C$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

A-4.2 Muestra N°8: Recipiente en Acero.

La muestra N°8, fue obtenida en fragmentos. Ésta es similar a una combinación de las muestras 3 y 6, en donde la superficie externa del elemento presentó rastros de fusión y socavamiento del acero, pero, debido, a una posible fragilización y fractura debido a la alta presión y a los trabajos de corte post HIP, se dividió en secciones que pueden ser diferenciadas como Mo densificado y el recipiente de acero.

La inspección visual realizada al elemento, permitió identificar una posible región en el centro del mayor fragmento, que podría ser el compacto de Mo (Figura 55 y Figura 57), debido que muestra marcas de un límite entre materiales. Por tal razón, se llevó dicho fragmento al laboratorio de metalografía para su evaluación.

Durante la inspección metalográfica del fragmento mencionado previamente, se presentó un desprendimiento adicional de éste durante las labores de pulido. El trozo de fragmento, es unido nuevamente para identificar su procedencia; lo que permite identificar que el trozo corresponde al volumen que previamente se consideraba como compacto de Mo.

Este nuevo fragmento fue aislado de la muestra y se procedió a realizar los estudios metalográficos para este elemento. La metalografía fue preparada bajo los mismos parámetros de las demás muestras, y su resultado es reflejado en la Figura 58, donde, se puede apreciar granos simétricos y morfologías definidas propias del Mo, aunque, también se muestran rastros de granos y trazos alargados en la muestra propios del acero AISI 316L.

A la sección de Mo se le realizaron los cálculos de densidad respectivos y se obtuvieron valores del 97% de la densidad teórica.



Figura 54 Perfil Longitudinal frontal. Recipiente de Acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

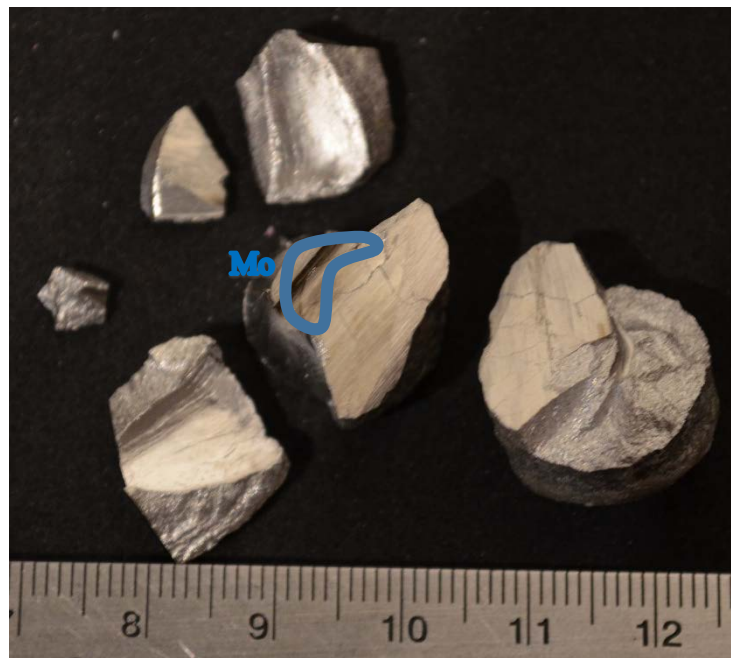


Figura 55 Detalle interno de la muestra. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.



Figura 56 Detalle superficial de la muestra. T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.

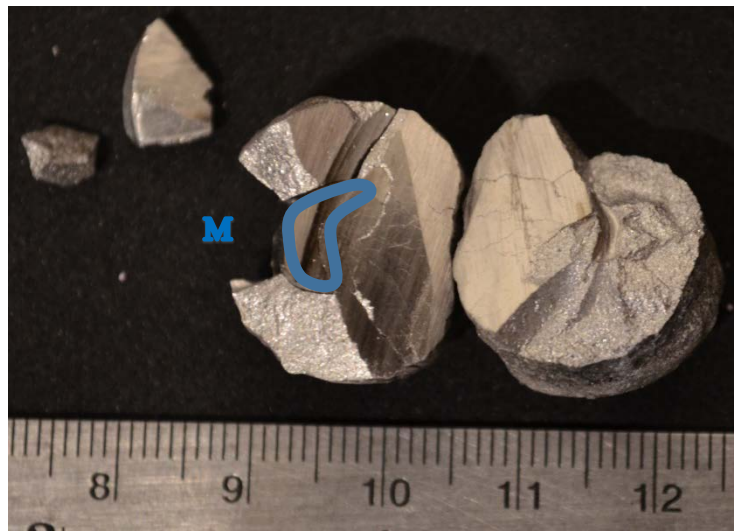


Figura 57 Sección de la muestra. T=1.400°C, P=70 MPa, t=120 min.

