



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

**ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA Y DUREZA  
DE ALEACIONES CU-AL Y CU-AL-TI DURANTE SU FABRICACIÓN  
POR MOLIENDA REACTIVA Y EXTRUSIÓN**

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

**FELIPE ANDRÉS FIGUEROA GONZÁLEZ**

PROFESOR GUÍA:  
ALEJANDRO ZÚÑIGA PÁEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RODRIGO PALMA HILLERNS  
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE  
ABRIL 2008

*A mi familia y amigos*

*There are some things you learn best in calm, and some in storm.*

*-Willa Cather*

# Índice General

<b>Índice de Figuras</b>	<b>vii</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>xii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>3</b>
2.1 Marco del Proyecto FONDECYT . . . . .	3
2.2 Objetivos del Trabajo de Título . . . . .	3
<b>3 Antecedentes</b>	<b>5</b>
3.1 Mecanismos de Endurecimiento . . . . .	5
3.1.1 Endurecimiento por Dispersión . . . . .	5
3.1.2 Endurecimiento por Deformación Plástica . . . . .	6
3.1.3 Endurecimiento por Refinamiento de Grano . . . . .	7
3.2 Molienda Reactiva . . . . .	7
3.3 Dispersión de Partículas . . . . .	8
3.3.1 TiC . . . . .	8
3.3.2 Alumina . . . . .	9
3.4 Difracción de Rayos-X . . . . .	12
3.4.1 Análisis de Perfiles de DRX . . . . .	13
<b>4 Hipótesis del Trabajo de Título</b>	<b>17</b>

<b>5 Metodología</b>	<b>18</b>
5.1 Diseño de la experiencia . . . . .	18
5.2 Procedimiento Experimental . . . . .	19
5.2.1 Materiales . . . . .	19
5.2.2 Preparación de la Mezcla de Polvos . . . . .	19
5.2.3 Molienda Reactiva . . . . .	21
5.2.4 Compactación de los Polvos . . . . .	23
5.2.5 Extrusión en Caliente . . . . .	24
5.2.6 Recocido . . . . .	25
5.2.7 Análisis Químicos de las Muestras . . . . .	25
5.2.8 Ensayo de Microdureza . . . . .	26
5.2.9 Fabricación Muestras para TEM . . . . .	26
5.2.10 Nomenclatura de las Muestras . . . . .	28
<b>6 Resultados y Discusión</b>	<b>29</b>
6.1 Composición Química . . . . .	29
6.2 Difracción de Rayos-X . . . . .	30
6.2.1 Aleaciones Binarias . . . . .	32
6.2.2 Aleaciones Ternarias . . . . .	34
6.3 Microscopía de Transmisión(TEM) . . . . .	35
6.3.1 Difracción de Electrones (DE) . . . . .	35
6.3.2 Estructura de Grano Aleaciones en Polvo . . . . .	38
6.3.3 Estructura de Grano Aleaciones Extruídas . . . . .	44
6.3.4 Detección de Partículas en Aleaciones en Polvo . . . . .	49
6.3.5 Detección de Partículas en Aleaciones Extruídas . . . . .	50
6.4 Microdureza . . . . .	56

<b>7 Conclusiones</b>	<b>59</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>61</b>

## Índice de Figuras

3.1	Obstaculización del avance de una dislocación por partículas [2]. . . . .	6
3.2	Proceso de lazo cerrado de fractura(F), microforja(M) y aglomeración por soldadura en frío(Aw).[14] . . . . .	8
3.3	Entalpía calculada de los polimorfos de alumina relativos a corundum basado en energías de superficie obtenidas por simulaciones dinámicas[15]. . . . .	11
3.4	Interferencia constructiva (izquierda) y interferencia destructiva (derecha). . . . .	12
3.5	Ejemplo de un patrón de DRX. . . . .	13
5.1	Procedimiento de homogenización de los polvos. (a) Brazo en ángulo con el contenedor. (b) Sistema instalado en un torno. . . . .	21
5.2	Esquema del molino atritor[14]. . . . .	22
5.3	Punzón(izquierda) y matriz para compactación de polvos(derecha). . . . .	23
5.4	(a) Prensa Hidráulica utilizada para la compactación.(b) Junto con la matriz de compactación.(c) Medidor de presión. . . . .	24
5.5	Cápsulas con polvos de Cu compactados. Se hacen pequeños “cráteres” en la superficie para facilitar la postura de la tapa posteriormente. . . . .	24
5.6	Corte transversal de una muestra (disco) para el HR-TEM. Las dimensiones son: Diámetro=3[mm], Espesor en el borde=80-120[ $\mu\text{m}$ ] y espesor al borde de la perforación central=0.2-0.4[ $\mu\text{m}$ ]. . . . .	26
5.7	El <i>dimpling grinder</i> utilizado en el laboratorio. La marca es Fischione Instruments, modelo 200. . . . .	26
5.8	Diagrama de un corte transversal de una muestra (disco) para el HR-TEM después del proceso de dimpleado. El espesor en la parte más delgada debe ser del orden de los 10[ $\mu\text{m}$ ] y los bordes del orden de los 80-120[ $\mu\text{m}$ ]. Las dimensiones no están a escala en la figura. . . . .	27

5.9	Cortador de discos ultrasónico utilizado en el laboratorio. Marca Fischione Instruments, modelo 170. . . . .	28
6.1	Resultados de DRX para la aleación Cu-Al. De izquierda a derecha, los <i>peaks</i> que se aprecian corresponden a los planos [111] y [200] del Cu FCC. Se muestra un rango reducido del ángulo $2\theta$ para poder comparar mejor las 3 curvas. . . . .	30
6.2	Resultados de DRX para la aleación Cu-Al-Ti. De izquierda a derecha, los <i>peaks</i> que se aprecian corresponden a los planos [111] y [200] del Cu FCC. Se muestra un rango reducido del ángulo $2\theta$ para poder comparar mejor las 3 curvas. . . . .	31
6.3	Tamaño de Cristalita según la metodología de Williamson-Hall. . . . .	32
6.4	Microdeformación según la metodología de Williamson-Hall. . . . .	32
6.5	Tamaño de Cristalita según la metodología de Klug-Alexander. . . . .	33
6.6	Microdeformación según la metodología de Klug-Alexander. . . . .	33
6.7	Comparación de las predicciones promedio de Tamaño de Cristalita mediante los dos métodos de análisis utilizados. . . . .	33
6.8	Comparación de las predicciones promedio de Microdeformación mediante los dos métodos de análisis utilizados. . . . .	33
6.9	Tamaño de Cristalita según la metodología de Williamson-Hall. . . . .	34
6.10	Microdeformación según la metodología de Williamson-Hall. . . . .	34
6.11	Tamaño de Cristalita según la metodología de Klug-Alexander. . . . .	34
6.12	Microdeformación según la metodología de Klug-Alexander. . . . .	34
6.13	Comparación de las predicciones promedio de Tamaño de Cristalita mediante los dos métodos de análisis utilizados. . . . .	35
6.14	Comparación de las predicciones promedio de Microdeformación mediante los dos métodos de análisis utilizados. . . . .	35
6.15	Patrón de difracción típico encontrado en las observaciones en las observaciones de TEM en una zona policristalina, junto con los identificadores de los anillos correspondientes a las fases comunmente encontradas. Se muestran todos los anillos que fueron encontrados en las observaciones de todas las muestras (no están todos presentes en la foto que representa a este patrón en particular). . . . .	36
6.16	Patrón de DE de una zona nanométrica que consiste en Cu y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ monocristalinos, correspondiente a una interfaz de ambas partículas en la muestra B30 extruída que posteriormente fue analizada a alta resolución. . . . .	36

6.17 Anillos continuos en el patrón de difracción de la muestra T30, correspondientes a las fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y $\text{CuO}$ . . . . .	37
6.18 Patrones de difracción en forma de puntos de la muestra T30 extruída, correspondientes a las fases $\text{TiO}$ y $\text{TiC}$ . . . . .	37
6.19 Zoom de la partícula de polvos observada a 15000x, campo claro. Muestra B20 en polvo. . . . .	39
6.20 Imagen campo oscuro de la fig. 6.19. Se puede apreciar mejor en esta imagen la presencia de muchos granos elongados en la esquina inferior izquierda. Algunos son de hasta $2[\mu\text{m}]$ de largo por $100[\text{nm}]$ de espesor. Los granos equiespaciados más brillantes en la parte superior son del orden de los $100[\text{nm}]$ . . . . .	39
6.21 Zoom de la imagen 6.21 a 43000x, mostrando en detalle la estructura de granos más equiaxiales, Bright Field. . . . .	39
6.22 Imagen campo oscuro de la fig. 6.21. Se puede apreciar mejor el tamaño promedio de los granos, que va desde los $40$ a $80[\text{nm}]$ . . . . .	39
6.23 Aleación B30 en polvo a 38000x, campo claro. Se aprecia una estructura de grano equiaxial, con granos de tamaño promedio de $15[\text{nm}]$ . . . . .	40
6.24 Aleación B30 en polvo a 9900x, campo oscuro. Estructura de Grano equiaxial. . . .	40
6.25 Aleación B30 en polvo a 29000x, campo claro. Se aprecia en negro un grano grande de aprox. $200 \times 200[\text{nm}]$ . . . . .	41
6.26 campo oscuro de la zona observada en 6.25. Se aprecia mejor la estructura dentro del grano grande con sub-bordes de grano al interior. . . . .	41
6.27 Patrón de difracción del grano mostrado en 6.25. En rojo se ven los pequeños puntos satélites que denotan los sub-bordes de grano. . . . .	42
6.28 Campo claro a 15000x de la muestra T30. Se obserba un tamaño de cristalita equiaxial y uniforme. . . . .	43
6.29 Campo oscuro de la imagen 6.28 a 15000x. Se puede apreciar que la estructura de grano es primordialmente equiaxial. . . . .	43
6.30 Muestra T30, zona 1 a 97000x. Se aprecian granos equiaxiales de $20\text{-}30[\text{nm}]$ , junto con unos pocos granos elongados. Campo claro. . . . .	43
6.31 Zoom a 195000x de la imagen 6.30. Se aprecian granos más pequeños de $10[\text{nm}]$ aprox. Campo claro. . . . .	43
6.32 Vista a 7000x de la aleación B30 extruída. Campo claro. Tamaño de grano entre los $1$ a $5[\mu\text{m}]$ . . . . .	45

6.33 Vista a 38000x de la aleación B30 extruída. Se aprecia el tamaño de cristalita entre 100-150[nm]. Campo claro. . . . .	45
6.34 Patrón de difracción de la zona analizada en la fig. 6.33. El círculo DF2 corresponde a la apertura utilizada para realizar el campo oscuro de la imagen 6.35, y encierra a los patrones de difracción percibidos de $Al_2O_3-\alpha$ , $Al_4C_3$ y CuO. . . . .	45
6.35 campo oscuro de la zona observada en 6.32 a 7000x. Las partículas blancas corresponden a zonas de $Al_2O_3$ , $Al_4C_3$ y CuO. . . . .	45
6.36 Zona 1 de la muestra T20 extruída a 4000x. Se aprecian granos muy definidos del orden de los 1-2[ $\mu m$ ], con indicios de sub-bordes de grano al interior . . . . .	46
6.37 Zoom a 9900x de la zona en 6.36. . . . .	46
6.38 Zoom de la fig. 6.36 a 38000x. Se aprecian granos poco definidos del orden de los 50-100[nm], con sub-bordes de grano al interior . . . . .	47
6.39 Zona 2 de la muestra T20 extruída a 97000x. Se aprecia un grano grande de aprox. 70[nm] a la derecha, junto con una macla a la izquierda . . . . .	47
6.40 Zona 2 de la muestra T30 extruída a 9900x. Se ven granos bien definidos del orden de los 1-2[ $\mu m$ ], con claros sub-bordes de grano internos. Bright Field. . . . .	48
6.41 campo oscuro de la imagen 6.40 a 9900x. Las zonas blancas corresponden a cristales de Cu. . . . .	48
6.42 Zona 1 de la muestra T30 extruída a 38000x. Se aprecia un tamaño de cristalita del orden de los 50[nm]. Bright Field. . . . .	48
6.43 campo oscuro de la imagen 6.42 a 38000x. La zona blanca corresponde a cristales de Cu de 40[nm]. . . . .	48
6.44 Muestra B30 a 145000x. En rojo se muestra la interfaz de dos partículas de CuO. . . . .	49
6.45 HRTEM de la interfaz entre las partículas observadas en 6.44 observada a 15000x. Los análisis de los planos cristalográficos indican que tanto la partícula de la izquierda como la de la derecha corresponden a CuO (cúbico). . . . .	49
6.46 Imagen de alta resolución de la zona 2 de la muestra T30, mostrando 2 partículas de distintos óxidos a 1000000x. La flecha de la izquierda muestra una presunta partícula de $Ti_3O_5$ y la de la derecha una de CuO. . . . .	50
6.47 Imagen HRTEM a 450000x de la muestra B30 extruída, mostrando una partícula de $Al_2O_3-\alpha$ (izquierda) en la matriz de Cu. . . . .	51
6.48 Zoom de la imagen 6.47 a 1000000x. Se muestran los planos (111) del Cu y (001) de $Al_2O_3-\alpha$ . . . . .	51

6.49 Transformada de Fourier de la región demarcada en 6.48. . . . .	52
6.50 Transformada de Fourier inversa de 6.49, seleccionando sólo los planos con distancia interplanar de $d=0.2085$ [nm]. Las dislocaciones insertadas en la interfaz semi-coherente se muestran en rojo. . . . .	53
6.51 EDS de la matriz de Cu mostrada a la derecha en 6.47. . . . .	54
6.52 EDS de la partícula de abajo mostrada en 6.47. Se ve una mayor presencia de Al y O que en la matriz de Cu mostrada en la fig. 6.51, confirmando la presencia de una partícula de $Al_2O_3$ . . . . .	54
6.53 Mapeo de elementos de una zona con partículas. Se ve que tanto las partículas de la derecha como de la izquierda corresponden a un compuesto ternario de Ti, Al y O. . . . .	55
6.54 campo oscuro de la zona 1 de la muestra T30 extruída a 15000x. Las zonas blancas corresponden a partículas de $Al_2O_3-\alpha$ . . . . .	55
6.55 campo oscuro de 6.54 a 15000x, mostrando en blanco partículas de TiO. . . . .	55
6.56 Zoom de 6.55, campo oscuro. Se ven partículas de 1-5[nm] y otras de 15-20[nm] de $Al_2O_3-\alpha$ . . . . .	56
6.57 Zoom de 6.55, campo oscuro. Se ven partículas de 20-30[nm] de TiO. . . . .	56
6.58 Mapeo de elementos de una zona con partículas. Se ve que todas las partículas corresponden a algún óxido, ya sea de Ti o Al. . . . .	56
6.59 Resultados de los ensayos de microdureza. . . . .	57
6.60 Resultados de los ensayos de microdureza, comparados con los resultados obtenidos por Espinoza[7] y Palma[18] con la misma aleación ternaria. . . . .	58

## Índice de Tablas

5.1	Densidades de los compuestos y aleaciones utilizados. . . . .	20
5.2	Fracciones en peso para la aleación Cu-Al. . . . .	20
5.3	Fracciones en peso para la aleación Cu-Al-Ti. . . . .	20
5.4	Nomenclatura de muestras. . . . .	28
6.1	Resultados de composición química de las distintas aleaciones (% en peso). . . . .	29
6.2	Composición relativa de las aleaciones estudiadas. . . . .	29
6.3	Resultados de los coeficientes $R^2$ para las regresiones lineales utilizadas en las metodologías de WH y KA. . . . .	32
6.4	Resultados de los coeficientes $R^2$ para las regresiones lineales utilizadas en las metodologías de WH y KA. . . . .	34
6.5	Patrones de DE de fases secundarias detectados en las aleaciones binarias analizadas. Las intensidades se evaluaron de 0(inexistentes) a 3(máxima). . . . .	37
6.6	Patrones de DE de fases secundarias detectados en las aleaciones ternarias analizadas. Las intensidades se evaluaron de 0(inexistentes) a 3(máxima). . . . .	37

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO.  
POR: FELIPE FIGUEROA G.  
FECHA: 18/04/2008  
PROF. GUÍA: Sr. ALEJANDRO ZÚÑIGA P.

## ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA Y DUREZA DE ALEACIONES CU-AL Y CU-AL-TI DURANTE SU FABRICACIÓN POR MOLIENDA REACTIVA Y EXTRUSIÓN

El proceso de fabricación de aleaciones por molienda reactiva de polvos elementales es de interés debido a su capacidad de crear aleaciones tanto con tamaño de grano y de dispersoides cerámicos nanométricos, obteniéndose un material que posee propiedades mecánicas mejores que una aleación similar fabricada bajo métodos convencionales, además de mantener dichas propiedades a altas temperaturas. El presente trabajo es parte del proyecto FONDECYT N° 1070294, el cuál tiene como finalidad estudiar aleaciones de Cu fabricadas por éste método.

Los objetivos de este trabajo son: I) Estudiar y comprender la evolución de la microestructura de las aleaciones Cu-5 %<sub>v</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (binaria) y Cu-2.5 %<sub>v</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5 %<sub>v</sub>TiC (ternaria) fabricadas por molienda reactiva de polvos elementales y posterior extrusión en caliente. II) Estudiar la influencia del tiempo de molienda y la composición nominal de los polvos elementales de las aleaciones en su microestructura, tanto después de la extrusión a 750[°C] como después de un posterior recocido a 600[°C], para evaluar su estabilidad a altas temperaturas.

Las aleaciones binarias presentaron un tamaño de cristalita de entre 20 a 200[nm] (en forma de polvos), que se observaron por Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía de Transmisión (TEM). También, se observó la presencia de dispersoides de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α y CuO de entre 1 a 5[nm], mediante Difracción de Electrones (DE) y TEM de Alta Resolución. Una vez extruídas, el tamaño de grano se observado por TEM fue de entre 1 y 5 [μm], con subgranos internos de 100[nm], los dispersoides crecieron a aproximadamente 20[nm] y la dureza de la aleación fue medida entre 190 a 220[HV], con una baja de un 5 % aprox. después del recocido. La dureza está dentro de los valores esperados, ya que es bastante superior a la del Cu puro y concuerda con los resultados obtenidos en investigaciones anteriores. También se observó una interfaz Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α semi-coherente mediante TEM de alta resolución.

Las aleaciones ternarias presentaron un tamaño de cristalita de entre 20 a 100[nm] (en forma de polvos), que se observaron por DRX y TEM. También, se observó la presencia de dispersoides de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α, TiO y CuO de entre 1 a 10[nm], mediante DE y TEM de Alta Resolución. Una vez extruídas, el tamaño de grano se observado por TEM fue de entre 1 y 3 [μm], con subgranos internos de 100[nm]. Los dispersoides crecieron a aproximadamente 20[nm] y la dureza promedio medida fue entre 180 a 200[HV], con una baja de un 5 % aprox. después del recocido, para las aleaciones ternarias de 10 y 30 horas. Por otro lado, la aleación molida por 20 horas presentó una dureza de 290 y 260[HV] antes y después del recocido respectivamente. La dureza de las aleaciones de 10 y 30 horas es mucho más baja de lo obtenido en estudios anteriores debido a una formación excesiva de TiO, que aparte de impedir la formación de TiC, no ayudan a detener la deformación plástica. La aleación de 20 horas no presentó un exceso de TiO, y una presencia razonable de TiC, por lo que su dureza es mucho más alta que las demás aleaciones ternarias acá fabricadas. También resultó ser más dura que todas las aleaciones binarias, debido a que posee dos tipos de dispersoides, TiC(coherentes) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α(semi-coherentes) que actúan sobre dos mecanismos distintos de deformación plástica, lo que es más efectivo que tener una fracción en volumen igual de dispersoides, pero de un sólo tipo.

## Capítulo 1

### Introducción

Las aplicaciones de ingeniería requieren cada día de materiales que cumplan con un mayor número de requisitos específicos, como alta resistencia mecánica a bajas y altas temperaturas, porosidad, buena relación peso/resistencia, buena conductividad eléctrica, etc. El notable avance de la ciencia de los materiales en el último siglo ha permitido comprender como se comportan éstos a un nivel elemental, proveyéndonos de una explicación racional y coherente de como funcionan bajo las aplicaciones a los que son requeridos. Este conocimiento a la vez ha servido como inspiración para crear procesos de manufactura novedosos con el fin de aprovechar propiedades mecánicas descubiertas por esta ciencia. La evolución natural de este conocimiento ha permitido crear cada día piezas y materiales cada vez más apropiados para las aplicaciones más específicas. Desde los aceros al carbono forjados al rojo a los álabes monocristalinos de turbinas fabricados por solidificación unidireccional, la cantidad de procesos, aplicaciones y tipos de materiales disponibles es inmensa.

La motivación de este trabajo es conseguir un material con propiedades muy específicas mediante un proceso de fabricación relativamente novedoso. Lo que se quiere obtener es un material con una alta conductividad eléctrica y térmica (lo más cercano al Cu puro), pero que a la vez posea una alta resistencia a la deformación plástica en caliente. Estos requisitos son típicos de electrodos de soldadura de punto, en donde un gran arco eléctrico pasa por los electrodos por un instante para crear la fusión de manera local. El problema de utilizar Cu es que es un material muy dúctil y por ende con una muy baja resistencia a la fluencia.

Es entonces muy atractiva la idea de reforzar el Cu puro. El método más eficiente (debido a su buen comportamiento a altas temperaturas) es el de dispersión de partículas cerámicas nanométricas. Estas anclan el movimiento de dislocaciones y del borde grano, aumentando la resistencia a la fluencia. El proceso de producción de la pieza por pulvimetalurgia surge como una opción muy conveniente ya que, como se aglomeran polvos muy finos para después ser consolidados en la pieza final, es posible obtener un tamaño de grano muy fino, logrando un aumento en la dureza. Los polvos pueden ser prealeados de manera mecánica en un molino atritor de alta energía. El impacto repetido de las bolas de acero hace que los polvos se homogenicen y se aleen, incluso formando fases metaestables que sería imposible de formar con otro proceso de manufactura. Además, se pueden agregar las partículas de refuerzo como polvos elementales o formarlos in situ en el proceso de molienda, lo que garantiza que la pieza contendrá

las partículas distribuidas homogéneamente.

El presente trabajo forma parte del proyecto FONDECYT N° 1070294, el cual tiene como objetivo estudiar los mecanismos de formación in-situ de dispersoides cerámicos (TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durante la molienda reactiva de polvos de Cu-Ti-Al y Cu-Al. Junto con esto, se estudiará la influencia de parámetros de laboratorio, como la mezcla de polvos y tiempo de molienda en la dureza del material obtenido.