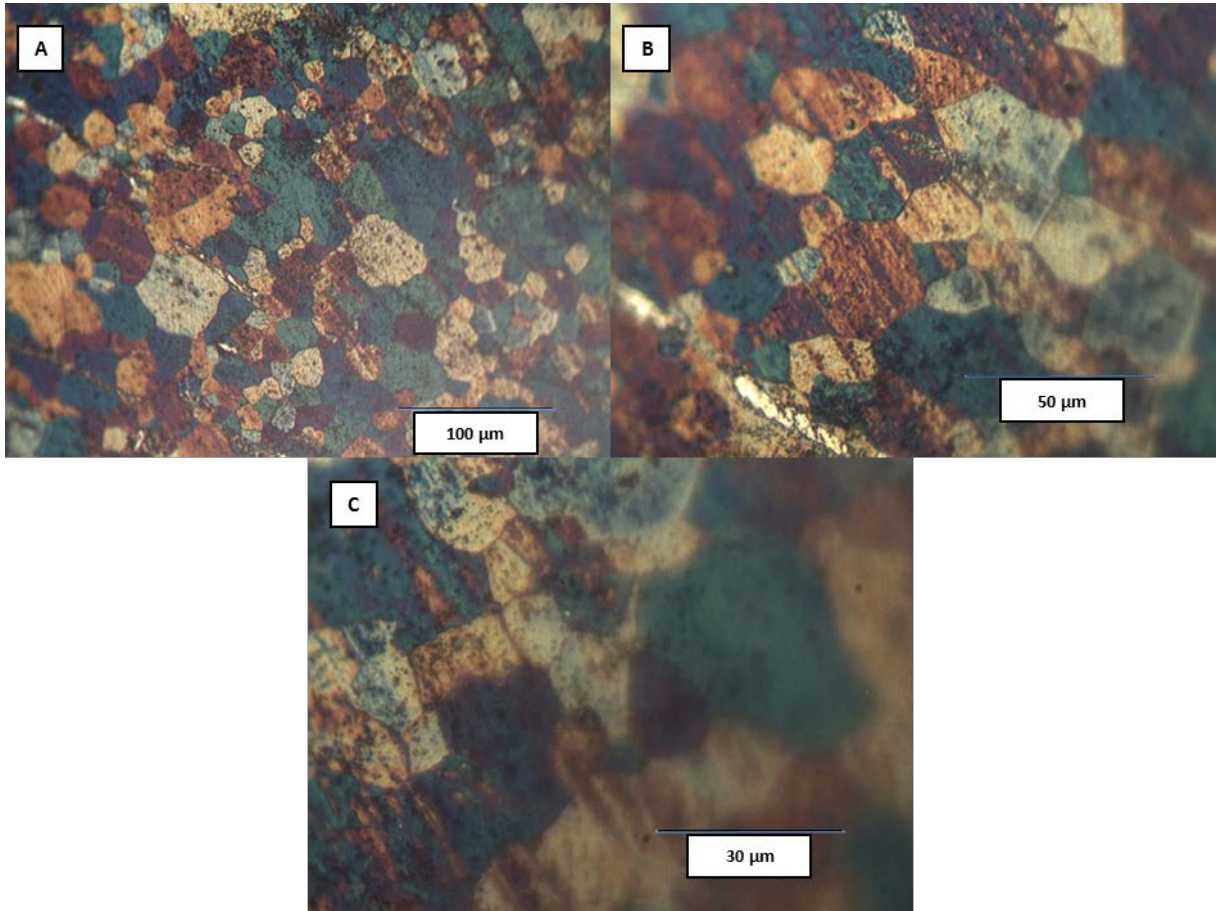


Figura 58 Micrografía del Mo procesado dentro del recipiente de acero. $T=1.400^{\circ}\text{C}$, $P=70\text{ MPa}$, $t=120\text{ min}$.