## Capítulo 2

### Objetivos

#### 2.1 Marco del Proyecto FONDECYT

El trabajo propuesto está dentro del marco del proyecto FONDECYT 1070294, en el cuál se pretende estudiar en detalle el proceso de molienda reactiva para crear aleaciones de Cu endurecidas por dispersión de nanopartículas cerámicas. El prospecto de crear aleaciones mediante el método de molienda reactiva (MR) es altamente atractivo debido a que permite crear aleaciones con un tamaño de grano muy pequeño e insertar una gran fracción de partículas dispersoides que serían imposibles de suministrar por otro método de fabricación. Estudios anteriores de este grupo de trabajo [8], [9], [17], [18] y [19] han encontrado que este proceso permite crear aleaciones de Cu con una mejora considerable en su resistencia a la deformación plástica a altas temperaturas, y a la vez manteniendo una conductividad eléctrica muy buena (65-75 % IACS).

El objetivo de dicho proyecto es el de estudiar la influencia de la solubilidad de elementos aleantes (Ti, V y C) en aleaciones de Cu reforzadas por dispersión de partículas nanocerámicas (TiC y VC) producidas *in situ*, y de las condiciones de manufacturación (molienda reactiva y extrusión), en la micro y nanoestructura de dichas aleaciones, así como su efecto en su resistencia al *creep*.

#### 2.2 Objetivos del Trabajo de Título

Los objetivos del trabajo de título propuesto son:

- Estudiar y comprender la evolución de la microestructura de aleaciones de Cu-Al y Cu-Al-Ti fabricadas por molienda reactiva y posterior extrusión en caliente.
- Estudiar la influencia del tiempo de molienda y la composición nominal de los polvos elementales de las aleaciones en su microestructura, tanto después de la extrusión en caliente como después de un posterior recocido a 600°C, para evaluar su estabilidad a altas temperaturas.

Los objetivos específicos son:

- Estudiar el efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño de cristalita, textura y tamaño y tipo de dispersoides.
- Estudiar el efecto del reemplazo de 2.5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por 2.5 % TiC sobre el tamaño de cristalita, textura y tamaño y tipo de dispersoides.
- Estudiar el efecto de la microestructura del producto extruído sobre la dureza tras el recocido.

## Capítulo 3

### Antecedentes

#### 3.1 Mecanismos de Endurecimiento

Ya que el principal objetivo del trabajo es mejorar la dureza del material a altas temperaturas, es importante analizar cuáles son los mecanismos de deformación más importantes que entrarán en juego en el proceso de molienda reactiva y posterior extrusión en caliente.

Es bien sabido que a bajas temperaturas (menores que  $0.3 T_f$ ), el principal mecanismo de deformación plástica en aleaciones metálicas cristalinas es el movimiento de dislocaciones. Por ello, al dificultar el movimiento de las dislocaciones dentro de la matriz de una aleación, es posible incrementar su resistencia a la deformación plástica y su dureza.

##### 3.1.1 Edurecimiento por Dispersión

La introducción de partículas pequeñas y de alta dureza en el material es una forma de agregar obstáculos para el movimiento de dislocaciones. En la figura 3.1 se muestra dicho proceso. El esfuerzo  $\tau$  debe empujar a la dislocación entremedio de los obstáculos. Una vez que la dislocación ha avanzado una distancia crítica, la fuerza necesaria para superar el obstáculo disminuye y ésta puede escapar. La configuración crítica ocurre en la forma semicircular, en donde la fuerza  $\tau bL$  del segmento entre los dos obstáculos se iguala a la fuerza  $2T$  debido a la tensión de la línea, actuando en ambos lados del avance. La dislocación escapa (hay fluencia) cuando

$$\tau_y = \frac{2T}{bL} \quad (3.1)$$

El obstáculo genera entonces una fuerza  $f_0 = 2T/L$ . Se ve entonces que la mayor resistencia al avance de dislocaciones (endurecimiento) se logra con partículas que generen un alto esfuerzo en el avance y que estén espaciadas lo más cerca posible entre sí.

Estas partículas también sirven como obstáculos para el crecimiento de los bordes de grano. Esto ayuda a mantener la dureza del material en situaciones de altas temperaturas en donde la difusión atómica es más fuerte y el grano tiende a crecer (asumiendo que dichas partículas son termodinámicamente estables a dichas temperaturas). Zenner modeló la influencia de peque-

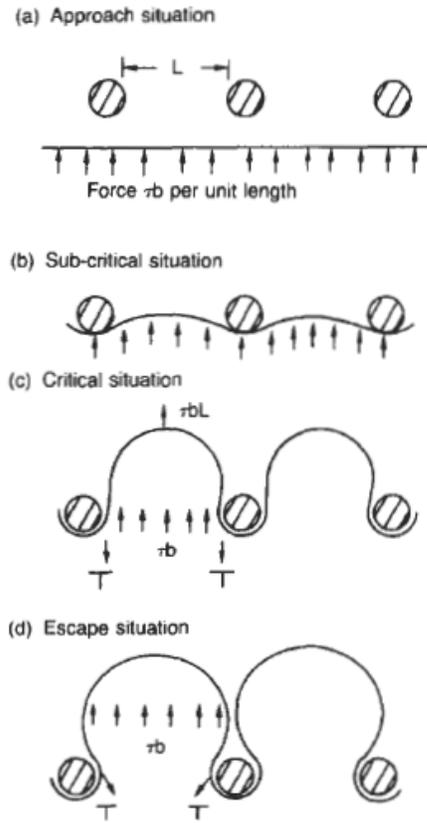


Figura 3.1: Obstaculización del avance de una dislocación por partículas [2].

ñas partículas esféricas de radio  $r$  y con una fracción volumétrica en el material  $F_v$ , concluyendo que la presión que se generaba por estos agregados  $P_s$ , que corresponde a la resistencia al crecimiento del grano, está dada por:

$$P_s = \frac{3F_v\gamma}{2r} \quad (3.2)$$

De esto se concluye que para aumentar la resistencia al crecimiento de grano por este mecanismo se debe aumentar la fracción volumétrica de partículas y/o disminuir su tamaño.

### 3.1.2 Endurecimiento por Deformación Plástica

Al someter un material metálico policristalino a deformación plástica se están produciendo dos fenómenos: el movimiento y la creación de nuevas de dislocaciones. Los cristales poseen varios planos de deslizamiento, por lo que las distintas dislocaciones inevitablemente terminan interactuando entre sí. Esto deriva en su mutuo anclaje y por ende se aumentando el esfuerzo necesario para moverlas, endureciendo el material.

### 3.1.3 Endurecimiento por Refinamiento de Grano

Los bordes de grano actúan como barreras para el deslizamiento de las dislocaciones. Es por esto que los materiales con borde de grano más pequeños poseen una mejor resistencia a la fluencia.

## 3.2 Molienda Reactiva

La molienda reactiva (MR) consiste en mezclar los polvos mediante repetidos impactos de bolas de metal en un molino atritor. Mediante este proceso, se pueden introducir en una matriz de cobre átomos de Ti, Al, C y O en solución sólida para los dispersoides anteriormente descritos precipiten durante el proceso de extrusión en caliente. Durante este proceso los polvos son continuamente mezclados, soldados, deformados en frío y fragmentados. El proceso puede ser realizada en una atmósfera y con un líquido de molienda determinado, de tal forma que uno de los metales reaccione con C, O o N formando carburos, óxidos o nitruros respectivamente. En este proceso se obtienen aglomerados que pueden ser soluciones sólidas o mezclas de fases de tamaño micro o nanométrico con estructura cristalina o amorfa. Este método requiere que después de la molienda los polvos sean consolidados, en este caso, con extrusión en caliente.

Dicho proceso en aleaciones de Cu (altamente dúctiles) genera grandes deformaciones plásticas en las partículas, aumentando considerablemente la densidad de dislocaciones presentes en ellos. Las nuevas dislocaciones eventualmente terminan ordenándose y generando nuevos sub-límites de grano. Cabe notar que después de cierto tiempo de molienda, las partículas alcanzan una densidad de dislocaciones máxima (se saturan de dislocaciones) y empiezan a ocurrir deformaciones por maclaje o *twinning*.

La evolución típica de los polvos en el proceso de molienda es el siguiente. El proceso inicial y predominante durante la molienda es la compresión de las partículas por impacto de las bolas. Partículas individuales, o aglomerados de éstas, son impactados repetidamente y aplastados con una pérdida de masa casi nula. Después de cierto tiempo en el molino, las partículas se han deformado tanto que se han fragilizado lo suficiente para empezar a fracturarse por los impactos. La fractura puede continuar hasta que las partículas son lo suficientemente finas para que las fuerzas de aglomeración empiecen a ser importantes. Una vez que se forman aglomerados, éstos vuelven a ser reducidos por los impactos. Después de esto se entra en una etapa secundaria de lazo cerrado consistente en la fractura, microforja y aglomeración por soldadura en frío (ver fig. 3.2). La constante aglomeración y fractura es la que realiza el proceso de aleación mecánica de los materiales.

En el caso particular de este trabajo, se pretende realizar la molienda a partir de polvos elementales de Cu, Ti y  $Al_2O_3$ . También se agregará C como polvos de grafito y el que estará presente en el líquido de molienda (hexano) y reaccionará con los polvos en el proceso de molienda.

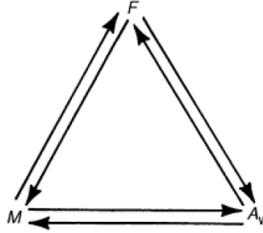


Figura 3.2: Proceso de lazo cerrado de fractura(F), microforja(M) y aglomeración por soldadura en frío(Aw).[14]

### 3.3 Dispersión de Partículas

Durante el proceso actúan mecanismos de endurecimiento como la inclusión de dislocaciones mediante alta deformación plástica y refinamiento de tamaño de grano por la fractura de los polvos. Sin embargo, éstos efectos se pierden rápidamente en el Cu ante la exposición a altas temperaturas, debido a que éste recrystaliza. Este proceso logra en un principio reducir el tamaño de grano, ya que se forman nuevos granos en los puntos de nucleación preferente generados por la alta densidad de dislocaciones. Sin embargo, la presencia de grandes superficies de bordes de grano dentro del material es una situación inestable a altas temperaturas, ya el sistema minimiza su energía libre justamente, aumentando su tamaño, por ende, se pierde el endurecimiento por tamaño de grano fino.

Es por esto que el método de endurecimiento más efectivo en estos casos es el de la dispersión de partículas finas cerámicas (muy duras). Si es que se seleccionan partículas que sean estables a altas temperaturas, éstas funcionarán efectivamente en las condiciones de operación requeridas tanto como obstáculos para el movimientos de dislocaciones como para el avance de los bordes de grano durante la recrystalización.

Que las partículas sean termodinámicamente estables en la matriz implica dos requisitos. Uno es que las partículas no aumenten su tamaño debido a la difusión de átomos de la matriz hacia ellas, los que puedan formar compuestos más estables que las partículas iniciales. También, las partículas deben tener la menor solubilidad posible en la matriz, para que justamente no se disuelvan en ella y se pierdan.

Como se explicó anteriormente, para este trabajo se utilizarán como partículas cerámicas el TiC y  $Al_2O_3$ , ya que está ampliamente investigado y verificado su efecto en la mejora de las propiedades mecánicas de las aleaciones de Cu a altas temperaturas [16].

#### 3.3.1 TiC

Los TiC son muy útiles para estas aplicaciones ya que no se disuelven en la matriz ni presentan crecimiento a altas temperaturas, por lo que son altamente estables bajo estas condiciones.

Varios estudios ([16],[5]) han encontrado que durante el proceso de molienda reactiva de polvos de Cu, Ti y C no se logran formar TiC. Se ve que éstos se forman durante el proceso de

extrusión en caliente en el caso del primer autor, o de recocido en el caso del segundo. Esto implicaría que el Ti entra en solución sólida dentro del Cu durante el proceso de extrusión y precipitaría como TiC durante el posterior enfriamiento.

Dehm et. al [5] analizaron en detalle el proceso de formación de TiC en una matriz de Cu mediante molienda reactiva, revenido de los polvos y posterior extrusión en caliente. Se observó que durante la molienda las partículas de grafito sólo formaron pequeñas nano inclusiones amorfas en la matriz de CuTi. Se propuso que la formación de los TiC se debe a la nucleación heterogénea de estas partículas en la interfaz Cu/C(Ti), en donde la difusión de Ti desde la matriz hacia las partículas de grafito es el proceso principal de transporte y formación de ellas.

Se encontró que las partículas se encuentran distribuidas tanto en el borde de grano como en el grano mismo, encontrándose las más pequeñas ( 5[nm]) dentro del grano y las más grandes ( 60[nm]) en el borde de grano. Más importante, se encontró que las partículas de TiC (tanto en el grano como en sus bordes) adoptan una orientación preferente dentro de la matriz, generando una interfaz semi-coherente con ésta. Esta semi-coherencia permite que las partículas impiden con gran efectividad el avance del borde de grano [18].

Espinoza et. al [8] fabricó aleaciones de composición nominal Cu-2.5 %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5 %TiC %vol. por este método y comparó el efecto de utilizar dos líquidos de molienda, metanol(CH<sub>3</sub>OH) y hexano(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>). Se concluyó que era recomendando utilizar el último, debido a que la presencia de oxígeno en el primero genera demasiados óxidos de Ti en el proceso de molienda, los cuáles son muy estables incluso en la extrusión en caliente. Estos óxidos son indeseables por sus malas propiedades mecánicas, y también por que dificultan la formación de TiC, ya que ocupan el Ti presente originalmente en los polvos.

### 3.3.2 Alumina

El óxido de aluminio o alumina es uno de los compuestos cerámicos más antiguos conocidos por el hombre. Existen muchas fases en la que puede existir, las cuáles son denominadas con letras griegas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.), la mayoría de las cuáles son fases transientes.

La fase termodinámicamente más estable y común de encontrar en la naturaleza es la alumina  $\alpha$ , también conocida como *corundum*. Dicha estabilidad va desde los 0[K] hasta su punto de fusión a los 2313[K][21]. Sus enlaces son básicamente iónicos y su estructura cristalina es hexagonal compacta (HCP), con parámetros de red  $a=5.128[\text{Å}]$ ,  $\alpha=55.33^\circ$  y  $V=42.6[\text{Å}^3/\text{fu}]$ .

Las partículas de alumina- $\alpha$  tienden a ubicarse de manera incoherente o semi-coherente dentro de la matriz de Cu[18], lo que significa que sus interfaces no forman una red periódica de defectos cristalinos (como dislocaciones), si no que éstos se distribuyen aleatoriamente. La típica interfaz que se encuentra experimentalmente entre estas dos fases corresponde a la de los planos más densos paralelos Cu(111)//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [6][11][24]. Esta incoherencia es peculiar debido a que la interfaz con los átomos de O es relativamente fuerte, y se esperaría algún tipo de relajación en la red cristalina que conllevaría a un reordenamiento periódico. Sin embargo, según Dmitriev et al.[6], estudios posteriores acerca de las energías de interfaz en ambos compuestos han llevado a la conclusión de que esta incoherencia es debido a una inestabilidad

de los átomos de Cu sobre los átomos de O, lo que genera una dinámica de relajación particular que deriva en una red de defectos aleatorios a lo largo de la interfaz (o semi-coherente). A diferencia de partículas con coherencia en la matriz, éstas tienen mayor utilidad para controlar el avance de dislocaciones (en vez de controlar el crecimiento del grano como las partículas con algún grado de coherencia con la matriz)[8][18].

Experiencias anteriores de molienda reactiva para reforzar matrices de Cu con nanopartículas de alumina han mostrado ser muy eficientes en aumentar la dureza (hasta en un 50 % [18]) a partir de la molienda de polvos elementales, y hasta 3 veces en el caso de polvos prealeados y atomizados por *spraying* de gas inerte [20].

Es de interés aparte la fase  $\gamma$  de la alumina. Esta fase tiene una estructura cristalina FCC con parámetros de red  $a=7.9\text{\AA}$  y  $V=46.2[\text{\AA}^3/\text{fu}]$  (estos valores son aproximados, ya que su estructura cristalina es difícil de estudiar por motivos que se explican más adelante). Es de importancia en la fabricación de polvos nanométricos de alumina, ya que distintos métodos de síntesis, como obtención por un precursor polimérico [3] y oxidación interna [10] resultan en una fracción volumétrica de alumina  $\gamma$  mayor que el resto de las fases presentes.

Este comportamiento se debe a que la fase  $\gamma$  posee una menor energía de formación que la alumina  $\alpha$  desde un tamaño de grano máximo crítico. Esto significa que a temperatura ambiente, esta fase comúnmente transiente es más estable que la alumina  $\alpha$  si posee un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño [15]. Esto debido a que las energías superficiales de la fase  $\gamma$  estabilizan su estructura [1] [15]. Sin embargo, los procesos de difusión a alta temperatura hacen que el tamaño de partículas aumente y que por ende evolucione a la fase  $\alpha$  que es más estable.

Los valores de las entalpías se muestran en la figura 3.3. Se ve entonces que desde el punto en donde se encuentran las dos rectas ( $SA \approx 100[\text{m}^2/\text{g}]$ ) hacia la izquierda, la fase  $\gamma$  es más estable (ambas rectas son consideradas a temperatura ambiente). Conociendo las densidades de las distintas fases [1],  $\rho_\alpha=3980[\text{kg}/\text{m}^3]$  y  $\rho_\gamma=3700[\text{kg}/\text{m}^3]$  y viendo la intersección, se obtiene que el tamaño crítico de partículas es de 15[nm] para la alumina  $\alpha$  y 16.2[nm] para la alumina  $\gamma$ .

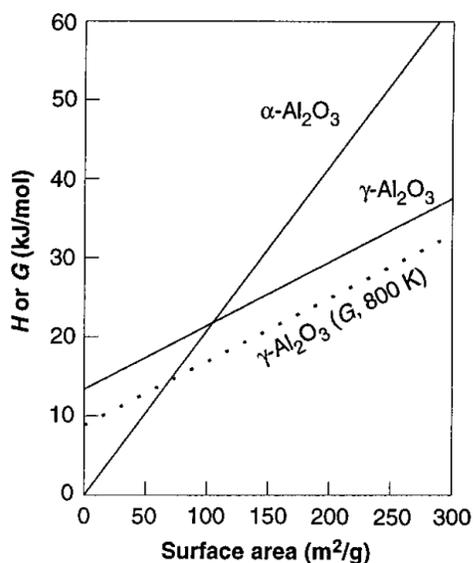


Figura 3.3: Entalpía calculada de los polimorfos de alúmina relativos a corundum basado en energías de superficie obtenidas por simulaciones dinámicas[15].

El principal problema con esta fase es que debido a su baja estabilidad (provocada por su energía de superficie) y cristalinidad poco desarrollada, junto con la dificultad en obtener muestras puras hace difícil su análisis por métodos experimentales avanzados. No es posible hacer DRX a un monocristal, dejando como principales herramientas de análisis la difracción de polvos y difracción de electrones en un área pequeña (SAD). Pero inclusive con éstas técnicas es muy difícil trabajar, debido a las distintas fases presentes en muestras, que impiden obtener resultados de DRX lo suficientemente claros para obtener conclusiones importantes respecto a su estructura cristalina[21].

Es posible que se encuentren algunas de estas partículas en las muestras preparadas en esta experiencia, debido a que se obtienen tamaños de partículas nanométricos en el proceso. Debido a la gran cantidad de energía al proceso es difícil determinar *a priori* cuáles serán las reacciones que ocurrirán y que fases se formarán *a priori*, pero la más probable es la fase  $\alpha$  por su estabilidad. La existencia de la otra fase al final del proceso sólo podrá ser determinada mediante SAD en el TEM, pero no se podrá establecer cuál es su fracción en volumen, debido a la poca superficie que examina este procedimiento.

Como se explicó anteriormente, la adición de mucho O a la aleación puede ser perjudicial debido a que interrumpe la formación de los TiC. El trabajo de Espinoza et. al [8] concluye que no es necesario agregar O mediante el líquido de molienda, ya que basta el O presente en los CuO para que durante la molienda se forme la alúmina (este compuesto es más estable que los CuO). El agregar O en el líquido de molienda (metanol) sólo produjo problemas a la hora de fabricar los TiC.

### 3.4 Difracción de Rayos-X

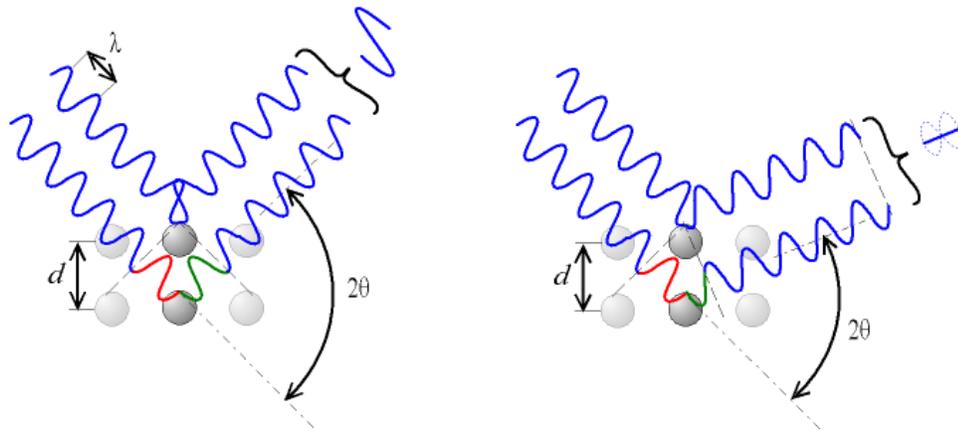


Figura 3.4: Interferencia constructiva (izquierda) y interferencia destructiva (derecha).

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

La ecuación que explica este fenómeno es la llamada Ley de Bragg, que indica a que ángulo la estructura cristalina creará interferencia constructiva en la señal recibida. Esto ocurrirá cuando la ondas emitida por los átomos de una red cristalina estén en fase, creando interferencia constructiva y generando un peak en la señal (ver fig.3.4). La ley de Bragg indica cuándo ocurre este peak en la señal.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.3)$$

En donde  $n$  es un enterno positivo,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo incidente de la radiación.

### 3.4.1 Análisis de Perfiles de DRX

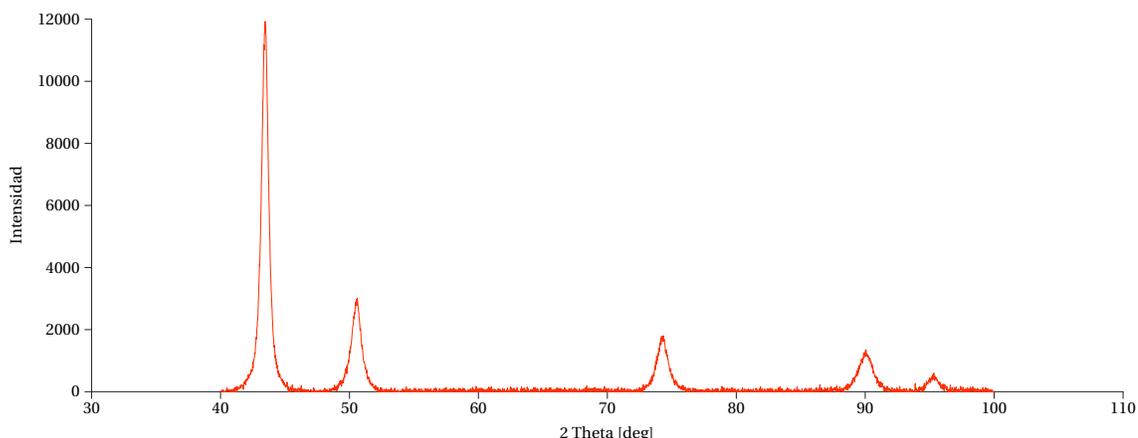


Figura 3.5: Ejemplo de un patrón de DRX.