ANEXO B – PUBLICACIÓN

Diego Gómez, Rodrigo Palma, Phenomenological Modeling of Mo in a Hot Isostatic Pressing (HIP) Process, Procedia Materials Science, Volume 9, 2015, Pages 271-278, ISSN 2211-8128, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.034>.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Procedia Materials Science 9 (2015) 271 – 278

Procedia
Materials Science

www.elsevier.com/locate/procedia

International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM –
CONAMET 2014

Phenomenological modeling of Mo in a hot isostatic pressing (HIP) process

Diego Gómez^{a,*}, Rodrigo Palma^a

^aChile University, Beauchef 850, Santiago 8320000, Chile

Abstract

To analyze the behavior of molybdenum powders during hot isostatic pressing (HIP) at sintering temperatures, microscopic modeling of plastic densification mechanisms, power-law creep and diffusion based on equations found by Arzt et al. [Metallurgical Transactions (1983) 14A] was performed. The results show that at high temperatures ($T > 0.5T_m$, where T_m is the melting temperature) and pressures higher than 15 MPa, high relative densities ($D > 0.95$) can be obtained by power-law creep and diffusion mechanisms, the former being more prevalent. HIP diagrams against temperature, pressure and time were plotted to describe densification mechanisms and were compared with literature values.

© 2015 Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Peer-review under responsibility of the Scientific Committee of SAM–CONAMET 2014

Keywords: Hot isostatic pressing; Mo powder; mechanisms of densification, phenomenological model

1. Introduction

Molybdenum (Mo) is a refractory material with great versatility in the aerospace, automotive, thermal and nuclear industry. Its mechanical properties, corrosion resistance and thermal properties make it an ideal material for situations where work at high temperatures and high ductility is required

Due to its high melting temperature (2610 °C), the production of parts of Mo has tended to expand in recent decades mainly by unconventional manufacturing processes such as formation of metal powders, where long periods of temperature holding in sintering processes tend to become expensive and inefficient in mass production. Furthermore, the growth of the grain size in the pieces due to holding at high temperatures, surface contamination

* Corresponding author. Tel.: +56-9-58647216.
E-mail address: dagomezmez@ug.uchile.cl

due to the reaction of Mo to the environment or the mold, and its low applicability to the production of parts with special forms has decreased its large-scale application in the industry.

Moreover, hot isostatic pressing (HIP) is a powder forming process developed in the 50s, in which temperature and pressure are applied simultaneously to compacts in certain periods of time, achieving densities close to 100%. At first, HIP was developed to improve parts of nuclear reactors and aircraft systems, but eventually it started showing great application in the formation of metal powders and improvement of parts obtained by casting and other processes. It is for this reason that today HIP is an emerging technology in the processing of high-density powders (Atkinson and Davies (2000)).

Another advantage of HIP is the reduction of production times and the variation of properties in the solid, obtaining almost finished parts and parts with complex shapes or small sizes due to its isostatic processing.

It is noteworthy in this instance that the model used will be validated over similar powder forming processes where the application of temperature and pressure is performed simultaneously (Srivatsan et al. (2001), Wiedemann et al. (2010), Mouawad et al. (2012)).

2. Constitutive equations

The model used is based on the equations derived by Artz et al. (1983) and corrected by Helle et al. (1985), where the main mechanisms of densification of the HIP process are described.

The model is divided into two stages. The first stage is defined as the instance where the pores inside the material are interconnected and the relative density is less than 0.9. The second step takes place when the pores have been deformed from its initial shape to a tetradecahedron shape, where the pores are encapsulated in its edges, and the edges have a spherical shape. This stage is approximated when the relative density is greater than 0.9.

Furthermore, the model considers three main mechanisms in the densification process of metal powders in a HIP process: densification by plastic deformation, densification by power-law creep (PLC), and densification by diffusion.

2.1. Densification by plastic deformation

The HIP process starts once the metal powders are encapsulated in a metal capsule, it is positioned within a pressure vessel and the chamber with gas starts loading (argon is normally used), which rises the pressure inside proportionally. Similarly, once the gas charge in the vessel begins, a heat load is applied, allowing the temperature of the powders to rise.

As the pressure increases a rearrangement of the powder occurs instantaneously inside the capsule, and the force (exerted by pressure) is transmitted from the walls of the capsule to the powders by the contact points and these, in turn, by the same mechanism. When the pressure increases and exceeds the material strength the material densification starts due to the plastic deformation that produces indentation between particles and originates sintering necks that will be responsible for binding the powders in a single volume. As the deformation increases, the contact area between powders also increases and an approach of the centers of the particles is produced, which is defined as an increase in the density of the compact (Fig. 1).

As the contact area of the powder increases the resistance of the material to pressure grows. Therefore, the pressure required for further plastic deformation should be greater. It is for this reason that Artz et al. (1983), Helle et al. (1985) and Swinkels et al. (1983) modeled this plastic densification mechanism depending on the material strength (σ_y), the contact area between the particles (described in terms of the initial density, D_o) and the pressure in the system, P . The following equations show the relationship for the phases 1 and 2 of the process, respectively,

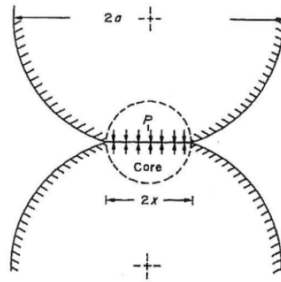


Fig. 1. Mechanism of densification by plastic deformation. (Swinkels et al. (1983)).

$$D_{y1} = \left[\frac{(1-D_0)P}{1.3\sigma_y} + D_0^3 \right]^{1/3} \tag{1}$$

$$D_{y2} = 1 - e^{-\left(\frac{3P}{2\sigma_y}\right)} \tag{2}$$

2.2. Densification by power-law creep

As it was mentioned above, when the contact areas between the particles reaches a size in which the pressure is not sufficient to continue deforming the material plastically, a slow flow (creep) in the compact starts to appear as product of the system temperature.

This behavior is defined by the relationship between the deformation rate and the applied Von Mises stress ($\dot{\bar{\epsilon}}$ and $\bar{\sigma}$, respectively), and the properties of the creep: $\dot{\epsilon}_0$ (deformation rate), σ_0 (yield strength), n (power) defines as continuous the plastic deformation in the material and its densification. The relation is given by

$$\dot{\bar{\epsilon}} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma_0} \right)^n \tag{3}$$

It is known that the Von Mises stress applied to the material is proportional to the system pressure (P_{eff}) and that deformation rate will depend on the speed at which the density of the compact increases. As it was mentioned in the previous paragraph, this density is measured by the distance between the centers of the particles and can be calculated based on time, thus giving a speed proportional to the Von Mises strain rate. After developing the equations regarding the criteria of the elastic and plastic behavior, equations describing their behavior in phases 1 and 2 are

$$\dot{D}_{PLC1} = 5.3D^2D_0^{1/3} \frac{x}{R} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \left(\frac{P_{eff}}{3} \right)^n \tag{4}$$

$$\dot{D}_{PLC2} = \frac{3}{2} \frac{D(1-D)}{[1-(1-D)^{1/n}]^n} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \left(\frac{3P}{2n} \right)^n \tag{5}$$

It is noted that the term relating the deformation rates and the stress of Eqs. (4) and (5), is described in terms of the motion of dislocations in the material (D_e), Dorn constant (A), Burgers vector (b), temperature (T), Boltzmann constant (k) and the shear modulus at the temperature of the system (μ), which is

$$\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} = \frac{AbD_e}{kT\mu^{n-1}} \quad (6)$$

2.3. Densification by diffusion

The temperature of the system, in parallel way to PLC, originates a diffusion of atoms across the contact areas of the surfaces of the particles through the grain boundaries and the network. This mechanism is the same that occurs in conventional sintering processes but is enhanced by the application of pressure during the process.

The densification by diffusion rate during phase 1 of the process is obtained from the volumetric deposition rate of material passing through the contact points, which is dependent on the sintering neck and the diffusive properties of the material. The relation that governs this process is

$$\dot{D}_D = 43 \frac{(1-D_0)^2}{(D-D_0)^2} \frac{\delta D_b + \rho D_v}{kTR^3} \Omega P \quad (7)$$

where δD_b is the coefficient of diffusion through the grain thickness, ρ is the radius of the sintering neck, D_v is the volumetric diffusion coefficient, k is the Boltzmann constant, T is the system temperature, R is the particle radius, Ω the atomic volume, and P the pressure of the system.