Los perfiles de difracción presentan forma de *peaks* ubicados en los ángulos que predice la ley de Bragg (por la geometría del experimento, los resultados se muestran en función del ángulo  $2\theta$ ), los cuáles varían en posición, intensidad y ancho dependiendo de la muestra analizada (ver figura 3.5).

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

El ancho de dichos *peaks* provee la mayoría de la información acerca de la estructura cristalina de la muestra, ya que se ve afectado tanto por el tamaño de cristallita promedio,  $L$ , como la microdeformación de las distancias interplanares,  $e \approx \Delta d / \bar{d}$  [25]. El ancho de los peaks se mide (en radianes y en la escala  $2\theta$ ) como el ancho equivalente de un triángulo isósceles a media altura, cuyo centro corresponde al centro del peak y cuya área sea igual a la integral de éste. Esta medida se conoce como el ancho integral o *Integral Breadth* (IB) y es la que predice de mejor forma la contribución de los distintos anchos de los perfiles [25].

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

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

- Gaussiana o normal:

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

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

- Lorentziana o Cauchy:

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

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

- Pseudo-Voigt:

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

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

Con  $0 < \eta \leq 1$ .

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

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

$$B_{exp} = \beta + B_{ins}$$

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

$$B_{exp}^2 = \beta^2 + B_{ins}^2$$

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

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

Una vez obtenido el valor de  $\beta$ , se pueden determinar las contribuciones a éste por parte del tamaño de cristalita,  $L$  y por la microdeformación de las distancias interplanares,  $e$ . El primer factor influye ya que a menor tamaño de cristalita hay una mayor dispersión en el ángulo de difracción, lo que genera un ensanchamiento de los *peaks* correspondientes. La contribución de dicho factor al ensanchamiento es la llamada ecuación de Scherrer [4]:

$$\beta_S = \frac{K\lambda}{L \cos(\theta_b)} \quad (3.4)$$

En donde  $K = 0,9$  es un factor de forma y  $\theta_b$  corresponde al ángulo de difracción del *peak* correspondiente.

El aporte de la microdeformación es:

$$\beta_D = 4e \tan(\theta_b) \quad (3.5)$$

En donde  $e \approx \Delta d / \bar{d}$  es un límite superior aproximado para la distorsión de las distancias interplanares. Este valor se relaciona con el módulo raíz del promedio de la deformación como  $e = 1,25 < \varepsilon^2 >^{1/2}$ .

La metodología de Williamson-Hall asume que ambas contribuciones siguen una distribución de Cauchy, por lo que el ancho total queda simplemente determinado por:

$$\beta \cos(\theta_b) = \frac{K\lambda}{L} + 4e \sin(\theta_b) \quad (3.6)$$

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

Similarmente, la metodología propuesta por Klug y Alexander[12] asume que  $\beta_S$  y  $\beta_D$  siguen una distribución de Gauss y Cauchy respectivamente. El valor resultante de  $\beta$  queda entonces determinado por:

$$\frac{\beta^2}{\tan^2(\theta_b)} = \frac{K\lambda}{L} \left( \frac{\beta}{\tan(\theta_b) \sin(\theta_b)} \right) + 16e^2 \quad (3.7)$$

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

Zhang et al.[25] estudiaron la correspondencia entre el tamaño de cristalita predecido por estos dos métodos con los valores medidos mediante observaciones en TEM de muestras de polvos de Al molidos criogénicamente. Dichos polvos resultaron tener tamaños de cristalita nanométricos, y se encontró que el método que tenía mejor correspondencia con las observaciones por TEM era el método de Klug y Alexander.

## Capítulo 4

### Hipótesis del Trabajo de Título

Dados todos estos antecedentes, se espera que

- Las aleaciones a fabricar posean una estructura cristalina nanométrica, debido a un considerable número de dislocaciones insertadas durante el proceso de fabricación por molienda reactiva.
- La formación *in situ* (durante el proceso de molienda) de nano-partículas cerámicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y TiC).
- Que debido a estos factores, la dureza del material extruído sea considerablemente superior a la del Cu puro (100-150[HV]). Esto porque el grán número de defectos cristalinos formados durante el proceso de fabricación (bordes y sub-bordes de grano, dispersoides) sirven como métodos de anclaje para el movimiento de dislocaciones.
- Debido a que tanto el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el TiC son termodinámicamente estables dentro de la matriz de Cu a altas temperaturas, se espera que la dureza del material extruído se mantenga después del recocido a 600[°C] por 1[h].

## Capítulo 5

### Metodología

#### 5.1 Diseño de la experiencia

La metodología del proyecto consiste en las siguientes etapas:

- Molienda de los Polvos para crear las aleaciones.
- Extrusión en caliente de los polvos compactados.
- Análisis químico y ensayos de dureza de las muestras.

Los parámetros fijos del experimento serán:

- Razón de masa bolas/polvos= 10:1.
- Razón de áreas de extrusión 10:1.
- Diámetro de bolas: 3/16".
- Velocidad de molienda: 500 RPM
- Temperatura y tiempo de calentamiento para la extrusión: 1023 K por 20 mins.
- Tipo de molino: atritor.
- Líquido de molienda: metanol para las moliendas de Cu-Al y hexano para las de Cu-Al-Ti(ver detalles en sección 5.2.3).
- Atmósfera: oxígeno(ambiente) para las moliendas Cu-Al y nitrógeno las de Cu-Al-Ti.
- Temperatura y tiempo de recocido: 600[°C] por 1 hora.

Las variables del experimento son la composición de los polvos y el tiempo de molienda de éstos. Las composiciones son Cu-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu-2.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.5%TiC (porcentaje nominal en fracción de volumen). Los tiempos de molienda son de 10, 20 y 30 horas para cada muestra.

El recocido final se hará para determinar la estabilidad de los dispersoides formados *in situ* ante altas temperaturas.

Las variables a estudiar serán:

- Tamaño cristalita.
- Composición química de polvos.
- Identificación de fases tanto en los polvos aleados como en las muestras extruídas (DRX y DE).
- Estudio de la morfología de las aleaciones en el TEM (fases y distribución de las nanopartículas cerámicas en la matriz).
- Microdureza de las probetas extruídas antes y después de un recocido de 1 hora a 600[°C].

## 5.2 Procedimiento Experimental

### 5.2.1 Materiales

Los polvos elementales de Cu, Al y Ti utilizados son proveídos por Ecka Granulates (marca Alfa Aesar). Los tamaños especificados por el fabricante son los siguientes:

- Cobre: 10 % máximo sobre malla 325 (44[ $\mu\text{m}$ ]). 99 % de pureza. Tamaño promedio de partícula (APS): 8-11[ $\mu\text{m}$ ]
- Aluminio y Titanio: 100 % bajo malla 325 (44[ $\mu\text{m}$ ]). 99.5 % de pureza.

Los líquidos de molienda que fueron utilizados se detallan a continuación:

- Metanol( $\text{C}_4\text{H}_3\text{OH}$ ): Metanol de análisis adquirido en la empresa Arquimed para las moliendas de aleaciones, metanol técnico adquirido en Distribuidora Científica para moliendas de limpieza del molino y otras limpiezas de equipos.
- Hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ): Hexano de análisis adquirido en la empresa Arquimed.

El nitrógeno fue suministrado por la empresa INDURA, la cuál certifica su pureza en un 99.9 %.

### 5.2.2 Preparación de la Mezcla de Polvos

Para poder preparar las mezclas de polvos se necesitó calcular la fracción en peso equivalente de las composiciones nominales a utilizar. Las densidades de los compuestos y aleacion se muestran en la tabla 5.1

Tabla 5.1: Densidades de los compuestos y aleaciones utilizados.

Compuesto o Aleación	Densidad teórica[g/ml]
Cu	8.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.90
TiC	4.93
Cu-5 %vol.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.71
Cu-2.5vol. %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.5vol. %TiC	8.73

Con estos datos se pueden calcular las fracciones en peso, que se listan a continuación para ambas aleaciones.

Tabla 5.2: Fracciones en peso para la aleación Cu-Al.

Compuesto	% peso
Cu	97.76 %
Al	1.19 %
O	1.05 %

Tabla 5.3: Fracciones en peso para la aleación Cu-Al-Ti.

Compuesto	% peso
Cu	97.47 %
Ti	1.13 %
Al	0.59 %
C	0.28 %
O	0.53 %

Los polvos son pesados en una balanza de precisión Chyo, modelo JK-180 ( $\pm 0.001$  [g]) dentro de una cámara de guantes con atmósfera de Ar para prevenir su oxidación. Se mezclan con tal de obtener 320[g] en un frasco que no debe quedar más lleno que el 40 %. Las mezclas son después homogenizadas poniendo el frasco contenedor en un torno a 50[RPM] con un ángulo de aproximadamente 45° durante 30 minutos(fig 5.1).



Figura 5.1: Procedimiento de homogenización de los polvos. (a) Brazo en ángulo con el contenedor. (b) Sistema instalado en un torno.

### 5.2.3 Molienda Reactiva

La razón de masas bolas/polvo es de 10:1. Las bolas utilizadas en el molino atritor serán de acero al carbono (bolas de rodamientos). Se fabricarán 2 mezclas de polvos (Cu-Al y Cu-Al-Ti en las composiciones antes mencionadas) y de cada mezcla se realizarán moliendas de 10, 20 y 30 horas respectivamente.

El líquido de molienda será metanol ( $C_4H_3OH$ ) para la aleación Cu-Al, el cuál será molido en atmósfera no controlada para ayudar a la oxidación del Al. Para la aleación Cu-Al-Ti se realizarán dos moliendas: una preliminar de 1 hora de sólo Cu-Al (bajo las mismas condiciones antes mencionadas para la aleación binaria) para formar partículas de alumina, luego se agregará la fracción correspondiente de Ti y se realizarán las moliendas correspondientes de 10 a 30 horas con hexano ( $C_6H_{14}$ ) y bajo una atmósfera de N. Este procedimiento tiene como fin reducir al mínimo la posibilidad de que se formen óxidos de Ti, los cuáles disminuyen la resistencia de la aleación de Cu y utilizan el elemento aleante en vez de producir las partículas cerámicas que se desean (TiC).

El molino atritor consiste en un recipiente de acero inoxidable (vaso) en donde se realiza el proceso, junto con un eje con aspas que genera el movimiento de las bolas. El vaso se mantiene refrigerado constantemente mediante una camisa de agua a temperatura ambiente. Un esquema del molino se muestra en la figura 5.2.

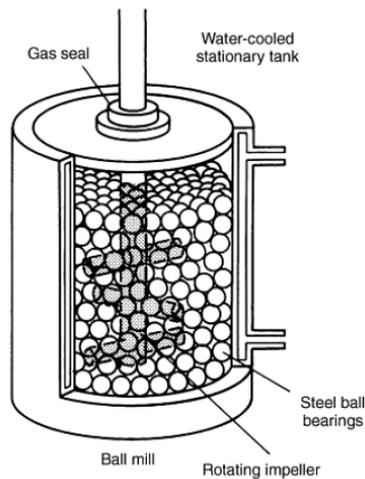


Figura 5.2: Esquema del molino atritor[14].

El procedimiento de molienda se detalla a continuación:

1. Limpieza del vaso y bolas de molienda: se coloca dentro del vaso de molienda la carga de bolas que se utilizará y se vierte un litro de metanol técnico. El vaso se tapa, asegurándose que el sello de goma haya quedado bien puesto, y se hace funcionar por 1 hora a 500[RPM]. Este procedimiento se repite las veces que sea necesario hasta que el vaso y las bolas quedan visiblemente limpios.
2. Llenado del vaso de molienda: se agrega la mitad de la carga de bolas que se va a utilizar, luego se agregan 250[cc] de líquido de molienda (para 320[g] de polvos) y se vierta la totalidad de los polvos previamente homogenizados. Luego se agregan las bolas restantes y se llena con el líquido de molienda hasta completar medio litro de éste agregado.
3. Sellado del vaso de molienda: se coloca la tapa del vaso de molienda junto con el eje del molino, y asegurándose que tanto los sellos del vaso y de la camisa de refrigeración estén bien centrados, se aprietan los pernos para cerrar el vaso. Luego se hecha a andar la bomba de agua de refrigeración.
4. Control de atmósfera: si corresponde, se abre la válvula del tanque de nitrógeno conectado a la tapa del vaso y se regula para mantener un caudal constante de 500[ml/min].
5. Vaciado del material molido: una vez finalizada la molienda se procede a vaciar el contenido del vaso de molienda sobre un colador puesto sobre un recipiente apropiado. Las bolas quedan retenidas en el colador y el material junto con el líquido de molienda es recibido en el recipiente. El material que quede retenido en las bolas que están en el colador se recuperan vertiendo un poco de líquido de molienda sobre el colador.
6. Secado los polvos: los polvos son secados bajo una lámpara halógena de 500[W] de potencia a una altura adecuada para que los polvos no superen los 50[°C] de temperatura

(se controla constantemente con una termocupla). Una vez que los polvos estén visiblemente secos se ponen en un horno a 40[°C] durante dos horas para completar el secado.

#### 5.2.4 Compactación de los Polvos



Figura 5.3: Punzón(izquierda) y matriz para compactación de polvos(derecha).

Para consolidar los polvos a material sólido éstos fueron compactados y encapsulados según el siguiente procedimiento:

1. Se fabrican vasos de cobre a partir de cañería de cobre de 3/4”(19.1[mm]) de diámetro exterior por 35[mm] de altura, al cuál se le soldó una tapa circular de 1[mm] de espesor mediante soldadura TIG.
2. En este vaso se introducen los polvos y se compactan uniaxialmente mediante un prensa hidráulica y una matriz de compactación(ver fig 5.3). La presión máxima dentro de ésta llegaba a los 6000[psi] (fig 5.4).
3. Al vaso con polvo compactado se le solda una tapa, la cual cuenta en su centro con un cañería de 1/4” de 100[mm] de largo (vástago).
4. A la cápsula se le conecta una manguera de nitrógeno en su vástago, y luego son sopladas con éste bajo agua, con el fin de detectar fugas interiores. Si se encuentra alguna fuga, se agrega un poco más de soldadura en ésta.
5. Los gases atrapados en el interior del vaso se extrajeron mediante una bomba de vacío marca Edwards, modelo RV3, conectada al vástago de la cápsula hasta alcanzar una presión interna entre 1 y 0.1[Pa] mientras es calentada a alrededor de 40[°C] con un foco halógeno de 500[W]. Al finalizar, el vástago es estrangulado mediante golpes rápidos y fuertes con un martillo tipo cuña para sellar la cápsula.

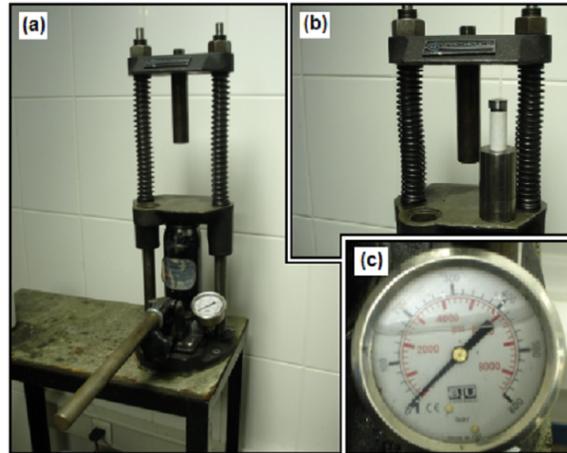


Figura 5.4: (a)Prensa Hidráulica utilizada para la compactación.(b)Junto con la matriz de compactación.(c)Medidor de presión.



Figura 5.5: Cápsulas con polvos de Cu compactados. Se hacen pequeños “cráteres” en la superficie para facilitar la postura de la tapa posteriormente.

### 5.2.5 Extrusión en Caliente

Para finalmente consolidar los polvos, las cápsulas fueron extruídas a 750[°C]. Para realizar la extrusión se emplea un conjunto matriz, punzón y guía de extrusión hechos en acero AISI H13. Las matrices son templadas en aceite a 1050[°C] y posteriormente son revenidas a 500[°C] por una hora, templadas en aceite y luego revenidas un par de veces más a 400[°C] por 1 hora. Esto permite que las matrices mantengan un buena resistencia mecánica a altas temperaturas, impidiendo que el agujero de salida se ensanche por la presión del material extruído. El procedimiento de extrusión se detalla a continuación:

1. La cápsula es bañada en grafito y colocada en un horno tubular a 750[°C] por un tiempo

de 20 minutos.

2. La matriz es bañada en su interior con grafito y es colocada en un horno a 600[°C] al menos por una hora (esto para evitar el choque térmico entre la cápsula y la matriz).
3. El punzón es bañado en grafito y junto con la guía son puestos en un horno a 150[°C] por 1 hora como mínimo.
4. La razón de áreas de extrusión es de 10:1 y la velocidad del pistón de la prensa hidráulica es de 5[mm/s].
5. La presión máxima de la prensa hidráulica durante la operación es de 1200[psi].

### 5.2.6 Recocido

El recocido se hará en un horno de resistencias a 600°C por 1 hora en todas las muestras extruidas. Los polvos sin consolidar no serán recocidos.

### 5.2.7 Análisis Químicos de las Muestras

Todas las muestras de polvos, tanto en su forma original como consolidadas, serán sometidas al siguiente análisis químicos:

1. Microscopía de transmisión, para obtener micrografías.
2. Difracción de Rayos X(DRX), para analizar las fases presentes en las muestras y determinar cualitativamente evolución del tamaño de grano y la inserción de partículas en solución sólida dentro de la matriz de Cu.
3. Espectrografía Infraroja, para determinar el contenido de O, N y C (realizado por la empresa MOLYMET).
4. Plasma por acoplamiento inductivo y espectrometría de emisiones ópticas, para determina el contenido de elementos pesados, Fe, Ti, Al, y Cu (realizado en el laboratorio de Geoquímica del departamento de Geología).
5. Espectrografía de Energía de Dispersión (EDS), realizada en el TEM, que permite analizar la composición química de pequeñas partículas.
6. Difracción de Electrones (ED), realizada en el TEM, para identificar fases en una pequeña área de la muestra y poder identificar mejor pequeñas partículas nanométricas.

Las muestras se fabricarán para realizar análisis químicos en los siguientes estados:

- Polvos después de la molienda.
- Aleación consolidada después de la extrusión en caliente a 750°C (sólo análisis 1, 2, 5 y 6).

### 5.2.8 Ensayo de Microdureza

Se utilizará un equipo de microdureza Vickers, marca Struers modelo Duramin, en el laboratorio del anexo IDIEM para determinar la dureza de todas las muestras consolidadas. Se realizarán 5 ensayos en cada muestra y se tomará el promedio. La carga a utilizar será de 200[g] por 10[s] en cada indentación.

### 5.2.9 Fabricación Muestras para TEM

El microscopio de transmisión de alta resolución (HR-TEM) requiere de muestras de espesor muy delgado, del orden de los  $[\mu\text{m}]$ . La muestra consiste en un disco de 3[mm] de diámetro con un pequeño horificio en el centro y con la geometría que se muestra en la figura 5.6.



Figura 5.6: Corte transversal de una muestra (disco) para el HR-TEM. Las dimensiones son: Diámetro=3[mm], Espesor en el borde=80-120 $[\mu\text{m}]$  y espesor al borde de la perforación central=0.2-0.4 $[\mu\text{m}]$ .

La idea de esta geometría es que en la vecindad de la perforación el espesor de la muestra sea del orden de 400[nm] o menos, para que los electrones emitidos por el TEM puedan atravesarla, y al mismo tiempo mantener un borde lo suficientemente grueso para poder manipular la muestra con pinzas sin riesgo a romperla. La preparación de éstas muestras es distinta para muestras de polvos o sólidas, como se explica a continuación.

### Muestras de polvos

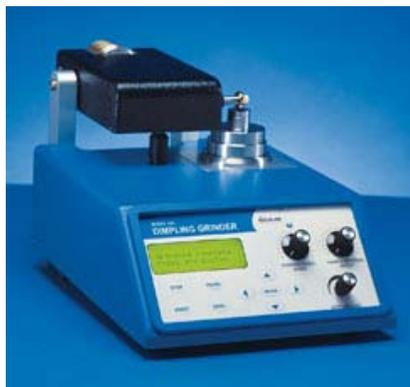


Figura 5.7: El *dimpling grinder* utilizado en el laboratorio. La marca es Fischione Instruments, modelo 200.

Estas muestras son mezcladas con una resina especial, la cuál una vez endurecida permite el paso de la luz y deja a las partículas de polvo en suspensión. Un endurecedor debe añadirse a la resina previamente, en una proporción resina/endurecedor de 10:1 en volumen. La resina

líquida se mezcla con los polvos con la ayuda de un mondadienes hasta obtener una consistencia similar a la de un barro, minimizando el contenido de resina para maximizar la probabilidad de que en el centro de la muestra se encuentren suficientes partículas de polvo para ser observadas. La mezcla es luego esparcida a lo largo de un portamuestras de vidrio cubierto en papel de aluminio previamente alisado, procurando que quede una capa lo más delgada posible. Éste se coloca luego en un plato caliente a no más de 200[°C], sobre un disco de teflón para proteger el vidrio del calor extremo hasta que la resina endurezca.

Una vez hecho esto, se cortan discos a partir de la placa con un punzón especial que deja discos de 3[mm] de diámetro. Estos discos son rebajados aún más en su espesor mediante lijado al agua (lija de número 500) con la ayuda de la herramienta de acero inoxidable con el vástago de tornillo, y revisando el espesor con un micrómetro cada 20-30 pasadas de lija hasta obtener un espesor de 80-120[ $\mu\text{m}$ ]. Durante este proceso de pulido también es removida la capa de papel de aluminio que se adhirió a la resina.

Para obtener el “cráter” que se ve en la figura 5.6 se utiliza un aparato conocido como *dimpleing grinder*(ver fig. 5.7). Este consiste en un portamuestras giratorio, y una rueda superior que gira en un eje paralelo al diámetro de la muestra, que cumple la función de remover el material de la muestra muy lentamente y con alta precisión, lo que permite obtener muestras ultra-delgadas (10[ $\mu\text{m}$ ]) en la parte más baja. Es importante notar que la rueda superior no es abrasiva de por sí (es sólo un disco de acero inoxidable), sino que sirva para transportar la pasta de partículas de diamante de 1 a 6[ $\mu\text{m}$ ] disuelta en agua destilada que producen el desgaste. Después de este proceso, la muestra aún no tiene la perforación final, si no que queda como se muestra en la figura 5.8.

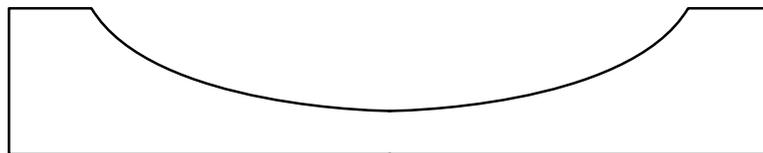


Figura 5.8: Diagrama de un corte transversal de una muestra (disco) para el HR-TEM después del proceso de dimpleado. El espesor en la parte más delgada debe ser del orden de los 10[ $\mu\text{m}$ ] y los bordes del orden de los 80-120[ $\mu\text{m}$ ]. Las dimensiones no están a escala en la figura.

Una vez que se ha realizado este proceso se realiza la perforación final. Ésta se realiza mediante un proceso conocido como *ion-milling*, en el cual un haz de iones de Ar ataca la muestra en el centro y la desgasta lentamente hasta producir la perforación. Para estas muestras, ambos cañones del *ion mill* fueron utilizados a [3kV] y 3[mA], a un ángulo de 8 grados.

### Muestras sólidas

Las barras extruídas de 7[mm] de diámetro se cilindran en un torno, para retirar la capa exterior de grafito y de la cañería de cobre en la que los polvos estaban contenidos. Se deja de aprox. 5[mm] de diámetro. Luego se cortan discos de entre 0.3 y 0.5[mm] de espesor mediante una sierra lenta con un disco diamantado en el anexo IDIEM. De éstos se obtienen discos del diámetro final (3[mm]) mediante un cortador de discos ultrasónico (ver fig. 5.9). Este disco es



Figura 5.9: Cortador de discos ultrasónico utilizado en el laboratorio. Marca Fischione Instruments, modelo 170.

luego rebajado de igual manera que los discos de resina, mediante lija al agua, dimpling e ion milling. La única diferencia es que en el último proceso los parámetros han sido cambiados a 4[kV] y 3.5[mA], a 15° por 1[h], y luego a 3.5[kV] y 3.5[mA] a 12° hasta obtener la perforación final (siempre procurando no utilizar el equipo por más de 8 horas seguidas).

#### 5.2.10 Nomenclatura de las Muestras

La nomenclatura de la muestras a utilizar será B para binarias y T para ternarias, seguido por el número de horas que fueron molidas. Entonces la nomenclatura queda así:

Tabla 5.4: Nomenclatura de muestras.

Aleación	Nomenclatura
Cu-Al 10 horas	B10
Cu-Al 20 horas	B20
Cu-Al 30 horas	B30
Cu-Al-Ti 10 horas	T10
Cu-Al-Ti 20 horas	T20
Cu-Al-Ti 30 horas	T30

## Capítulo 6

### Resultados y Discusión

#### 6.1 Composición Química

Los resultados de los análisis químicos para todas las aleaciones se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1: Resultados de composición química de las distintas aleaciones (% en peso).

Aleación	Al %	Fe %	Ti %	C %	N %	O %
B10	0.94 %	0.06 %	x	0.12 %	x	1.00 %
B20	0.97 %	0.06 %	x	0.19 %	x	1.65 %
B30	1.05 %	0.39 %	x	0.23 %	x	2.25 %
B30 v2	0.88 %	0.13 %	x	0.32 %	0.01 %	0.79 %
T10	0.46 %	0.07 %	0.45 %	0.33 %	0.01 %	0.97 %
T20	0.59 %	0.05 %	1.00 %	0.37 %	0.50 %	0.45 %
T30	0.48 %	0.09 %	0.95 %	0.29 %	0.01 %	1.10 %

La composición química relativa de las aleaciones, en relación a la composición nominal que se quería alcanzar (ver tablas 5.2 y 5.3) se muestra a continuación en la tabla 6.2.

Tabla 6.2: Composición relativa de las aleaciones estudiadas.

Aleación	Al %	Ti %	C %	O %
B10	79.0 %	x	x	95.1 %
B20	81.5 %	x	x	157.1 %
B30	88.2 %	x	x	214.2 %
B30 v2	73.9 %	x	x	75.1 %
T10	78.0 %	39.8 %	117.1 %	183.6 %
T20	100.0 %	88.5 %	133.2 %	84.3 %
T30	81.4 %	84.1 %	103.6 %	207.5 %

En estas tablas se hace referencia a una aleación *B30 v2*, que corresponde a un segundo intento de fabricar dicha aleación con un procedimiento modificado. Esto se hizo con el fin de disminuir la presencia de O, que resultó ser excesiva en el primer intento (un 214.2 % respecto a

la composición nominal esperada). El procedimiento utilizado fue el mismo que para las aleaciones ternarias, en donde primero se molían los polvos de Cu y Al por 1 hora en metanol para producir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para luego agregar los polvos de Ti y moler por las 30 horas correspondientes, sólo que en este caso, la segunda fase no se le agregaba Ti (sólo el 5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esta aleación resultó tener un porcentaje de O y Al demasiado bajo (un 75.1 % y un 74 % relativo a la composición nominal respectivamente, peor que la aleación molida por sólo 10 horas). Por esto, y por su malos resultados en los ensayos de microdureza (ver sección 6.4), no se le hicieron análisis más en profundidad, como HR-TEM y DRX.

Las aleaciones binarias mostraron un buen nivel de inserción de Al, siempre aumentando a medida que se aumenta el tiempo de molienda, llegando hasta un 88 % de la composición nominal. Sin embargo, se ve que mostraron una excesiva adición de O.

Los resultados de las aleaciones ternarias nuevamente muestran la discrepancia respecto a sus métodos de fabricación. La aleación T20 fue la que obtuvo una composición más cercana a la nominal, en donde presentó una leve deficiencia de Ti y O, junto con un leve exceso de C. Las aleaciones T10 y T30 presentaron un exceso de O significativo. Aparte de esto, la aleación T10 presenta una grave deficiencia de Ti.

También, dado que estas dos aleaciones se molieron con muy poco líquido de molienda (llegando a estar mucho tiempo sin líquido, debido a su rápida evaporación), reaccionaron en gran medida con los gases presentes en el ambiente del vaso, O y N. Esto se ve en la alta presencia de O en ambas aleaciones.

## 6.2 Difracción de Rayos-X

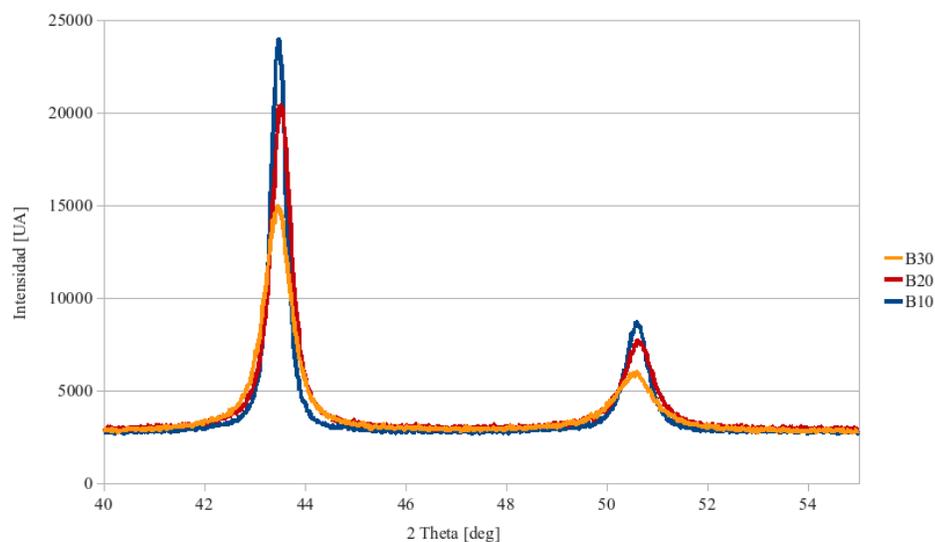


Figura 6.1: Resultados de DRX para la aleación Cu-Al. De izquierda a derecha, los *peaks* que se aprecian corresponden a los planos [111] y [200] del Cu FCC. Se muestra un rango reducido del ángulo  $2\theta$  para poder comparar mejor las 3 curvas.

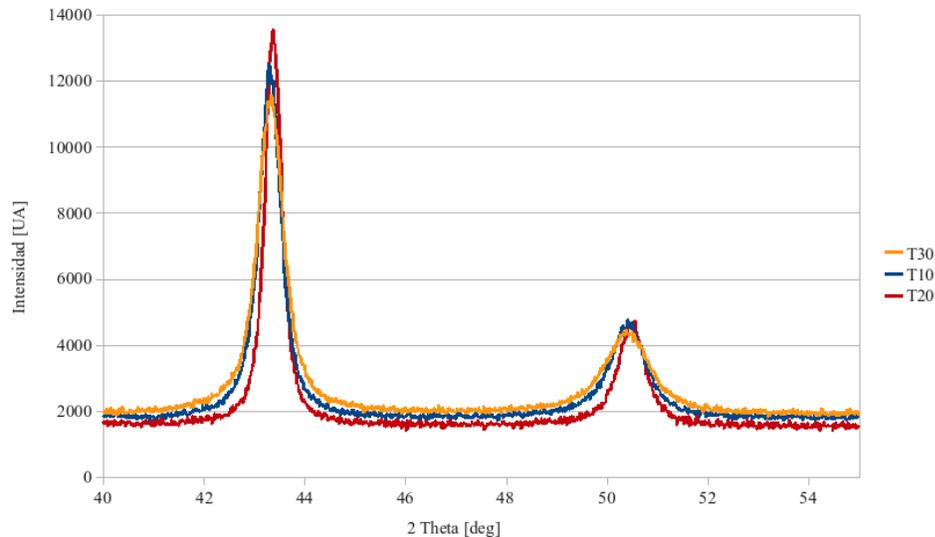


Figura 6.2: Resultados de DRX para la aleación Cu-Al-Ti. De izquierda a derecha, los *peaks* que se aprecian corresponden a los planos [111] y [200] del Cu FCC. Se muestra un rango reducido del ángulo  $2\theta$  para poder comparar mejor las 3 curvas.

Los resultados de difracción para las muestras de polvos molidos se muestran en las figuras 6.1 y 6.2.

Para la aleación binaria se ve claramente la evolución a medida de que aumenta el tiempo de molienda, reflejado tanto una disminución de la intensidad de la señal, como en el ensanchamiento de los *peaks*. Estos resultados estaban dentro de lo esperado, ya que ambos son indicadores de una disminución en el tamaño de cristalita.

Sin embargo, en estos resultados no son apreciables la presencia de ningún otro compuesto (otros *peaks*), como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  o TiC, debido a su baja fracción en volumen (más baja de lo que puede detectar la sensibilidad del equipo) o porque simplemente no se formaron.

Los resultados de la aleación ternaria dan cuenta de un problema que surgió durante su fabricación. Se nota que no se sigue la misma tendencia que en las aleaciones binarias (indicios de refinamiento del tamaño de cristalita a medida de que aumenta el tiempo de molienda), ya que la molienda de 20 horas presenta una intensidad más alta y *peaks* más angostos que las muestras de 10 y 30 horas. Esto se debe a que por problemas logísticos, la molienda de 20 horas se realizó a finales de invierno, mientras que las otras dos se hicieron a principios de verano, generando una diferencia de temperatura lo suficientemente grande en las condiciones de fabricación para afectar el proceso. Específicamente, el líquido de molienda (hexano) se evaporó mucho más rápido durante el período de verano, por lo que al finalizar las moliendas los polvos se encontraban absolutamente secos, a pesar de que se rellenó el vaso en más de una ocasión durante el proceso. La molienda de 20 horas no presentó este problema.

En ningún resultado de difracción se encontró un desplazamiento de los *peaks* suficiente-

mente grande para ser considerado como una distorsión en la red cristalina por la inserción de átomos en solución sólida. Hubo un corrimiento apreciado, en donde todos los *peaks* aparecían desfasados hacia la derecha en valores de hasta 2 grados, pero se debió a que los polvos al ser tan finos se iban “inflando” por aire que se metía entremedio de ellos, por lo que su nivel en el portamuestras iba subiendo en el tiempo. Dado que la máquina de DRX está calibrada para una difracción en un plano específico, este comportamiento creó tal desfase en los datos. Una vez que el primer *peak* se ajustaba al valor del Cu, todos los demás también calzaban con respecto a él, por lo que se descartó que el desfase correspondiera a algún otro fenómeno en la muestra.

Debido a que la información de los corrimientos de los *peaks* está alterada por lo recién explicado, no es posible utilizarla para analizar alguna distorsión en el parámetro de red. Sin embargo, esta información si puede ser rescatada con mayor precisión mediante las metodologías detalladas en las secciones siguientes.

### 6.2.1 Aleaciones Binarias

Los resultados del análisis mediante la metodología de Williamson-Hall(WH) para las aleaciones binarias se muestra en las figuras 6.3 y 6.4, mientras que el de la metodología de Klug-Alexander(KA) se muestra en las figuras 6.5 y 6.6.

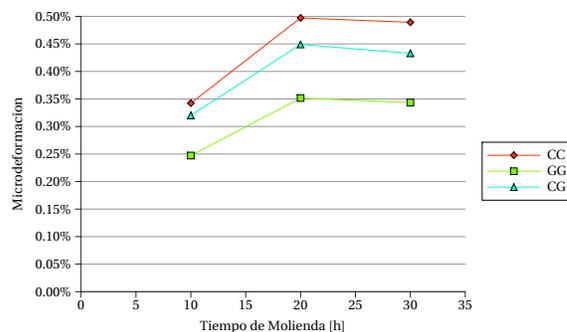
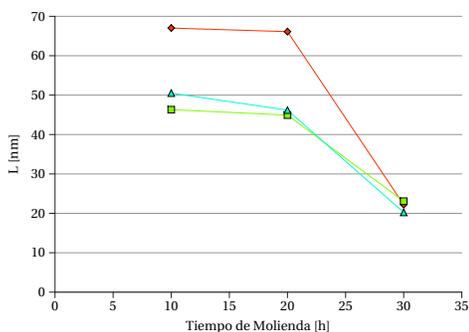


Figura 6.3: Tamaño de Cristalita según la metodología de Williamson-Hall.

Figura 6.4: Microdeformación según la metodología de Williamson-Hall.

Tabla 6.3: Resultados de los coeficientes  $R^2$  para las regresiones lineales utilizadas en las metodologías de WH y KA.

Aleación	Williamson-Hall			Klug-Alexander		
	CC	GG	CG	CC	GG	CG
B10	77.90 %	73.98 %	75.88 %	52.65 %	68.10 %	68.10 %
B20	84.49 %	81.78 %	82.73 %	43.14 %	60.73 %	60.73 %
B30	86.95 %	86.18 %	86.46 %	74.34 %	83.50 %	83.50 %
	Promedio: 82.99 %			Promedio: 69.68 %		

Como se aprecia, la corrección del error del ancho medido,  $B_{exp}$ , mediante cualquiera de las 3 combinaciones de distribuciones de probabilidad (CC, GG y CG) dan resultados bastante similares para ambas metodologías. Los valores del coeficiente de correlación  $R^2$  de las regresio-

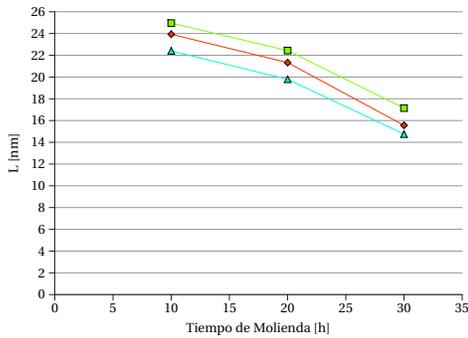


Figura 6.5: Tamaño de Cristalita según la metodología de Klug-Alexander.

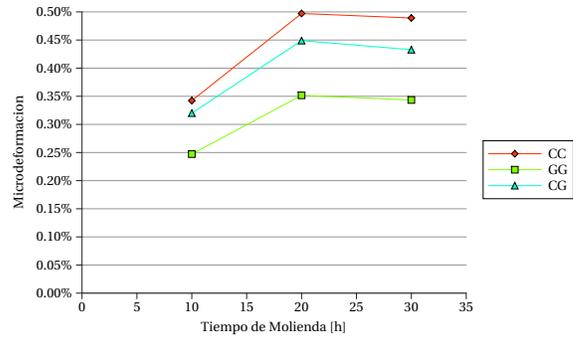


Figura 6.6: Microdeformación según la metodología de Klug-Alexander.

nes lineales se muestran en la tabla 6.3. Se puede apreciar que todos los resultados presentaron un índice de correlación razonable, en promedio superando el 69 %. Para poder comparar más fácilmente los resultados de ambas metodologías, en las figuras 6.7 y 6.8 se muestra el promedio de las 3 líneas de cada uno de los gráficos anteriores.

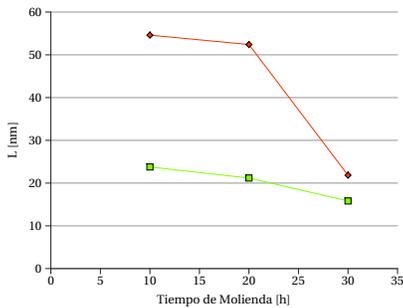


Figura 6.7: Comparación de las predicciones promedio de Tamaño de Cristalita mediante los dos métodos de análisis utilizados.

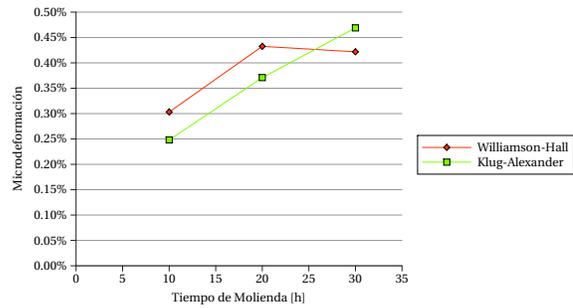


Figura 6.8: Comparación de las predicciones promedio de Microdeformación mediante los dos métodos de análisis utilizados.

Como se estimaba, los resultados indican que hay una disminución en el tamaño de cristalita a medida de que aumenta el tiempo de molienda de los polvos, debido al gran aumento en la densidad de dislocaciones por la acción de la deformación plástica en el proceso, creando nuevos bordes y sub-bordes de grano. También, la estimación de la distorsión del parámetro de red es congruente con la introducción de átomos en solución sólida, de manera intersticial o creación de vacancias a medida que aumenta el tiempo de molienda, ya que se puede apreciar un aumento en este parámetro. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Rajkovic et al. [20], en también se estudio la influencia del tiempo de molienda en aleaciones Cu-Al sobre su tamaño de cristalita y microdeformación.

## 6.2.2 Aleaciones Ternarias

Los resultados del análisis mediante la metodología de Williamson-Hall(WH) para las aleaciones binarias se muestra en las figuras 6.9 y 6.10, mientras que el de la metodología de Klug-Alexander(KA) se muestra en las figuras 6.11 y 6.12.

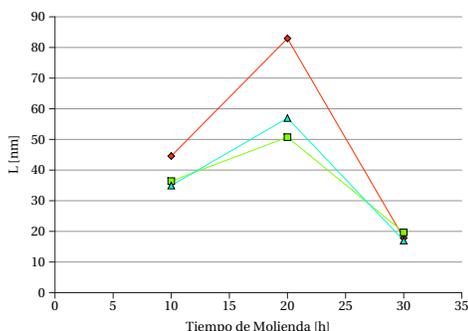


Figura 6.9: Tamaño de Cristalita según la metodología de Williamson-Hall.

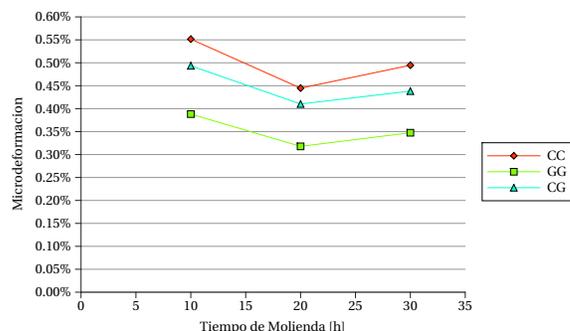


Figura 6.10: Microdeformación según la metodología de Williamson-Hall.

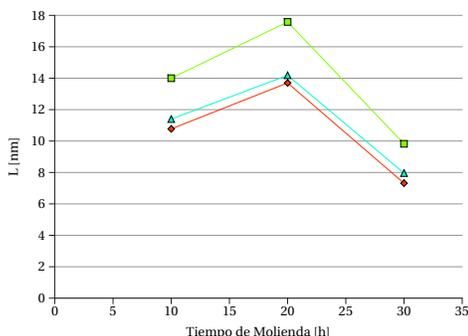


Figura 6.11: Tamaño de Cristalita según la metodología de Klug-Alexander.

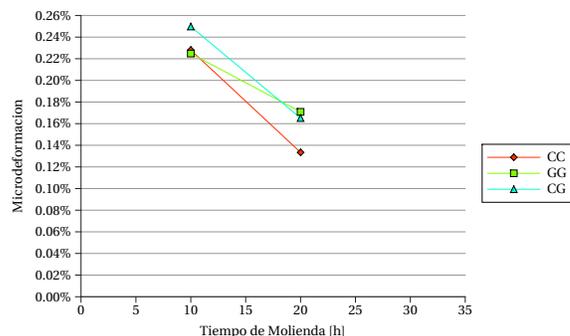


Figura 6.12: Microdeformación según la metodología de Klug-Alexander.

Tabla 6.4: Resultados de los coeficientes  $R^2$  para las regresiones lineales utilizadas en las metodologías de WH y KA.

Aleación	Williamson-Hall			Klug-Alexander		
	CC	GG	CG	CC	GG	CG
T10	65.85 %	63.88 %	64.41 %	59.61 %	63.12 %	61.54 %
T20	66.69 %	64.61 %	65.21 %	58.79 %	61.32 %	59.82 %
T30	43.47 %	42.74 %	42.97 %	72.11 %	72.78 %	72.40 %
	Promedio: 57.76 %			Promedio: 64.61 %		

Al igual que en el caso de las aleaciones binarias, la corrección del error del ancho medido,  $B_{exp}$ , mediante cualquiera de las 3 combinaciones de distribuciones de probabilidad (CC, GG y CG) dan resultados bastante similares para ambas metodologías. Los valores del coeficiente de

correlación  $R^2$  de las regresiones lineales se muestran en la tabla 6.4. En este caso los resultados presentaron un índice de correlación más bajo que para las aleaciones binarias, en promedio superando sólo el 57 %. El promedio de las 3 líneas de cada uno de los gráficos anteriores se muestra en las figuras 6.13 y 6.14.