During phase 2, the densification rate will be determined by the pore size, r , which is located inside the compact and its relationship is

$$\dot{D}_D = 54\sqrt{1-D} \frac{\delta D_b + \rho D_v}{kTR^3} \Omega P \quad (8)$$

3. Calculation

In order to develop the model, the following initial assumptions were made:

- The powders used have a spherical shape.
- Size at the interior of the metal capsule will be unique.

Modeled temperatures were 1400, 1600 and 1800 °C, used in traditional sintering processes of Mo and used in research with processes similar to HIP, as in the case of Srivatsan et al. (2001), where Mo powders work at temperatures of 1600 °C and a pressure of 48 MPa in a plasma pressure compactation (PPC) process. In that work, the influence of the current in the final density of the powder was studied, and it was obtained that, despite the fact that the use of an electrical pulse on the compacts does not have a great influence, a small variation in the temperature of the powders leads to a difference between the micro- and nano-hardness of the materials. Wiedemann et al. (2010) worked with powders at temperatures of 1400, 1600, 1800 and 2000 °C at pressures of 29, 57 and 67 MPa in spark plasma sintering (SPS) processes, obtaining results regarding the influence of temperature and pressure in the Mo powder in the process. Meanwhile, Mouawad et al. (2012) obtained densities close to 100% at temperatures of 1850 °C and 77 MPa with the same process as Wiedemann, and concluded that the process is strongly influenced by temperature and holding time.

In addition to this, system variables are described in Table 1.

Table 1. Properties of Mo.

Material Properties	Unit	Value
Atomic volume	m^3	1.53×10^{-29}
Burgers vector	m	2.73×10^{-10}
Melting temperature	K	2883
Shear strength, μ_0	MPa	1.34×10^5
$T_m \Delta \mu / \mu_0 \Delta T_m$	-	-0.42
Dorn constant PLC, A	-	1×10^8
Exponential parameter PLC, n	-	4.85
Volumetric diffusion coefficient, D_v	m^2/s	7.31×10^8
Activation energy volumetric diffusion, Q_v	kJ/mol	407
Edge diffusion coefficient, δD_b	m^3/s	5.5×10^{-14}
Activation energy edge diffusion, Q_b	kJ/mol	263
Core diffusion coefficient, D_{on}	m^4/s	1×10^{-22}
Activation energy core diffusion, Q_n	kJ/mol	263

4. Results and Discussion

Results obtained are observed in Figs. 2 to 5, where diagrams of HIP for Mo at constant temperature and radius of 1.5 μm (Figs. 2–4) and 47 μm (Fig. 5).

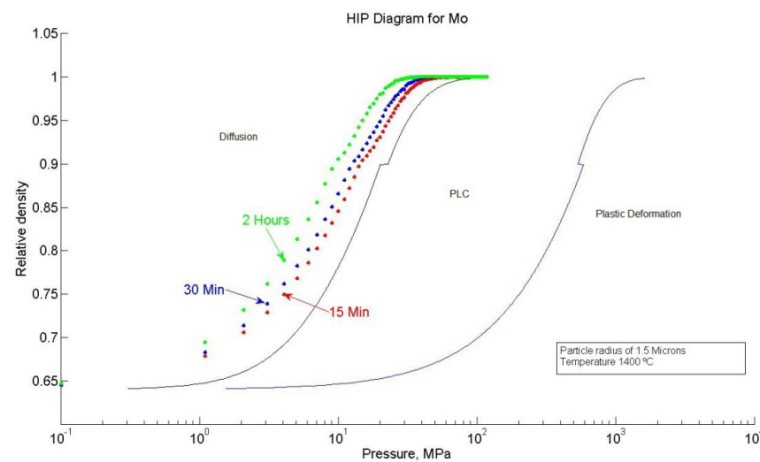
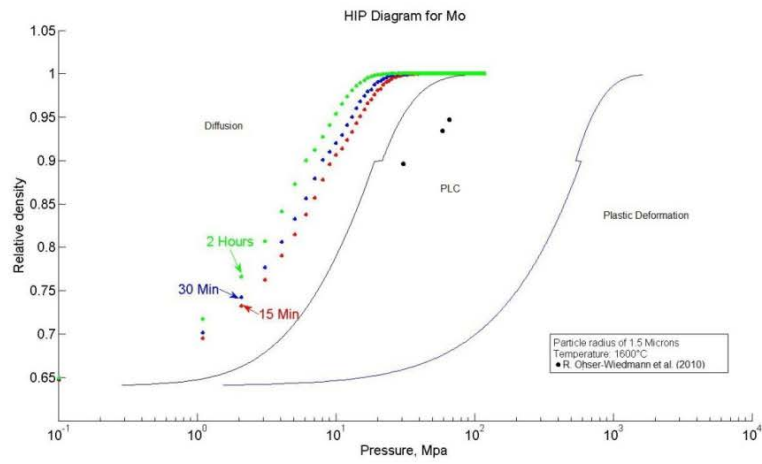
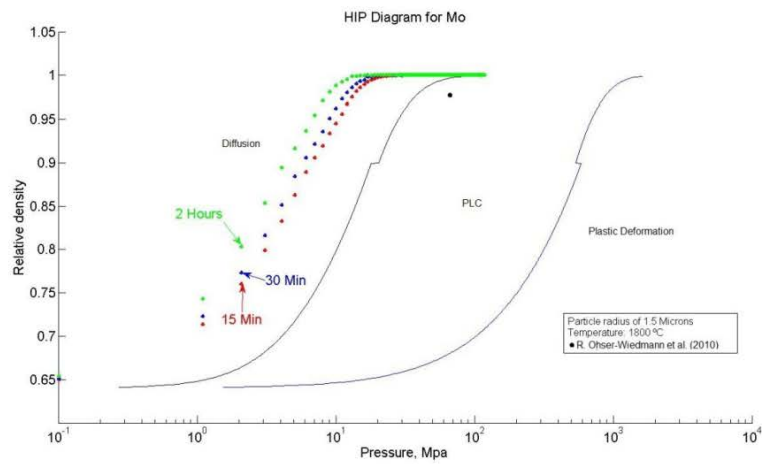


Fig. 2. HIP Diagram for Mo with particle radius of 1.5 μm and temperature of 1400 $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 3. HIP Diagram for Mo with particle radius of 1.5 μm and temperature of 1600 °C.Fig. 4. HIP Diagram for Mo with particle radius of 1.5 μm and temperature of 1800 °C.

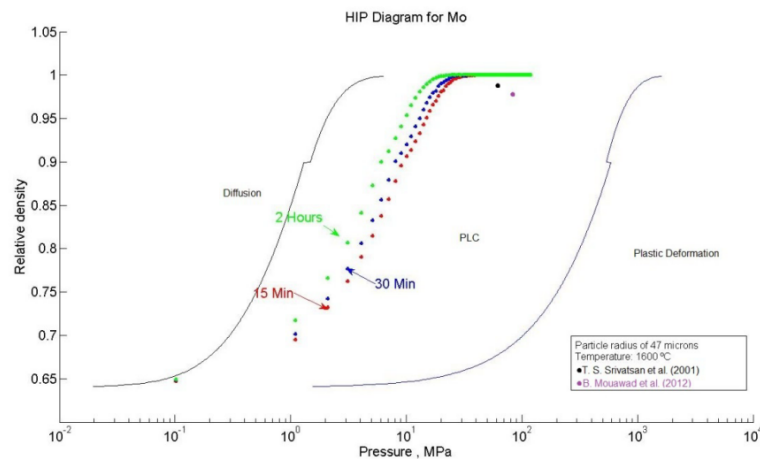


Fig. 5. HIP Diagram for Mo with particle radius of 47 μm and temperature of 1600 $^{\circ}\text{C}$.

The results show a significant influence of temperature on the final density of the compact. It is noted that for a pressure of 10 MPa, and holding time of two hours, it was found that in Figs. 3 to 5 densities of 0.9, 0.94 and 0.98 were obtained, respectively. This behavior may be due to two main factors, the first is that the temperature increase in the system causes decreased strength of the material and hence the plastic deformation mechanisms (plastic deformation and PLC) cause greater influence on the final density. The second factor is related to the diffusion in the metal powder, the size of microscopic dust (in this case) generates a great amount of contact points in the volume, which are active diffusion paths. The latter, along with the high temperature causes a greater diffusion, and consequently a higher density.