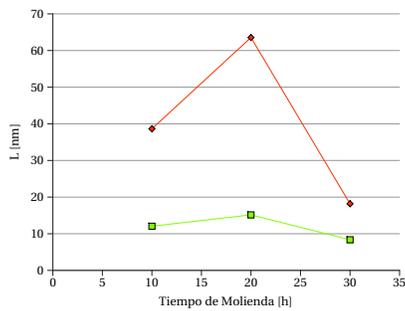


Figura 6.13: Comparación de las predicciones promedio de Tamaño de Cristalita mediante los dos métodos de análisis utilizados.

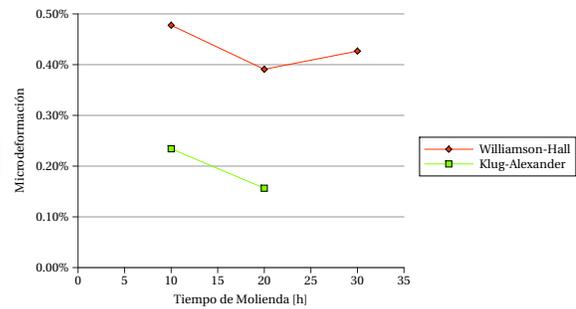


Figura 6.14: Comparación de las predicciones promedio de Microdeformación mediante los dos métodos de análisis utilizados.

El análisis por el segundo método no produjo resultados válidos para la microdeformación para la aleación T30, que no está presente en el gráfico 6.12.

Estos resultados confirman la deficiencia en el método de fabricación debido a la poca presencia de líquido de molienda en las aleaciones T10 y T30 en comparación a la aleación T20. La mayor presencia de este medio permitió que los polvos de T20 "nadaran" más en el líquido, cuyo nivel era superior al de las bolas, lo que conllevó a que no se moliera tan bien como los otros, disminuyendo el aporte a su densidad de dislocaciones por la deformación plástica que debía producir la molienda. Esto resultó en un tamaño de cristalita de mayor que T10 y T30.

En las 3 aleaciones se observó que se obtuvo un tamaño de cristalita nanométrico, y los niveles de microdeformación son comparables con los de las aleaciones binarias.

### 6.3 Microscopía de Transmisión(TEM)

#### 6.3.1 Difracción de Electrones (DE)

Los patrones de difracción de un material monocristalino se presentan en forma de puntos con una distancia fija respecto al centro (que indica la distancia interplanar del plano refractante), y en el caso de un material policristalino como un anillo continuo con el radio correspondiente. En la figura 6.15 se aprecia el patrón de difracción típico que se obtuvo en todas las observaciones de zonas policristalinas, mientras que la fig. 6.16 se muestra un patrón monocristalino. Cabe notar que no todas las muestras presentaron todos los anillos que se muestran en la figura 6.15.

Todas las muestras mostraron anillos muy intensos y continuos de Cu y de  $Al_2O_3-\alpha$ , como los que se aprecian en la figura 6.17. Se percibieron difracciones bastante más débiles de fases

secundarias en forma de puntos, que variaban de acuerdo a cada muestra, como se muestran en la figura 6.18. Los niveles de intensidad de éstos últimos se evaluaron de 0 a 3 (siendo 3 el máximo) y el resumen de los resultados se muestra en las tablas 6.5 y 6.6. Es importante hacer énfasis que todos los compuestos secundarios encontrados en estas tablas mostraron patrones de difracción muchísimo más débiles que los anillos de Cu y de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , por lo que su fracción en volumen es considerablemente más baja que estas fases.

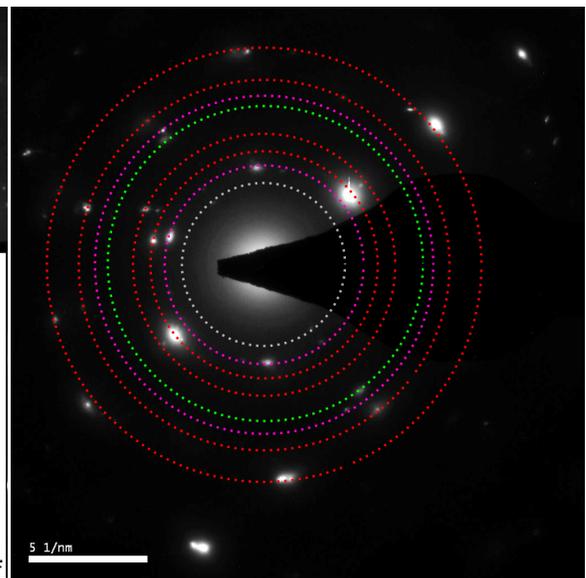
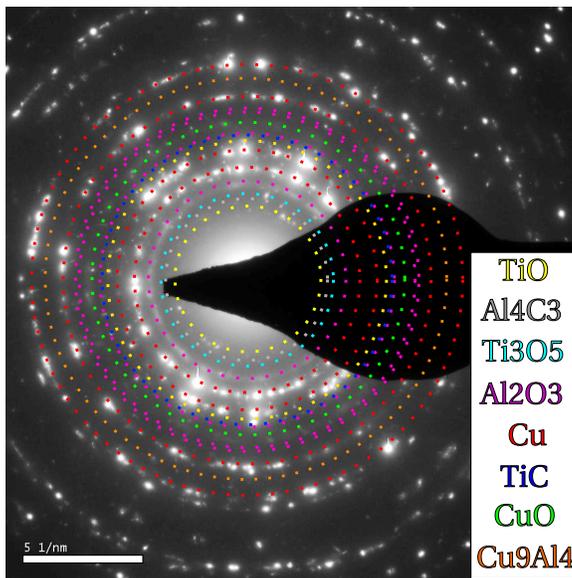


Figura 6.15: Patrón de difracción típico encontrado en las observaciones en las observaciones de TEM en una zona policristalina, junto con los identificadores de los anillos correspondientes a las fases comúnmente encontradas. Se muestran todos los anillos que fueron encontrados en las observaciones de todas las muestras (no están todos presentes en la foto que representa a este patrón en particular).

Figura 6.16: Patrón de DE de una zona nanométrica que consiste en Cu y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  monocristalinos, correspondiente a una interfaz de ambas partículas en la muestra B30 extruída que posteriormente fue analizada a alta resolución.

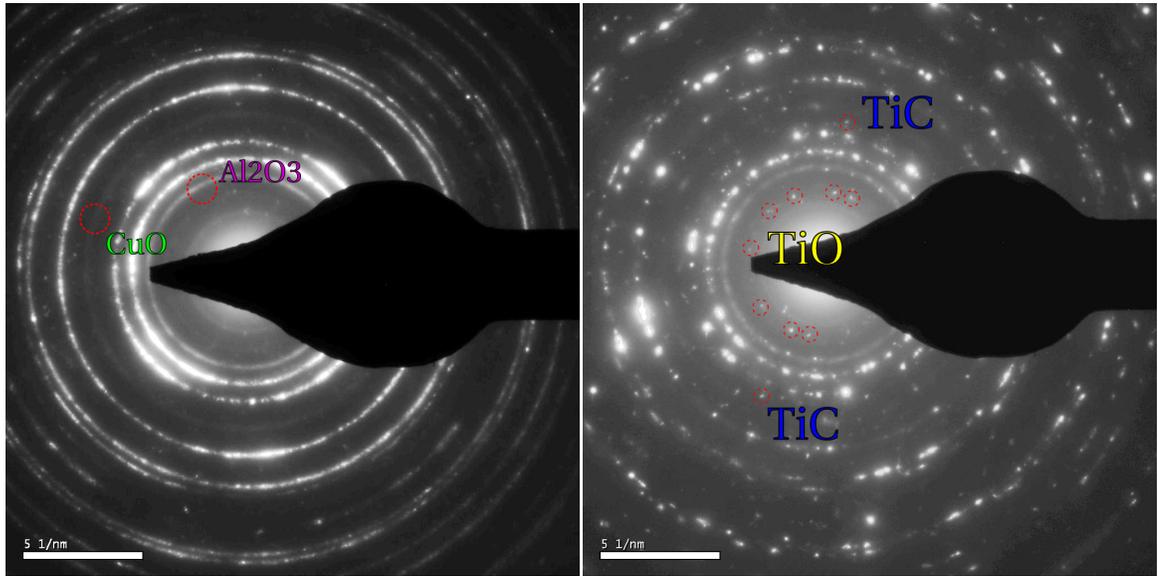


Figura 6.17: Anillos continuos en el patrón de difracción de la muestra T30, correspondientes a las fases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  y  $\text{CuO}$ . Figura 6.18: Patrones de difracción en forma de puntos de la muestra T30 extruída, correspondientes a las fases  $\text{TiO}$  y  $\text{TiC}$ .

Tabla 6.5: Patrones de DE de fases secundarias detectados en las aleaciones binarias analizadas. Las intensidades se evaluaron de 0 (inexistentes) a 3 (máxima).

Muestra	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	$\text{Al}_4\text{C}_3$	$\text{AlCu}_4$	$\text{AlO}$	$\text{CuAlO}_2$	$\text{Cu}_3\text{Al}_2$
B20	1	0	2	0	0	0
B30	2	2	0	0	0	3
B30-ext	1	2	0	1	2	0

Tabla 6.6: Patrones de DE de fases secundarias detectados en las aleaciones ternarias analizadas. Las intensidades se evaluaron de 0 (inexistentes) a 3 (máxima).

Muestra	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	$\text{Ti}_x\text{O}_y$	$\text{TiC}$	$\text{Al}_2\text{TiO}_5$	$\text{Al}_x\text{Ti}_y$	$\text{Cu}_x\text{Ti}_y$
T30	1	2	0	0	0	0
T20-ext	0	1	1	1	0	0
T30-ext	1	3	2	0	1	1

El hecho de que tanto los patrones de difracción de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  y  $\text{CuO}$  se presentaran en todas las muestras como anillos continuos hace suponer que ambas fases estaban presentes en la matriz de  $\text{Cu}$  en forma de partículas muy finas y distribuidas uniformemente. El que la intensidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  fue siempre mucho más fuerte que la del  $\text{CuO}$  da evidencia de que la primera posee una fracción volumétrica mayor dentro de todas las muestras. En observaciones de micrografías, ambas fases se observaron como partículas de entre 1-30[nm] (ver 6.3.4 para más detalles). En ningún caso se encontró la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  por este método.

Las aleaciones binarias en polvo mostraron un aumento de intensidad en su anillo de Cu al pasar de 20 a 30 horas de molienda, lo que se explica por el exceso de O encontrado en los análisis de composición química. Este O fue proporcionado tanto por el metanol utilizado en la molienda como por el aire ambiente durante el proceso de fabricación.

Todas las aleaciones en polvo, ya desde las 20 horas de molienda, mostraron la formación del intermetálico  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , compuesto que se ha obtenido antes en procesos de molienda reactiva de los mismos elementos [13], [22], [23]. Este compuesto sin embargo no parece ser lo suficientemente estable a altas temperaturas, ya que luego del proceso de extrusión se aprecia una leve disminución la intensidad de sus patrones de DE. Ying et. al[23] utilizaron este compuesto en forma de polvos para hacerlo reaccionar con polvos de CuO mediante molienda reactiva, resultando en una eventual descomposición de estos compuestos en Cu y  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ , que es probablemente lo que sucedió en los casos acá estudiados, ya que por lo menos la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$  no parece haber disminuido después del proceso de extrusión, pero si hubo una leve disminución de la intensidad del anillo de CuO.

Las aleaciones ternarias extruídas muestran nuevamente una diferencia en su composición debido a los problemas relativos a su fabricación. Se ve que la aleación T30 posee una presencia mucho más marcada de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  que la aleación T20 debido al exceso de O en su composición química. Ambas aleaciones mostraron indicios de TiC en fracciones de volumen similarmente bajas, siempre menores o iguales que la presencia de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ . Esto comprueba que la falla del control de la presencia de O en la muestra hizo que no se lograran crear las deseadas partículas dispersoides de TiC. La alta presencia de partículas de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  se puede apreciar en la figura 6.55.

En la muestra T20 también se encontraron patrones de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , fase que luego fue encontrada en forma de partículas nanométricas por un mapeo de elementos por EDS.

### **6.3.2 Estructura de Grano Aleaciones en Polvo**

Como se esperaba, todas las aleaciones después de molerse presentaban una estructura de grano nanocristalina. Se observan bordes de grano poco definidos (sin líneas rectas visibles) en ninguna de las muestras, como se aprecia en las siguientes fotografías. Todas las muestras en polvo presentaron la presencia de nanomaclas.

#### **Aleación B20**

Se observó una estructura de grano muy fina, con tamaño de cristalita promedio de 60[nm]. Se observaron granos predominantemente equiaxiales, aunque se encontró un número significativo de granos longitudinales (ver fig. 6.20) con muchos sub-bordes de grano. La figura 6.21 muestra en detalle el tamaño de cristalita observado y su estructura equiaxial.

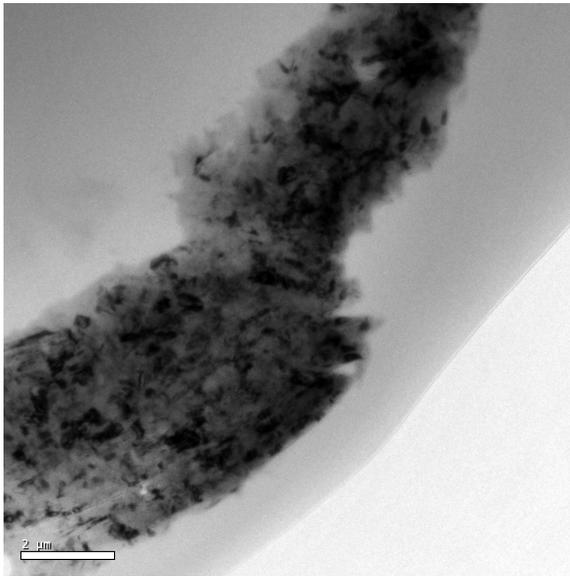


Figura 6.19: Zoom de la partícula de polvos observada a 15000x, campo claro. Muestra B20 en polvo.

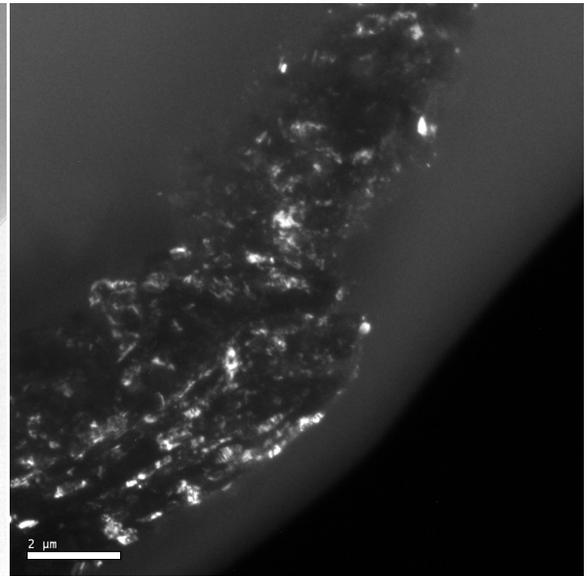


Figura 6.20: Imagen campo oscuro de la fig. 6.19. Se puede apreciar mejor en esta imagen la presencia de muchos granos elongados en la esquina inferior izquierda. Algunos son de hasta  $2[\mu\text{m}]$  de largo por  $100[\text{nm}]$  de espesor. Los granos equiespaciados más brillantes en la parte superior son del orden de los  $100[\text{nm}]$ .

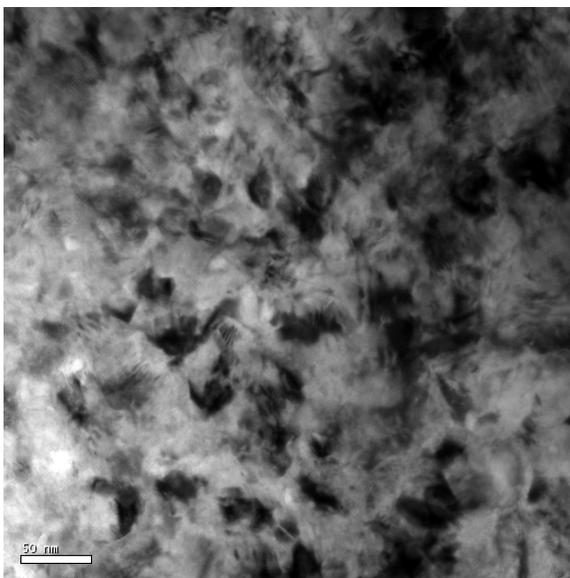


Figura 6.21: Zoom de la imagen 6.21 a 43000x, mostrando en detalle la estructura de granos más equiaxiales, Bright Field.

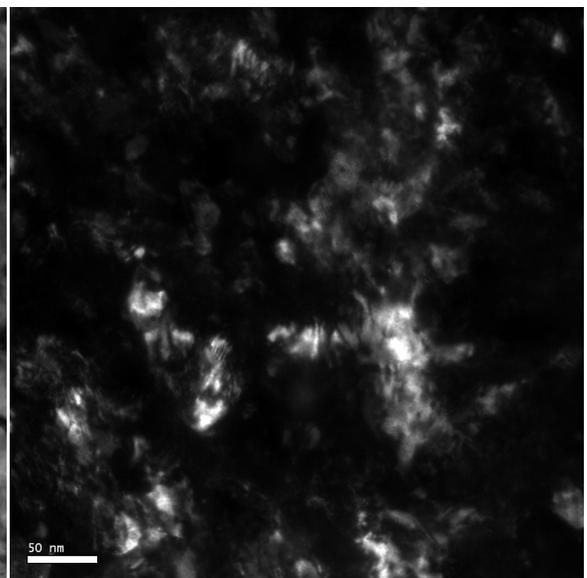


Figura 6.22: Imagen campo oscuro de la fig. 6.21. Se puede apreciar mejor el tamaño promedio de los granos, que va desde los  $40$  a  $80[\text{nm}]$ .

### Aleación B30

Comparada con la aleación B20, ésta obtuvo un tamaño de cristalita observado menor (del orden de los 15-20[nm] en promedio), que se debe al mayor tiempo de molienda que creó más dislocaciones en la microestructura cristalina. Esto coincide con los resultados obtenidos por DRX. También se apreció una estructura de grano bastante más equiaxial que B20, ya que no se encontraron casos muy marcados de granos longitudinales. En la figura 6.26 aunque se encontró un caso de un grano de 200[nm] de tamaño. El patrón de difracción (fig. 6.27) confirmó la estructura básicamente monocristalina de dicha zona, mostrando algunos sub-bordes de grano por la aparición de pequeños puntos satélites a los principales puntos de difracción del diagrama.

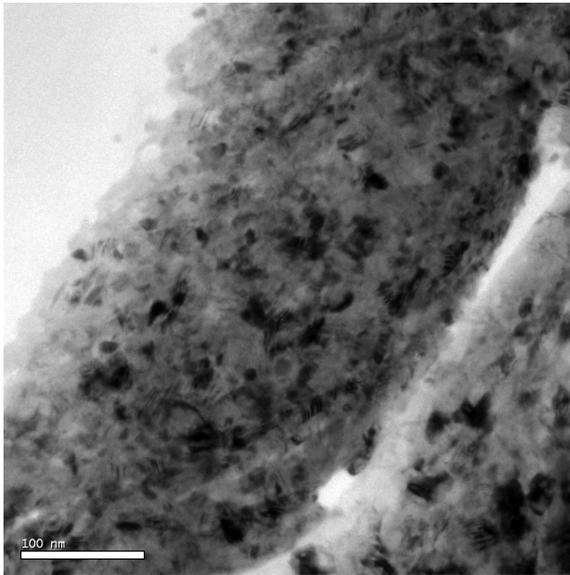


Figura 6.23: Aleación B30 en polvo a 38000x, campo claro. Se aprecia una estructura de grano equiaxial, con granos de tamaño promedio de 15[nm].

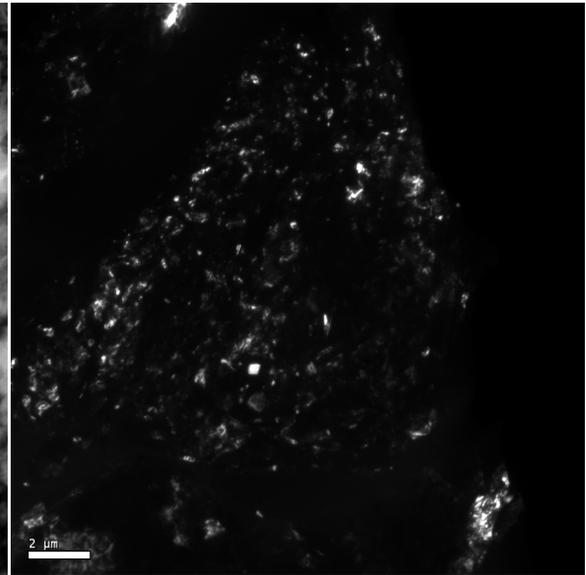


Figura 6.24: Aleación B30 en polvo a 9900x, campo oscuro. Estructura de Grano equiaxial.

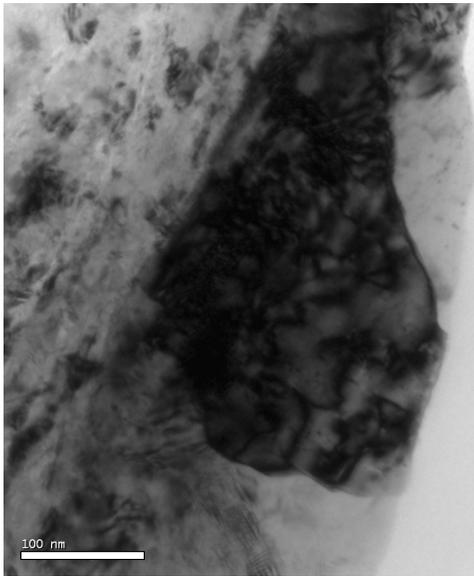


Figura 6.25: Aleación B30 en polvo a 29000x, campo claro. Se aprecia en negro un grano grande de aprox. 200x200[nm].

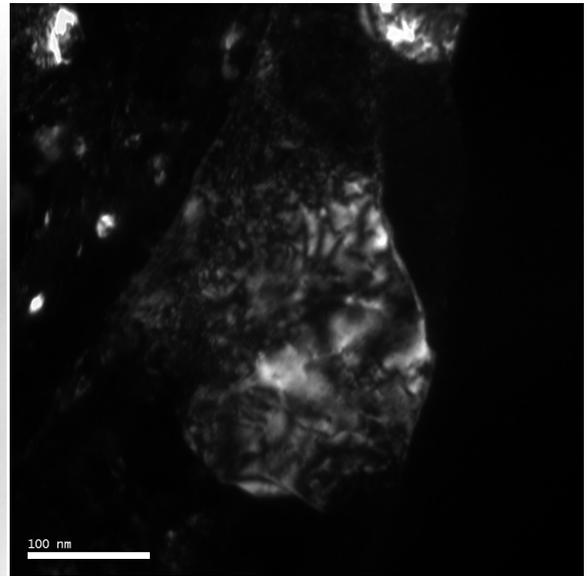


Figura 6.26: campo oscuro de la zona observada en 6.25. Se aprecia mejor la estructura dentro del grano grande con sub-bordes de grano al interior.