This can be identified by comparing Figs. 3 to 5, where it is seen that with increased particle size, the limit curve between the PLC and diffusion is displaced to the left and creep densification takes more importance.

There are no references about the work of Mo in HIP processes, thus validation of the model is done based on the work of Mo in similar processes as the SPS and PPC. By comparing the results, it is observed that the densities obtained at temperatures and pressures of Figs. 4 and 5 are very approximate, whereas in the case of Fig. 3 they are further from what was obtained. The difference in this case (Fig. 3) is due to the holding time of the temperature, holding time process and the difference in the type of load applied to the material.

In the process used by the authors (SPS) it is possible that, due to the accelerated heating rates used and short holding times of the process (3 minutes), the heat concentrate only on the surface of the powder and made a difference between the surface and the core temperatures of the powder, where at high temperatures fast surface deformations occur raising the relative density of the material. However, the core temperature and the short holding time, mechanisms for diffusion and PLC do not have a considerable influence and at the end, homogeneous densities are obtained at the surface, and heterogeneous densities are obtained in the core, and as a result, their final densities are lower than those obtainable on HIP diagram.

For this reason it is suggested that the results obtained are approximations to the reality that would be found during an HIP process for Mo, which also allows defining the process parameters for its experimental stage.

5. Conclusion

We consider that the results are viable after comparison with other authors. Therefore, the diagrams results can be used to define HIP parameters (temperature, pressure and holding time) for Mo processing.

We suggest that high densities obtained in the HIP processes take place due to the long holding time, the type of load applied and the temperature throughout the volume of the powder, which allow the material to be more influenced by the densification by PLC and the diffusion. Furthermore, the size of powder is an important condition on the final density due change the mechanisms of densification (small size increases the final density because higher the quantities of point for diffusion).

We consider that the HIP diagrams are a solid fundament to the experimental stage and can be used to evaluate the parameters of the process and the relative density on Mo powder for new application.

References

- Arzt, E., Ashby, M. F., & Easterlin, K. E. (1983). Practical applications of Hot-Isostatic Pressing Diagrams: Four Case Studies. *Metallurgical Transactions*, 14A.
- Atkinson, H. V., & Davies, S. (2000). Fundamental Aspects of Hot Isostatic Pressing : An Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A.
- Duszczyk, J., Zhuang, L. Z., & Bueckenhout, L. (1998). Densification of rapidly solidified nickel aluminide powder-I application of hot-isostatic pressing diagrams. *Journal of Materials Science*, 33, 2735–2743.
- Groza, J. R. (1993). Nonconventional Pressure-Assisted Powder Consolidation Methods. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2(April), 283–290.
- Helle, A. S., Easterlin, K. E., & Ashby, M. F. (1985). Hot isostatic pressing diagrams: New developments. *Acta Metall Mater*, 33(12), 2163–2174.
- Mouawad, B., Soueidan, M., Fabrègue, D., Buttay, C., Bley, V., Allard, B., & Morel, H. (2012). Full Densification of Molybdenum Powders Using Spark Plasma Sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 43(9), 3402–3409. doi:10.1007/s11661-012-1144-2
- Ohser-Wiedemann, R., Martin, U., Seifert, H. J., & Müller, a. (2010). Densification behaviour of pure molybdenum powder by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(4), 550–557. doi:10.1016/j.ijrmhm.2010.03.003
- Srivatsan, T. ., Ravi, B. ., Naruka, a. ., Rierster, L., Petraroli, M., & Sudarshan, T. . (2001). The microstructure and hardness of molybdenum powders consolidated by plasma pressure compaction. *Powder Technology*, 114(1-3), 136–144. doi:10.1016/S0032-5910(00)00285-0
- Swinkels, F. B., Wilkinson, D. S., Arzt, E., & Ashby, M. F. (1983). Mechanisms of hot-isostatic pressing. *Acta Metall Mater*, 31(11), 1829–1840.
- Wadley, H. N. G., Schaefer, R. ., Kahn, A. H., Ashby, M. F., Clough, R. B., Geffen, Y., & Wlassich, J. J. (1991). Sensing and modeling of the hot isostatic pressing of copper pressing. *Acta Metall Mater*, 39(5), 979–986.