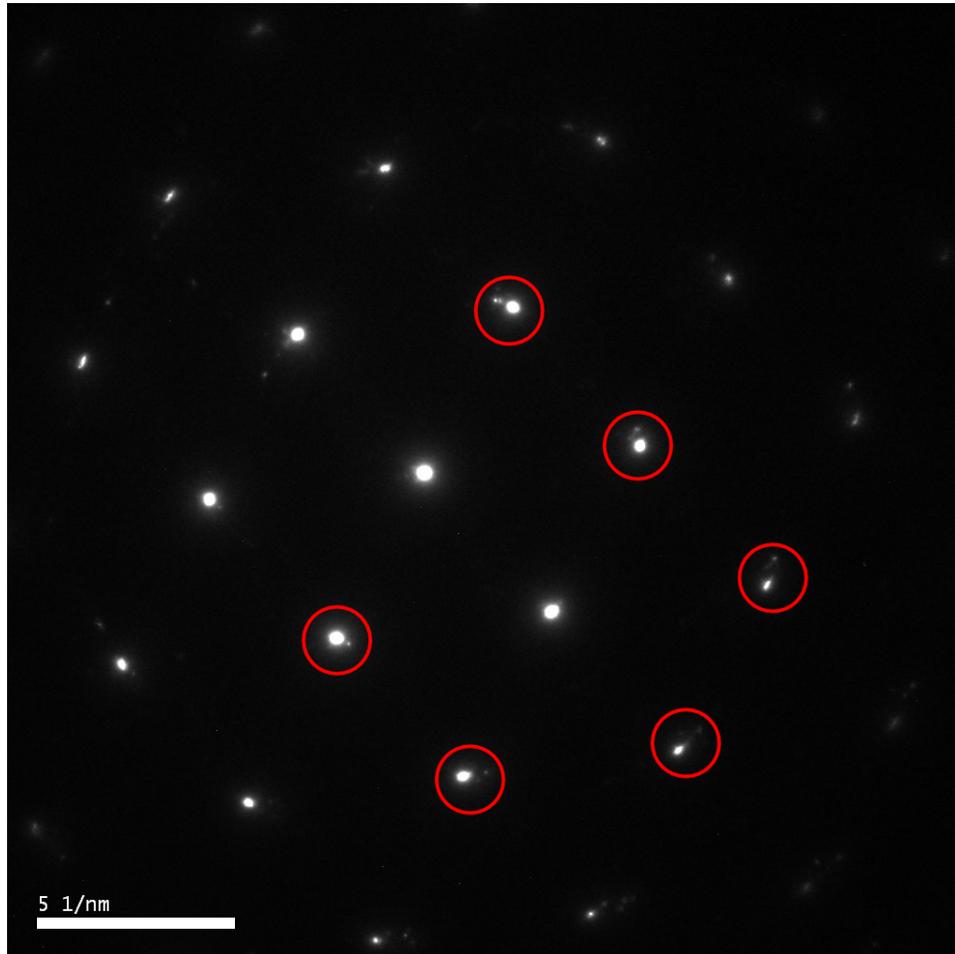


Figura 6.27: Patrón de difracción del grano mostrado en 6.25. En rojo se ven los pequeños puntos satélites que denotan los sub-bordes de grano.

### **Aleación T30**

En las figuras 6.28 y 6.29 se muestra la estructura de grano presente a gran escala (principalmente equiaxial). El detalle de ésta zona se ve en 6.30 en donde se aprecia un tamaño de cristalita del orden de los 20-30[nm]. La fig.6.31 muestra un detalle donde se aprecian cristalitas aún más pequeñas, del orden de los 10[nm].

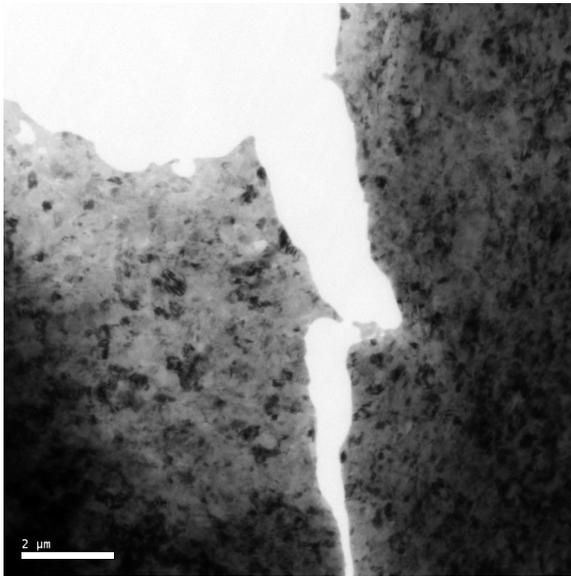


Figura 6.28: Campo claro a 15000x de la muestra T30. Se observa un tamaño de cristallita equiaxial y uniforme.

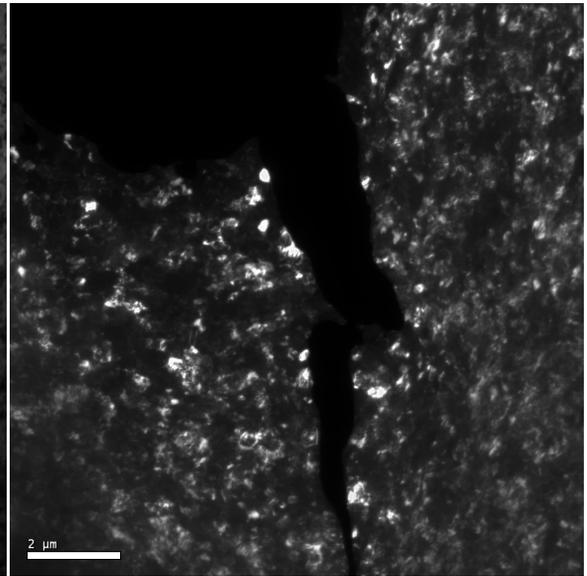


Figura 6.29: Campo oscuro de la imagen 6.28 a 15000x. Se puede apreciar que la estructura de grano es primordialmente equiaxial.

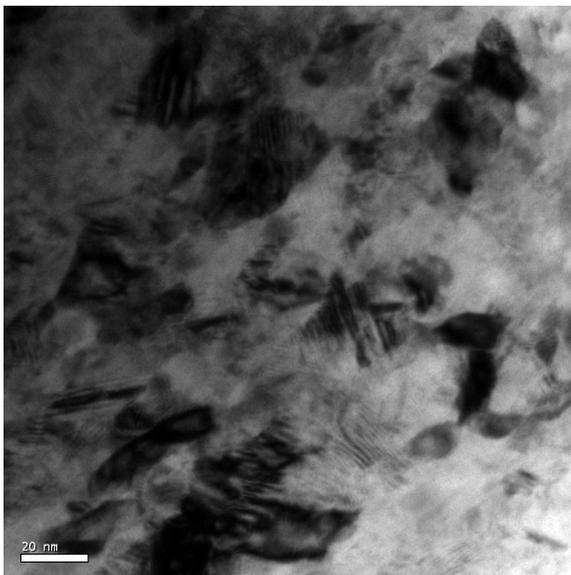


Figura 6.30: Muestra T30, zona 1 a 97000x. Se aprecian granos equiaxiales de 20-30[nm], junto con unos pocos granos elongados. Campo claro.

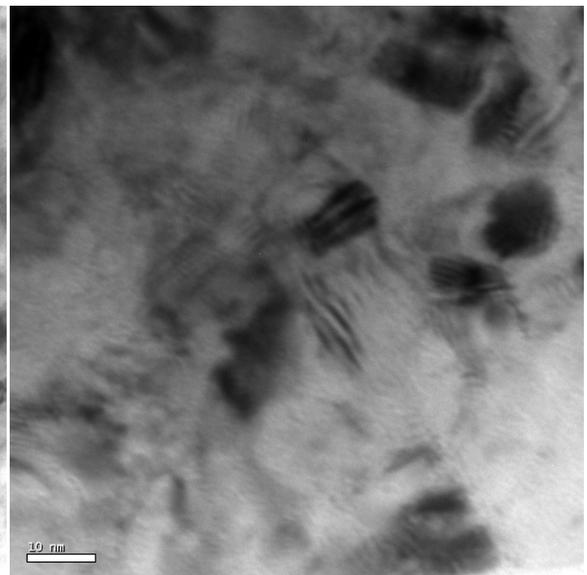


Figura 6.31: Zoom a 195000x de la imagen 6.30. Se aprecian granos más pequeños de 10[nm] aprox. Campo claro.

### 6.3.3 Estructura de Grano Aleaciones Extruídas

Todas las aleaciones extruídas mostraron una gran diferencia con respecto a los polvos recién molidos, y es que presentaban una clara presencia de granos mucho más grandes (entre 1 y 5[ $\mu\text{m}$ ]) y definidos (bordes muy rectos y más largos), siendo la más probable causa de esto la recrystalización ocurrida durante el calentamiento y extrusión a 750[ $^{\circ}\text{C}$ ]. La gran tasa de deformación direccional y altas temperaturas que sufre la muestra durante este proceso hace que los granos giren y se orienten preferentemente para minimizar su energía de interfaz, lo que crea esta estructura.

Sin embargo, al mirar con mayor aumento dentro de estos granos, la estructura aún presenta muchos sub-granos y maclas de tamaño nanométrico. Esto explica el buen comportamiento de dichas muestras en ensayos de dureza, ya que un tamaño de cristalita micrométrico hubiera resultado en una dureza mucho menor.

#### Aleación B30 Extruída

La figura 6.32 muestra la morfología general de la aleación, en donde se aprecian claramente los bordes de grano bien definidos que se explicaban antes, que son del orden de los 1 a 5[ $\mu\text{m}$ ]. Sin embargo, el color interior de estos granos (muchas manchas blancas y negras) muestra un gran número de subgranos en orientaciones distintas dentro del mismo grano, generando este contraste por difracción. Las partículas blancas grandes y brillantes probablemente son óxidos o partículas de C amorfo. En la figura 6.33 se hace un zoom a mayor aumento en donde se puede apreciar mejor la morfología de las cristalitas nanométricas presentes dentro de los granos más grandes. Se puede apreciar que tienen un tamaño de entre 100-150[nm], lo que igual denota un crecimiento considerable con respecto a las cristalitas vistas en los polvos antes de ser extruídos (15[nm]), debido al aumento del efecto de difusión por las altas temperaturas durante el proceso de extrusión.

La fig.6.34 muestra la imagen de campo oscuro de la imagen 6.32, el cuál fue ajustado para mostrar las partículas correspondientes al anillo de difracción de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , que en este caso también estaba muy próximo a patrones de difracción de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y  $\text{CuO}$ , por lo que también pueden haber sido captados en la imagen (ver el patrón de difracción en la imagen 6.34).

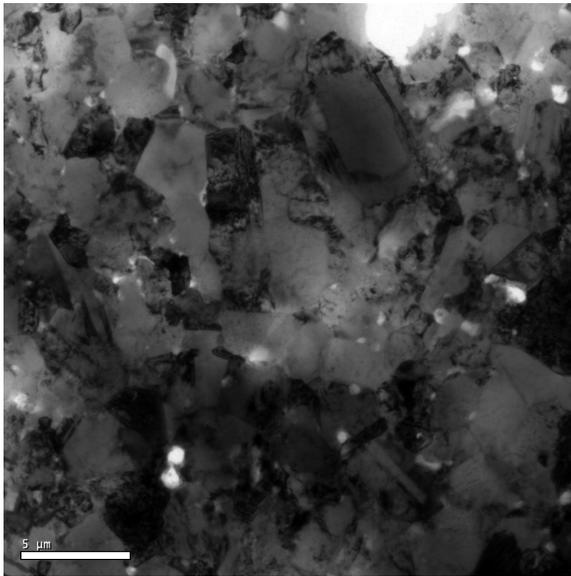


Figura 6.32: Vista a 7000x de la aleación B30 extruída. Campo claro. Tamaño de grano entre los 1 a 5[ $\mu\text{m}$ ].

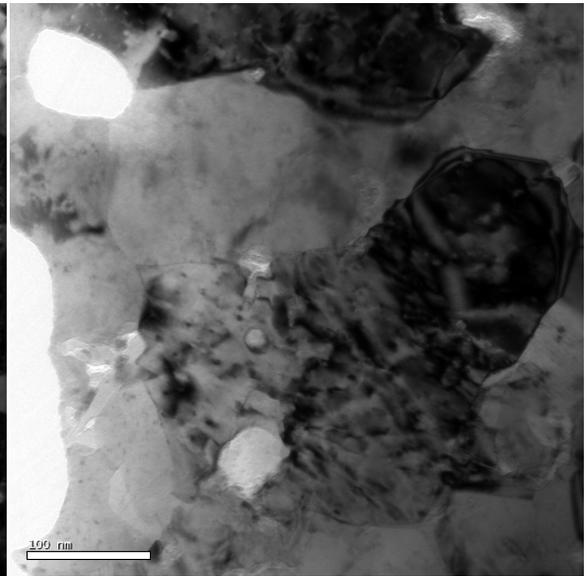


Figura 6.33: Vista a 38000x de la aleación B30 extruída. Se aprecia el tamaño de cristalita entre 100-150[nm]. Campo claro.

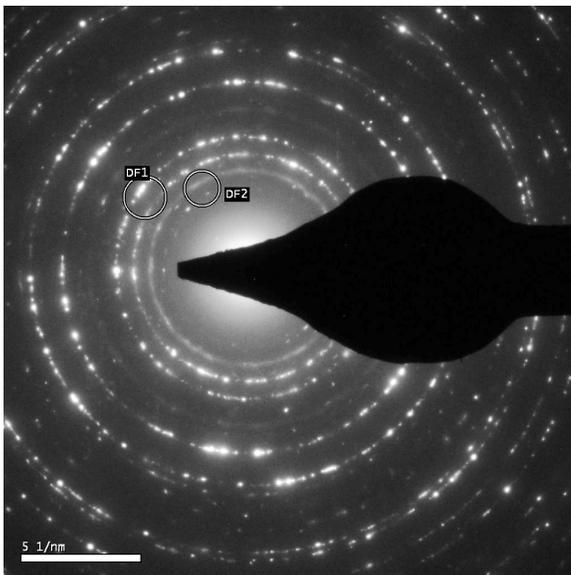


Figura 6.34: Patrón de difracción de la zona analizada en la fig. 6.33. El círculo DF2 corresponde a la apertura utilizada para realizar los campo oscuro de la imagen 6.35, y encierra a los patrones de difracción percibidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y  $\text{CuO}$ .

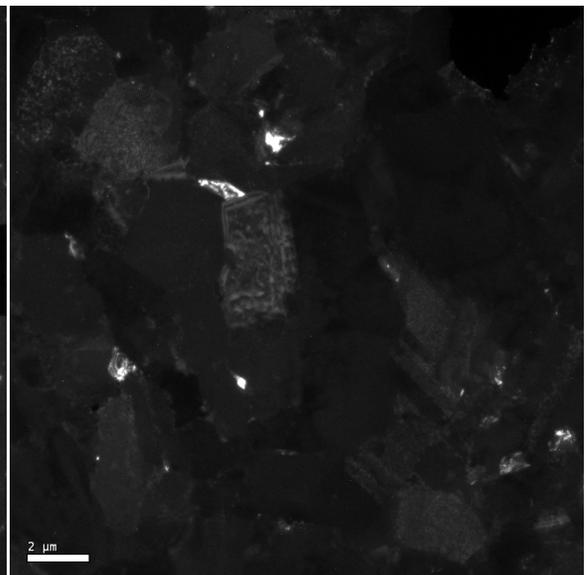


Figura 6.35: campo oscuro de la zona observada en 6.32 a 7000x. Las partículas blancas corresponden a zonas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  y  $\text{CuO}$ .

### Aleación T20 Extruída

La figura 6.36 muestra una vista general de la aleación T20 recién extruída, en donde nuevamente se ven los bordes de grano grandes y bien definidos del orden de los 1-2[ $\mu\text{m}$ ]. El detalle de esta figura se ve progresivamente a más aumento en las figuras 6.37, 6.38 y 6.39, en donde se pueden apreciar mejor los tamaños de cristalita más pequeños de entre 50-100[nm].

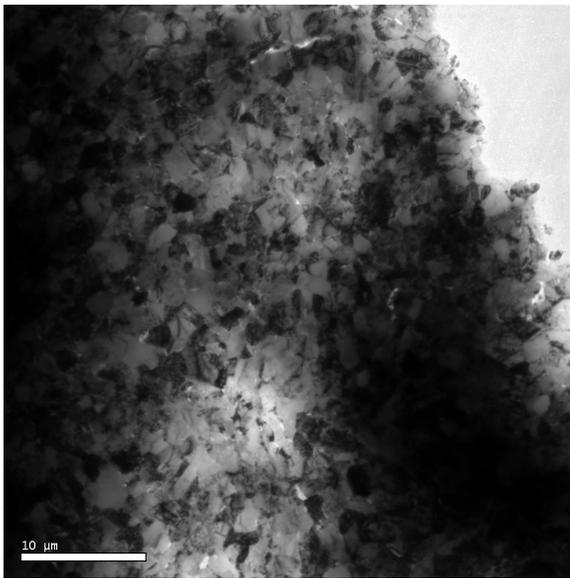


Figura 6.36: Zona 1 de la muestra T20 extruída a 4000x. Se aprecian granos muy definidos del orden de los 1-2[ $\mu\text{m}$ ], con indicios de sub-bordes de grano al interior

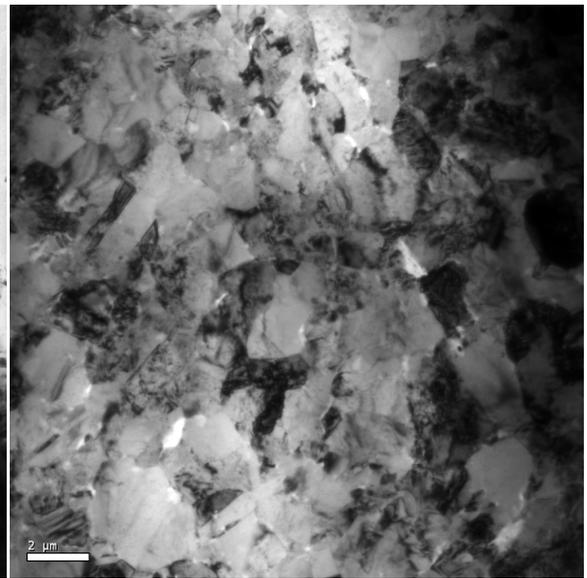


Figura 6.37: Zoom a 9900x de la zona en 6.36.

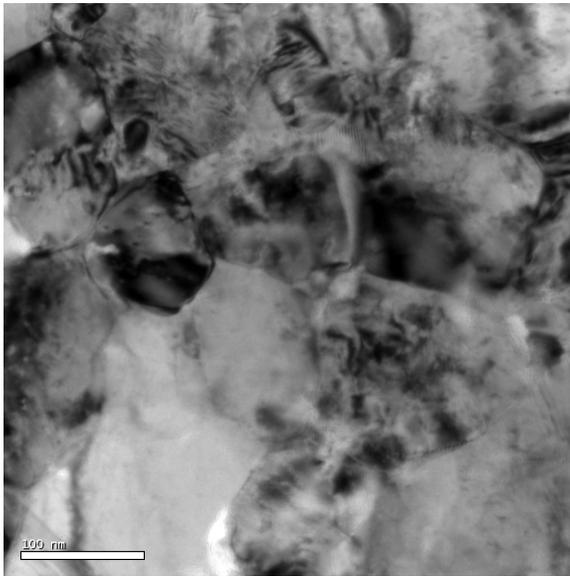


Figura 6.38: Zoom de la fig. 6.36 a 38000x. Se aprecian granos poco definidos del orden de los 50-100[nm], con sub-bordes de grano al interior

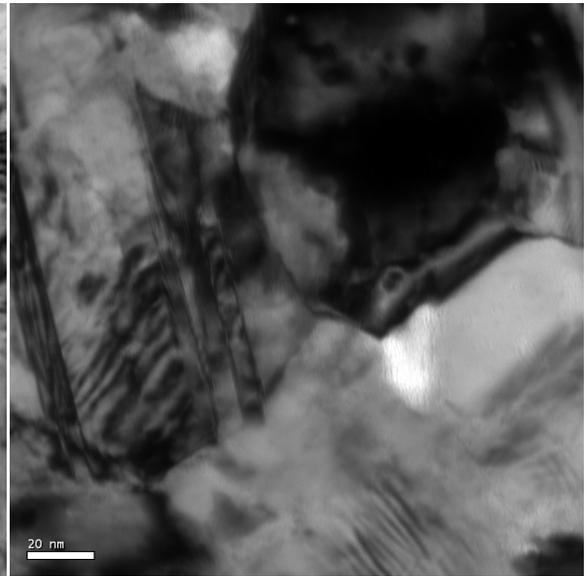


Figura 6.39: Zona 2 de la muestra T20 extruída a 97000x. Se aprecia un grano grande de aprox. 70[nm] a la derecha, junto con una macla a la izquierda

### **Aleación T30 Extruída**

La figura 6.40 muestra una vista general de la muestra analizada, mostrando un tamaño de grano entre los 1 a 2[ $\mu\text{m}$ ]. Nuevamente se ven los granos grandes bien definidos, junto con alguna partículas blancas y brillantes (probablemente de fases amorfas de óxidos o C). En la figura 6.41 se muestra el campo oscuro de la imagen anterior, mostrando granos de Cu.

En la figura 6.42 se muestra en mayor detalle el tamaño de cristalita, que es del orden de los 50[nm]. El campo oscuro de esta imagen se muestra en la figura 6.43, en donde se puede apreciar una cristalita de Cu de 40[nm].

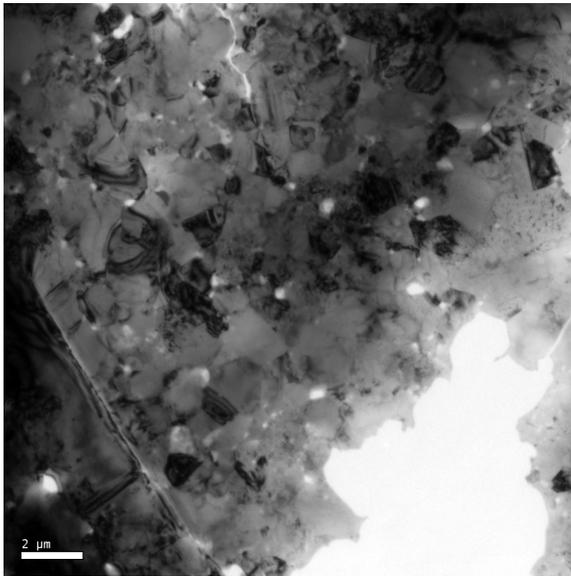


Figura 6.40: Zona 2 de la muestra T30 extruída a 9900x. Se ven granos bien definidos del orden de los 1-2[ $\mu\text{m}$ ], con claros sub-bordes de grano internos. Bright Field.

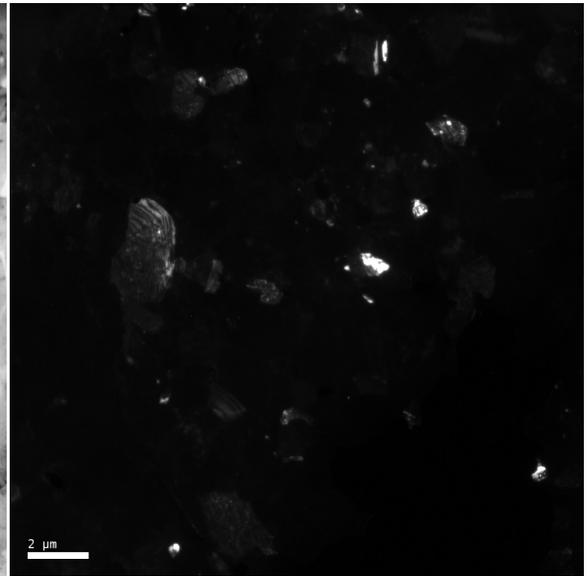


Figura 6.41: campo oscuro de la imagen 6.40 a 9900x. Las zonas blancas corresponden a cristales de Cu.

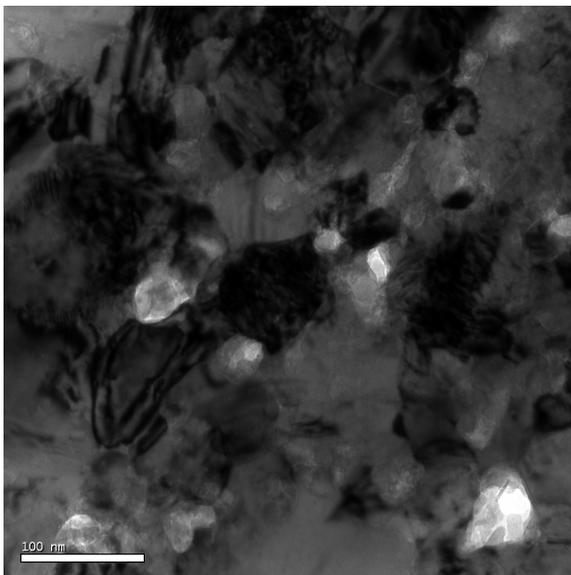


Figura 6.42: Zona 1 de la muestra T30 extruída a 38000x. Se aprecia un tamaño de cristallita del orden de los 50[nm]. Bright Field.

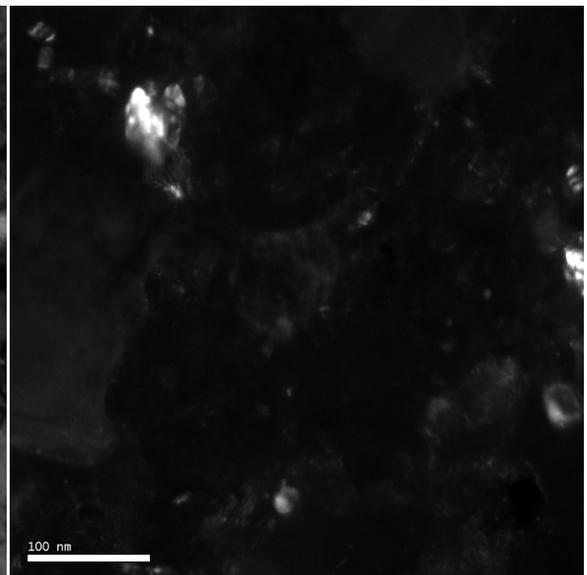


Figura 6.43: campo oscuro de la imagen 6.42 a 38000x. La zona blancas corresponde a cristales de Cu de 40[nm].

### 6.3.4 Detección de Partículas en Aleaciones en Polvo

#### Aleación B30

En esta muestra sólo se logro encontrar algunas partículas de CuO en la matriz de Cu, la cuales se ven en la imagen 6.44. Esto fue descubierto mediante un análisis de las distancias cristalográficas de los planos que se pudieron captar en la imagen de alta resolución 6.45.

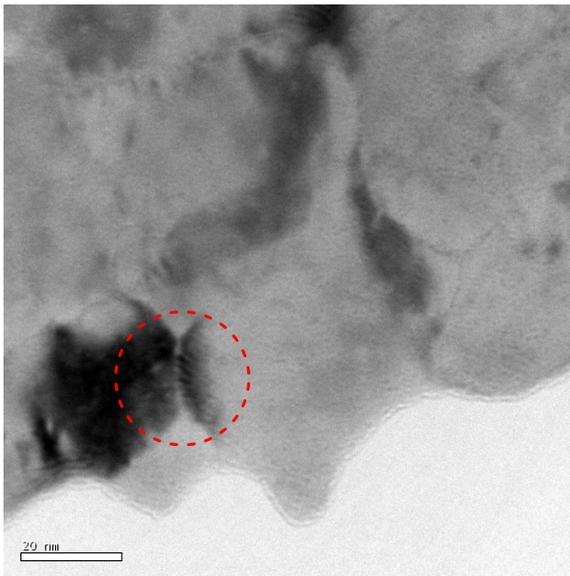


Figura 6.44: Muestra B30 a 145000x. En rojo se muestra la interfaz de dos partículas de CuO.

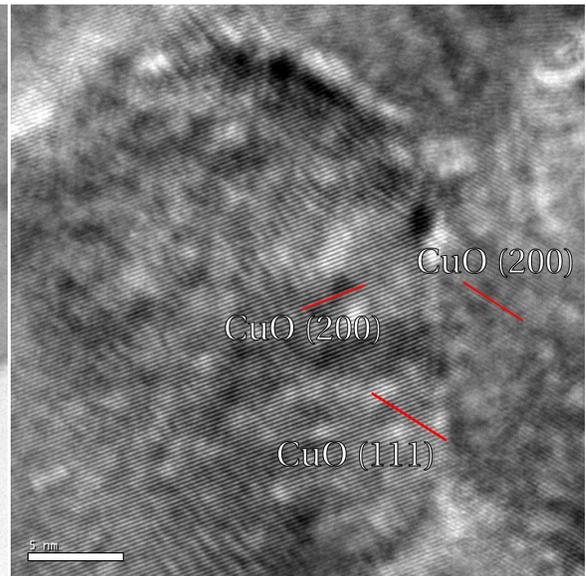


Figura 6.45: HRTEM de la interfaz entre las partículas observadas en 6.44 observada a 15000x. Los análisis de los planos cristalográficos indican que tanto la partícula de la izquierda como la de la derecha corresponden a CuO (cúbico).

#### Aleación T30

La única zona de esta muestra que se pudo analizar con alta resolución no dió imagen de muy buena calidad. La única que se pudo utilizar levemente (figura 6.46) sólo dió indicios poco claros de partículas de  $Ti_3O_5$  y de CuO, que se indican en la figura.

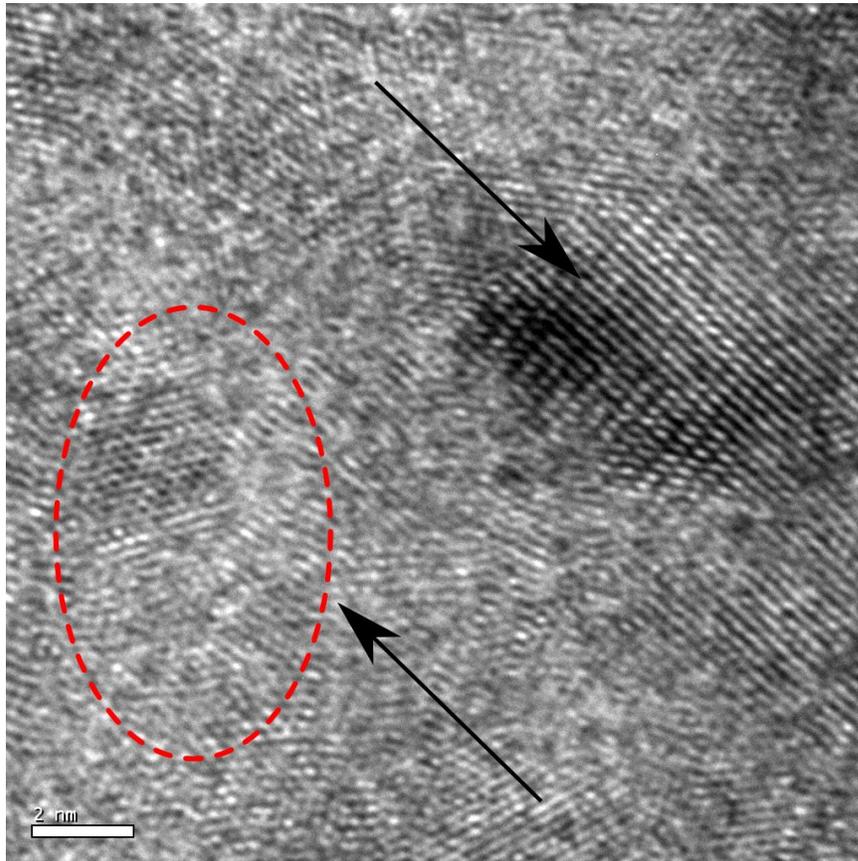


Figura 6.46: Imagen de alta resolución de la zona 2 de la muestra T30, mostrando 2 partículas de distintos óxidos a 1000000x. La flecha de la izquierda muestra una presunta partícula de  $Ti_3O_5$  y la de la derecha una de  $CuO$ .

### 6.3.5 Detección de Partículas en Aleaciones Extruídas

#### Aleación B30 Extruída

La figura 6.47 muestra una imagen de alta resolución en donde se encontraron una partícula de  $Cu$  junto con una de  $Al_2O_3-\alpha$  junto a la matriz de  $Cu$ . El patrón de difracción de esta reducida zona se muestra en la figura 6.16, en la cuál se aprecia claramente un patrón de  $Cu$  básicamente monocristalino, junto con uno de  $Al_2O_3-\alpha$ .

Un análisis de distancias interplanares se realizó mediante transformada de Fourier. Dicha transformada se realizó en la zona cuadrada demarcada en 6.48, cuyo resultado se muestra en la figura 6.49. Luego se procedió a seleccionar sólo la zona correspondiente a las difracciones de los planos con distancia interplanar  $d=0.2085[nm]$  (en este caso, los planos (111) del  $Cu$  y (001) de  $Al_2O_3-\alpha$ ), y luego se hizo la transformada de Fourier inversa sobre esa región (mostrada en círculos rojos en la figura 6.49). El resultado de esta última permite ver una imagen con sólo los planos del distanciamiento interplanar antes mencionado, el cuál se ve en la figura 6.50, en la

cuál se puede apreciar la interfaz semi-coherente de ambas fases, ya que casi todos los planos coinciden en ambas fases, con un par de dislocaciones aleatorias, lo que está de acuerdo con los resultados reportados en [6],[11] y [24].

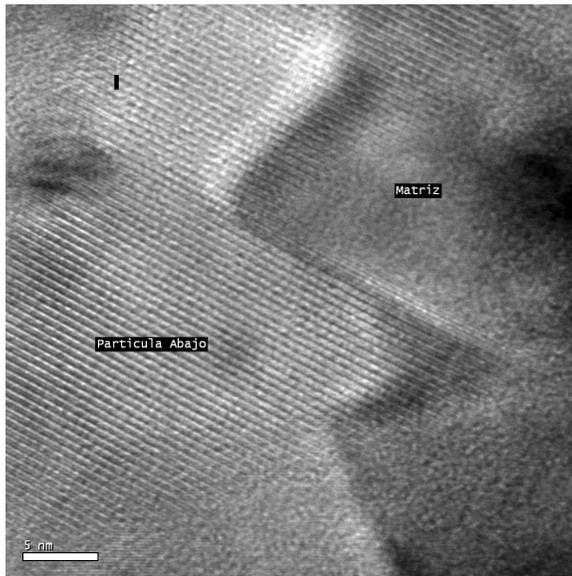


Figura 6.47: Imagen HRTEM a 450000x de la muestra B30 extruída, mostrando una partícula de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$  (izquierda) en la matriz de Cu.

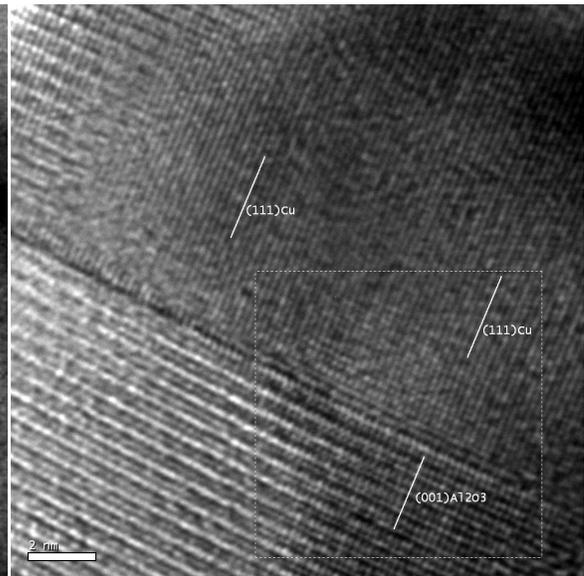


Figura 6.48: Zoom de la imagen 6.47 a 1000000x. Se muestran los planos (111) del Cu y (001) de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ .

Para confirmar la composición de ambas partículas se realizó un análisis de composición química por EDS, tanto en la matriz de Cu como en la partícula, que se ven en las figuras 6.51 y 6.51 respectivamente. Ambos resultados confirman las composiciones supuestas por los análisis anteriores.

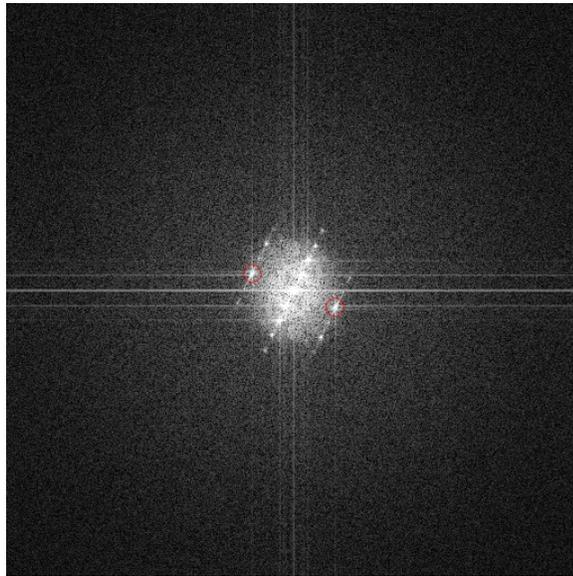


Figura 6.49: Transformada de Fourier de la región demarcada en 6.48.

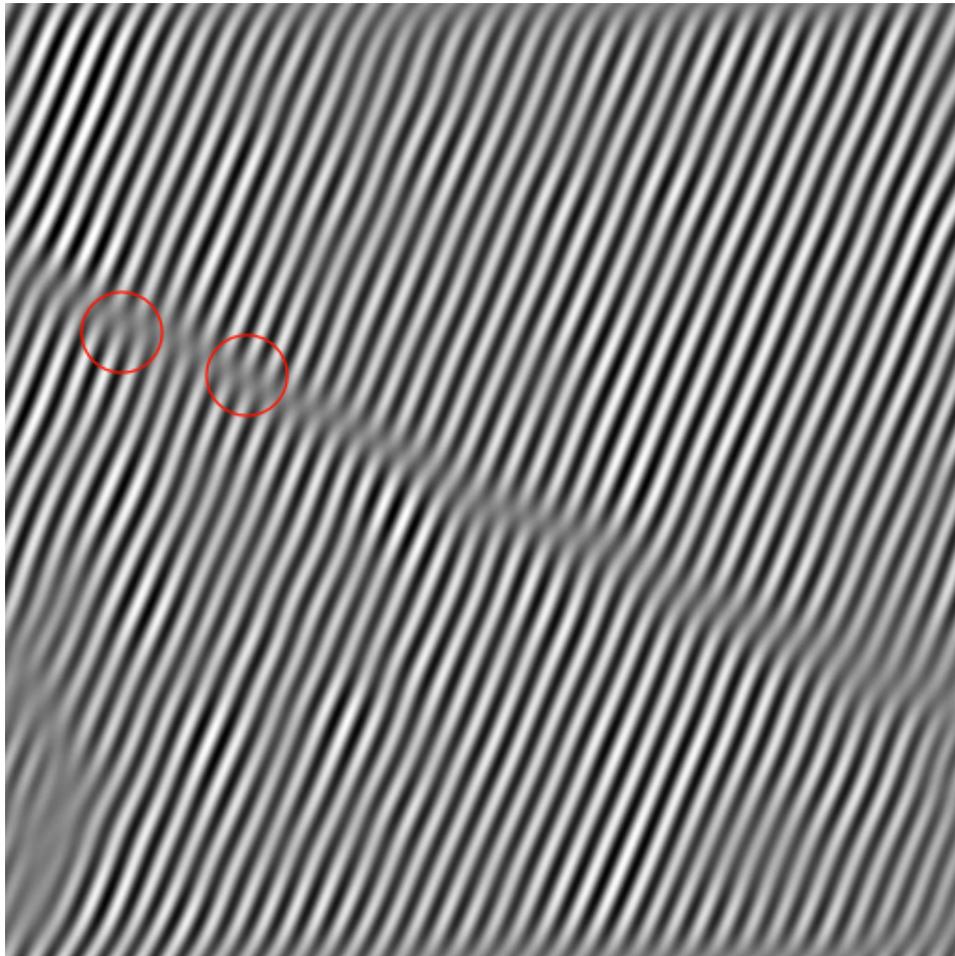


Figura 6.50: Transformada de Fourier inversa de 6.49, seleccionando sólo los planos con distancia interplanar de  $d=0.2085$  [nm]. Las dislocaciones insertadas en la interfaz semi-coherente se muestran en rojo.

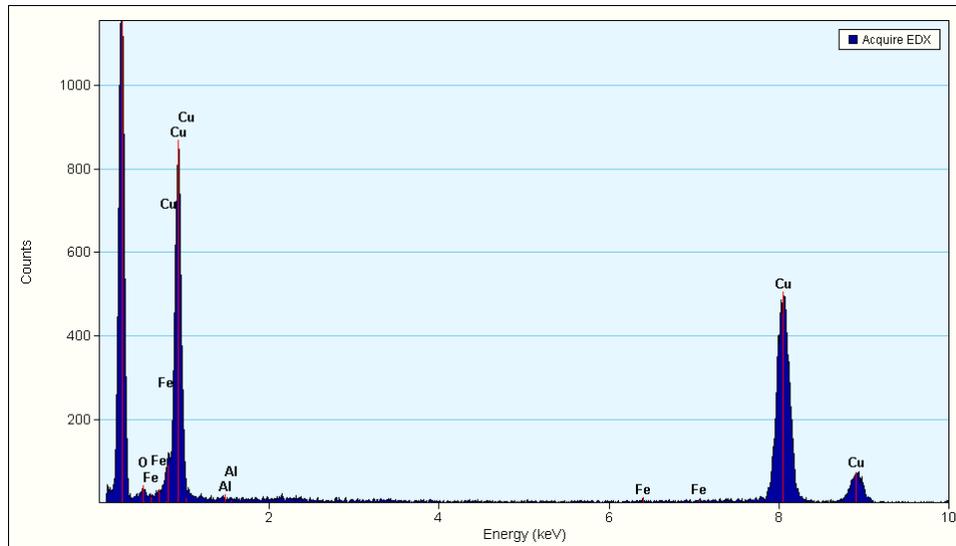


Figura 6.51: EDS de la matriz de Cu mostrada a la derecha en 6.47.

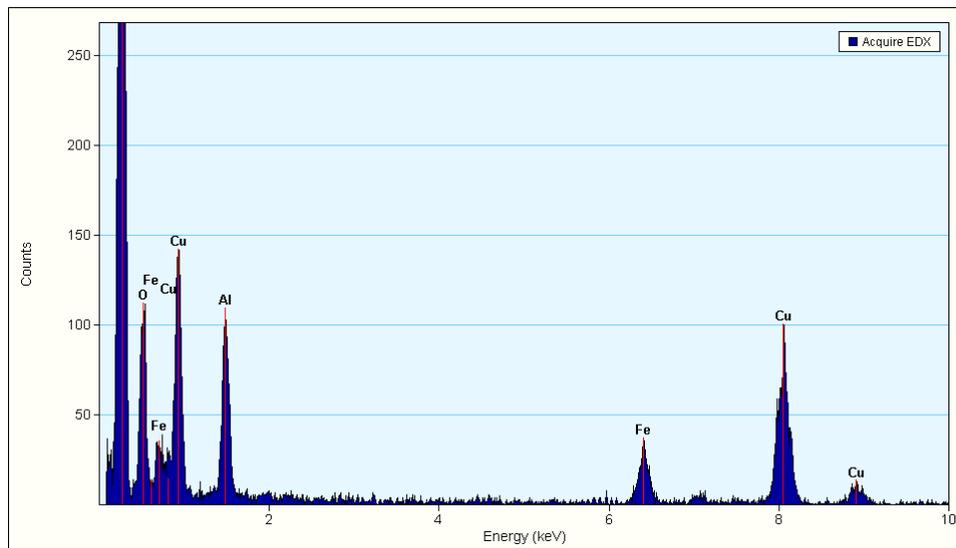


Figura 6.52: EDS de la partícula de abajo mostrada en 6.47. Se ve una mayor presencia de Al y O que en la matriz de Cu mostrada en la fig. 6.51, confirmando la presencia de una partícula de  $Al_2O_3$ .

### Aleación T20 Extruída

Se hizo un mapeo por EDS en la zona analizada número 2 de esta muestra, en donde habían indicio de partículas nanométricas. Sin embargo, como se ve en la figura 6.53, sólo se encontraron partículas de algún compuesto ternario de Al, Ti y O, el cual posiblemente es  $Al_2TiO_5$  que se encontró en el patrón de DE correspondiente (ver sección 6.3.1).

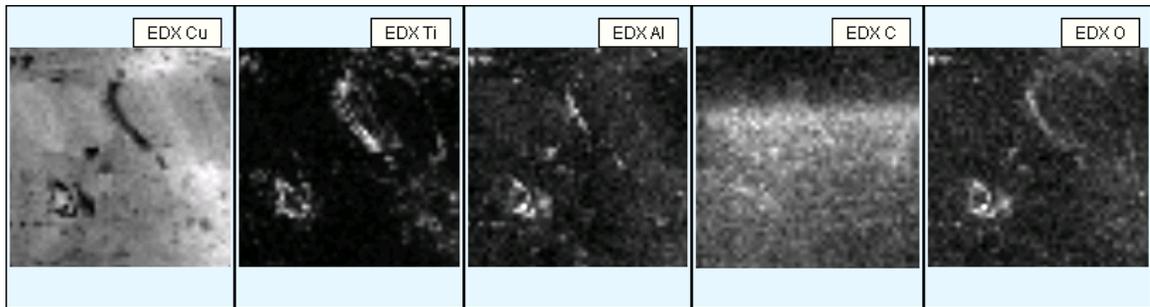


Figura 6.53: Mapeo de elementos de una zona con partículas. Se ve que tanto las partículas de la derecha como de la izquierda corresponden a un compuesto ternario de Ti, Al y O.

### Aleación T30 Extruída

En las figuras 6.54 y 6.55 se aprecian las imágenes de campo oscuro de la muestra mostrando una gran cantidad de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$  y  $\text{TiO}$  respectivamente. Las imágenes 6.56 y 6.57 muestran un acercamiento sobre estas, en donde se puede apreciar que ambos tipos de partículas tienen tamaños entre 15-30[nm].

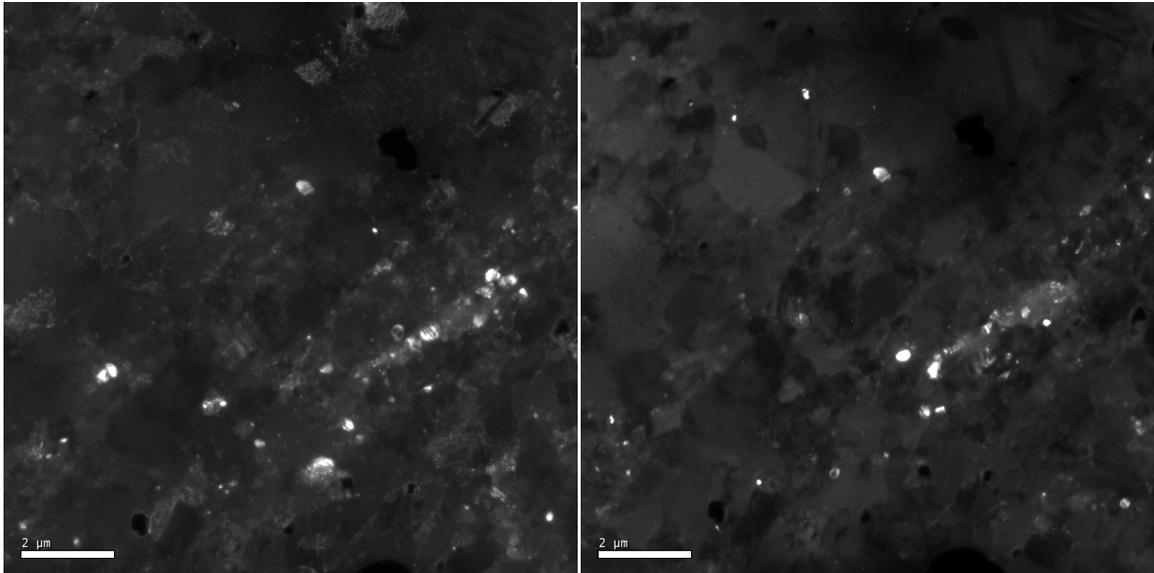


Figura 6.54: campo oscuro de la zona 1 de la muestra T30 extruída a 15000x. Las zonas blancas corresponden a partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ .

Figura 6.55: campo oscuro de 6.54 a 15000x, mostrando en blanco partículas de  $\text{TiO}$ .

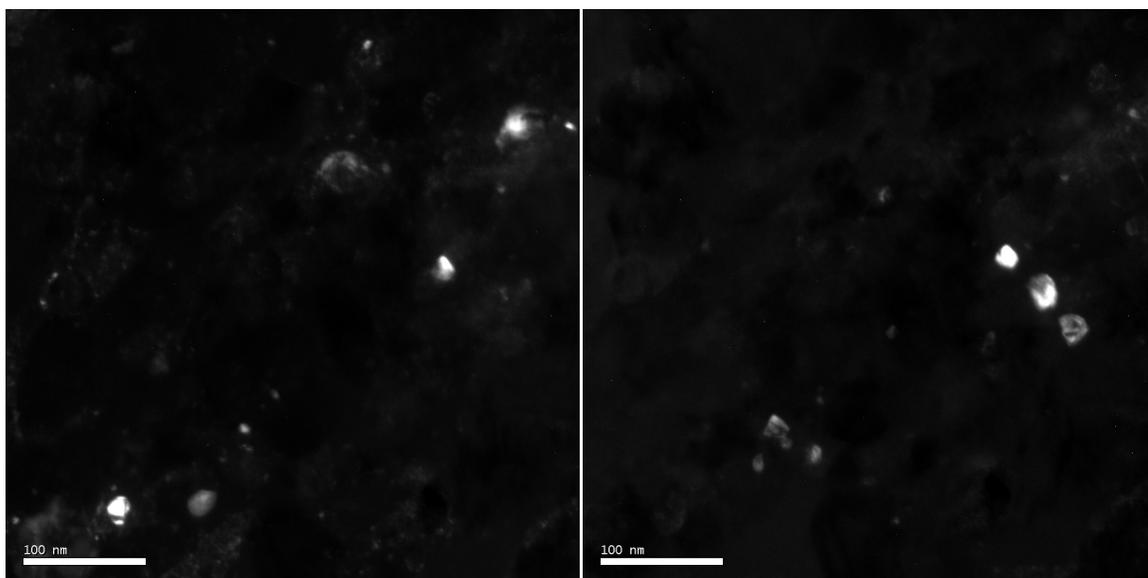


Figura 6.56: Zoom de 6.55, campo oscuro. Se ven partículas de 1-5[nm] y otras de 15-20[nm] de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$ .

Figura 6.57: Zoom de 6.55, campo oscuro. Se ven partículas de 20-30[nm] de  $\text{TiO}$ .

Se realizó un mapeo por EDS en esta muestra, en dónde sólo se encontraron óxidos de Ti y Al como se muestra en la figura 6.58.

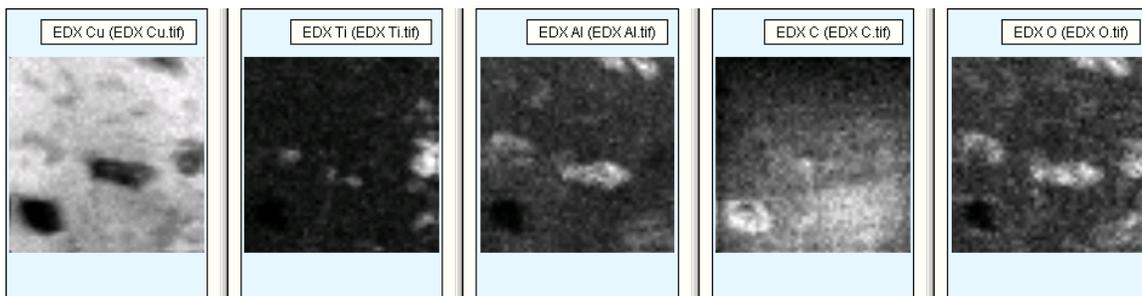


Figura 6.58: Mapeo de elementos de una zona con partículas. Se ve que todas las partículas corresponden a algún óxido, ya sea de Ti o Al.

#### 6.4 Microdureza

Se observa que las aleaciones binarias muestran un comportamiento dentro de lo esperado. Presentan un aumento en la dureza a medida de que aumenta el tiempo de molienda (debido a la refinación del tamaño de cristalita y formación de dispersoides), y durante el recocido presentan una leve disminución de dureza. Lo más probable es que este comportamiento se deba a una recrystalización y/o crecimiento de las partículas dispersoides de  $\text{CuO}$ . Estos resultados hacen suponer que la presencia de óxidos de Cu (dado el exceso de O, y ver sus patrones de difracción en el TEM) no perjudican de manera excesiva su comportamiento mecánico.

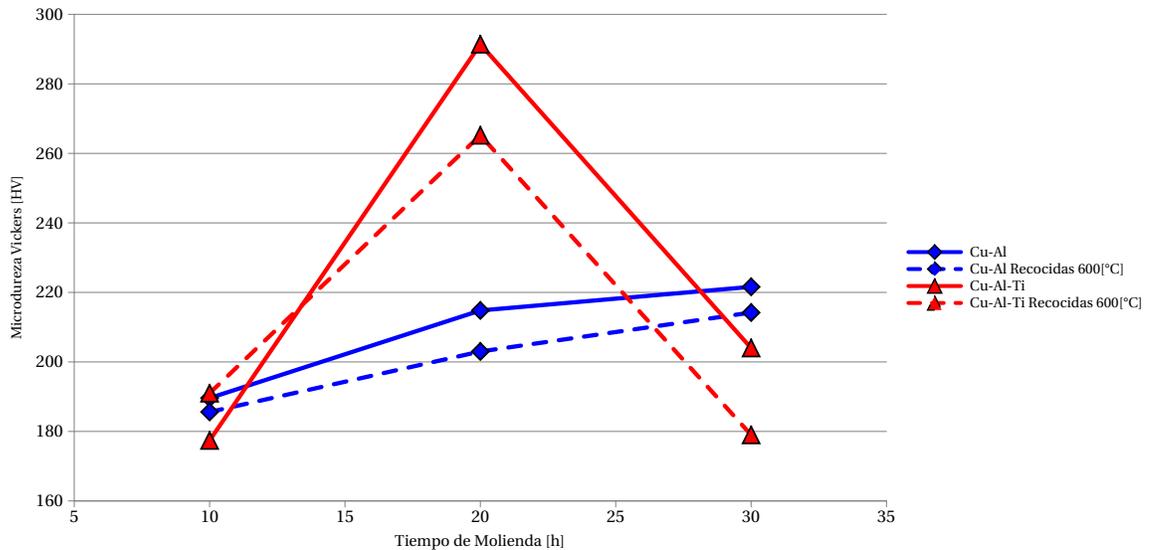


Figura 6.59: Resultados de los ensayos de microdureza.

La aleación T20 mostró una dureza mucho más alta que la aleación equivalente B20 (y de todas las demás muestras). Esto es congruente con los resultados obtenidos en investigaciones anteriores de este mismo grupo de trabajo [18], en donde se observó que la aleación Cu-2.5 %  $Al_2O_3$ -2.5 % TiC siempre presentó una dureza superior a la aleación Cu-5 %  $Al_2O_3$  después de recocidos entre 500 y 850[°C]. El comportamiento mecánico superior de esta aleación se explica porque los distintos dispersoides actúan con distintos mecanismos preferenciales para impedir la deformación plástica. Las partículas semi-coherentes en la matriz de Cu son más efectivas en anclar el movimiento de dislocaciones, mientras que las partículas coherentes actúan con más efectividad sobre los bordes de grano[18].

Sin embargo, las aleaciones ternarias T10 y T30 mostraron una dureza del mismo orden de magnitud que las aleaciones binarias equivalentes antes del recocido. Se observó el mismo comportamiento después del recocido. El comportamiento mecánico deficiente de las primeras aleaciones se explica por el proceso de fabricación defectuoso, que resultó en un gran número de óxidos de Ti y una baja formación de nanopartículas de TiC observadas por TEM.

Los resultados de la aleación ternaria obtenidos en esta investigación se comparan con los resultados obtenidos por Espinoza[7] y Palma[18] en la figura 6.60. Se puede apreciar claramente que la aleación T20 está dentro de los rangos esperados, sin embargo, la aleación T10 está muy por debajo de los resultados obtenidos en las investigaciones anteriores, confirmando la hipótesis de que los óxidos de Ti disminuyen en gran medida la dureza de la aleación extruída.

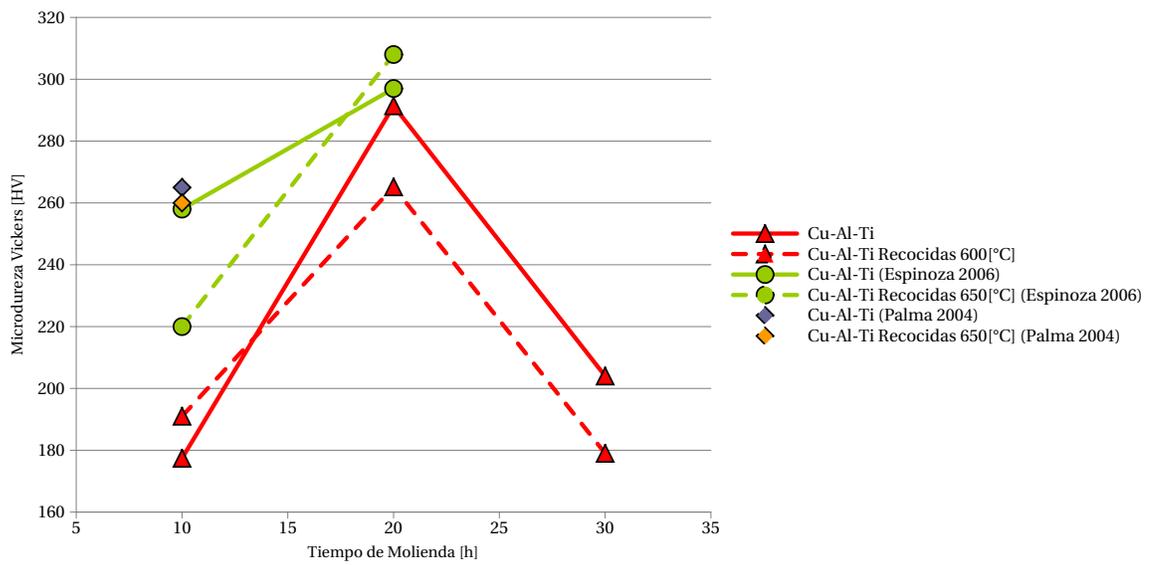


Figura 6.60: Resultados de los ensayos de microdureza, comparados con los resultados obtenidos por Espinoza[7] y Palma[18] con la misma aleación ternaria.

## Capítulo 7

### Conclusiones

- Para un tiempo de molienda de 20 horas, se logró apreciar de que la aleación ternaria presentaba un dureza superior que la aleación binaria, tanto antes como después del recocido a 600[°C]. Esto corrobora la hipótesis de que el utilizar dos tipos de dispersoides (uno coherente y otro semi-coherente con la matriz de Cu) logran una mayor dureza que utilizar uno sólo con una misma fracción volumétrica.
- Los análisis químicos muestran que todas las aleaciones alcanzan dentro de 30 horas de molienda su composición nominal o superior en todos los elementos. Sin embargo, en la gran mayoría hay un exceso de O, el cuál se ha mostrado perjudicial para la dureza de las aleaciones Cu-Al-Ti, en dónde las observaciones de TEM confirman la formación de óxidos de Ti antes del proceso de extrusión, los cuales disminuyen la resistencia mecánica de las aleaciones.
- Tanto los análisis de DRX y de TEM muestran que a medida de que aumenta el tiempo de molienda se refina la estructura de grano, debido al gran aumento en la densidad de dislocaciones producidas por el proceso de molienda.
- Todas las muestras en polvo que fueron analizadas por observaciones en el TEM mostraron un tamaño de cristálita nanométrico (hasta 200[nm] como máximo), lo que corrobora las estimaciones hechas por los análisis a los perfiles de DRX respecto a sus ordenes de magnitud.
- El tamaño de grano de las aleaciones extruídas (entre 1 a 5[ $\mu$ m]) es considerablemente mayor que el de los polvos (entre 10 a 200[nm]) debido a la recristalización del material. Estos granos después de la extrusión presentan también bordes mucho más definidos (bordes rectos).
- Mediante observaciones por el TEM se apreció dentro de los granos de las aleaciones extruídas la presencia de muchos sub-bordes de grano y dislocaciones ancladas por las partículas dispersoides. El tamaño de estos sub-granos es aún del orden de los 100-200[nm].
- Los análisis de DRX a los polvos molidos también muestran la presencia de microdeformaciones en la matriz de Cu, posiblemente por la presencia de elementos en solución sólida como Al y Ti.

- En todas las aleaciones analizadas por DE en el TEM se ha encontrado presencia de una fracción en volumen importante de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  y óxidos de Cu, distribuída uniformemente en la matriz de Cu.
- Todas las muestras lograron formar partículas nanométricas (de hasta 30[nm]) dentro de la matriz de Cu. La principales, y que fueron observadas directamente por observaciones en HR-TEM, fueron  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , CuO y TiO. Se encontró una interfaz  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  semicoherente en la aleación B30 extruída mediante un análisis de HR-TEM.
- Se encontraron compuestos secundarios presentes en todas las aleaciones analizadas por DE en el TEM, que representaban un fracción volumétrica muy pequeña del total de partículas presentes. En el caso de las aleaciones ternarias, los que presentaban una presencia más fuerte dentro de estos fueron los óxidos de Ti, más que los TiC que se pretendían formar, debido a la alta contaminación de O que sufrieron los polvos durante su proceso de fabricación.
- Los análisis de microdureza de las aleaciones binarias muestran que sufren un leve ablandamiento después del recocido, del orden del 5 %, lo que muestra que los dispersoides formados *in situ* para el endurecimiento de la aleación son termodinámicamente estables y cumplen la función para la cuál fueron creados.
- La aleación T20 también muestra una buena resistencia al ablandamiento después del recocido, sin embargo, las aleaciones T10 y T30 presentaron un dureza muy baja (tanto antes como después del recocido) en comparación a resultados obtenidos anteriormente para la misma aleación, lo que confirma la hipótesis de que el problema radica en un proceso de fabricación deficiente que permitió la formación de más óxidos de lo deseado.

## Bibliografía

- [1] Jon Martin Anderson. *Controlling the Formation of Alumina Phases*. PhD thesis, Linköping University, 2005.
- [2] Michael Ashby and David Jones. *Engineering Materials 1, an introduction to their properties and applications*. Butterworth Heinemann, 2nd edition, 1996.
- [3] S Cava, S.M. Tebcherani, I.A. Souza, S.A. Pianaro, C.A. Paskocimas, E. Longo, and J.A. Varela. Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, (103), 2007.
- [4] J.M. Cowley and J. Maxwell. *Diffraction Physics*. North-Holland, 2nd edition, 1981.
- [5] Gerhard Dehm, J. Thomas, Joachim Mayer, Thomas Weißgärber, Wolfgang Püsche, and Christa Sauer. Formation and interfacial structure of TiC particles in dispersion-strengthened Cu alloy. *Philosophical Magazine A*, 77(6):1531–1554, 1998.
- [6] Serguey Dmitriev, Nobuhiro Yoshikawa, Masanori Kohyama, Shingo Tanaka, Rui Yang, and Yutaka Kagawa. Atomistic structure of the Cu(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) interface in terms of interatomic potentials fitted to ab initio results. *Acta Materialia*, (52):1959–1970, 2004.
- [7] Rodrigo Espinoza. *Comportamiento mecánico a alta temperatura de aleaciones de cobre endurecidas por dispersión, fabricadas por molienda reactiva*. PhD thesis, Universidad de Chile, Beaucheff 850, 2006.
- [8] Rodrigo Espinoza, Rodrigo Palma, Aquiles Sepúlveda, Víctor Fuenzalida, Guillermo Solárizano, Aldo Craivech, David Smith, Takeshi Fujita, and Marta López. Microstructural characterization of dispersion-strengthened CuTiAl alloys obtained by reaction milling. *Materials Science and Engineering A*, 454, 2007.
- [9] José García, Rodrigo Espinoza, Rodrigo Palma, and Aquiles Sepúlveda. Deformación a alta temperatura de aleaciones de cobre endurecidas por dispersión. *Nucleotécnica*, 37, 2003.
- [10] Li Goubin, Sun Jibing, Guo Quanmei, and Wang Ru. Fabrication of the nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu composite by internal oxidation. *Journal of Materials Processing Technology*, 170, 2005.
- [11] Adham Hashibon, Christian Elsässer, and Manfred Rühle. Structure at abrupt copper-alumina interfaces: an ab initio study. *Acta Materialia*, (53):5323–5332, 2005.

- [12] H.P. Klug and L.E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 1974.
- [13] E.V. Kozlov, Ivanov. Y.F., A.N. Zhdanov, and N.A. Koneva. Mechanical properties and the evolution of microstructure during deformation of a Cu-Al-O ultrafine grained alloy. *Ultrafine Grained Materials III (as held at the 2003 TMS Annual Meeting)*; Charlotte, NC; USA, pages 469–474, March 2004.
- [14] Peter Lee, Yves Trudel, Ronald Iacocca, Randall German, B. Lynn Ferguson, William B. Eisen, Kenneth Moyer, Deepak Medan, and Howard Sanderow, editors. *Powder Metal Technologies and Applications*, volume 7 of *Metals Handbook*. ASM International, 1998.
- [15] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, and A. Navrotsky. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science Magazine*, 277, August 1997.
- [16] Rodrigo Palma. Propuesta proyecto fondecyt 1070294, 2007.
- [17] Rodrigo Palma, Aquiles Sepúlveda, Rodrigo Espinoza, and Roberto Montiglio. Performance of Cu-TiC alloy electrodes developed by reaction milling for electrical-resistance welding. *Journal of Materials Processing Technology*, 169, 2005.
- [18] Rodrigo Palma, Aquiles Sepúlveda, Rodrigo Espinoza, Alejandro Zúñiga, M. Jesús Diáñez, José Criado, and M. Jesús Sayagués. High-temperature mechanical behaviour of Cu-Ti-C, Cu-Al and Cu-Ti-Al-C alloys obtained by reaction milling. *Materials Science and Engineering A*, (384):262–269, 2004.
- [19] Rodrigo Palma, Aquiles Sepúlveda, Leonel Núñez, Thomas Löbel, and Gonzalo Arqueros. Propiedades mecánicas de Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenidos por molienda reactiva. *Ciencia Abierta*, 11, 2000.
- [20] Viseslava Rajkovic, Dusan Bozic, and Milan T. Jovanovic. Properties of copper matrix reinforced with nano- and micro-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007.
- [21] Carlo Ruberto. *Metastable alumina from theory: bulk, surface and growth of  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. PhD thesis, Chalmers University of Technology, 2001.
- [22] K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat, and Z. Sawlstromkowicz. Characteristics of CuAl<sub>2</sub>-Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites synthesized by mechanical treatment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80(3):619–623, June 2005.
- [23] D.Y. Ying and D.L. Zhang. Solid state reactions between cuo and Cu(al) or Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> in mechanically milled composite powders. *Materials Science and Engineering A*, A361:321–330, 2003.
- [24] W. Zhang, J.R. Smith, and A.G. Evans. The connection between ab initio calculations and interface adhesion measurements on metal/oxide systems: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Materialia*, 50:3803–3816, 2002.
- [25] Z. Zhang, F. Zhou, and E.J. Lavernia. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A, June 2003.