



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

ANÁLISIS CALORIMÉTRICO Y DE DIFRACCIÓN DE
RAYOS X DE ALEACIONES BASE COBRE, OBTENIDAS
POR ALEADO MECÁNICO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

1
SERGUEY ALEXANDROVICH MAXIMOV GAJARDO

PROFESOR GUÍA:

EDUARDO DONOSO CATALÁN

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

RODRIGO PALMA HILLERNS

AQUILES SEPULVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE

ABRIL 2008

ANÁLISIS CALORIMÉTRICO Y DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALEACIONES BASE COBRE, OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO

El cobre es uno de los mejores materiales para la conducción eléctrica y térmica. Lamentablemente, su mala resistencia al creep no permite su aplicación cuando se requiere óptimas propiedades mecánicas a altas temperaturas, tales como electrodos de soldadura por contacto. Una de las maneras de mejorar el comportamiento del cobre ante el creep es mediante la adición de dispersoides cerámicos nanométricos.

El presente trabajo se encuentra en el marco del proyecto FONDECYT N° 1070294, el cual pretende estudiar el efecto del creep en aleaciones base cobre, endurecidas por dispersión.

En este estudio se ha planteado, como objetivo general, la caracterización de la micro y nano estructura de aleaciones mecánicas de Cu-Al, Cu-V y Cu-Ti. Esta caracterización radica principalmente en el análisis de la evolución del tamaño de cristalita de las aleaciones, mediante técnicas de análisis de difracción de rayos X (DRX); en la determinación de la presencia de partículas de precipitado y en el estudio de las transformaciones de fases ocurridas durante el calentamiento de las aleaciones, a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y DRX.

Con el fin de estudiar la evolución de las aleaciones durante el proceso de fabricación y durante el periodo de servicio, el análisis de DSC y DRX es realizado antes de la molienda mecánica, luego de 30 horas de molienda y luego de la extrusión en caliente de los polvos aleados (esto último en la aleación de Cu-V).

Luego de los análisis se evidencia que:

- Todas las aleaciones estudiadas presentan tamaños de grano nanométrico (≤ 50 [nm]).
- Las aleaciones de CuV y CuTi presentan textura a 10 y 20 horas de molienda. Tras 30 horas de molienda la textura disminuye drásticamente. No se detecta textura en la aleación de CuAl.
- No se logra determinar una zona de recristalización a temperaturas menores de 1100[K].

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	3
2.1.1. Calorímetro	3
2.1.2. Curva de DSC	4
2.1.3. Análisis de la Curva de DSC	6
2.1.4. Modelo de Mehl-Johnson-Avrani (MJA)	7
2.1.5. Modelo de Kissinger y Kissinger Modificado	8
2.1.6. Modelo de Energía de Recristalización [16]	9
2.1.7. Modelo de Energía de Activación para Crecimiento de Grano [17]	9
2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	10
2.2.1. Metodología de Williamson-Hall (WH)	13
2.2.2. Metodología de Klug Alexander (KA) [18]	14
2.2.3. Metodología de Warren Averbach (WA)	14
2.2.4. Densidad de Dislocaciones (ρ)	15
2.2.5. Probabilidad de Falla de Apilamiento (α)	15
2.3. Aleado Mecánico	16
2.3.1. Mecanismo de Aleación	17
2.4. Análisis de Aleaciones Mecánicas Base Cobre	19
2.4.1. DSC en Aleaciones Mecánicas	19
2.4.2. DRX en Aleaciones Mecánicas	19
3. Metodología	21
3.1. Diseño de la Experiencia	21
3.2. Procedimiento Experimental	22
3.2.1. Obtención de muestras	22
3.2.2. Experiencias Calorimétricas	22

3.2.3.	Análisis de Curvas de DSC	22
3.2.4.	Estudio de estabilidad microestructural entre 700 y 800 [°C]	23
3.2.5.	Difracción de Rayos X	23
3.2.6.	Determinación de Fases	23
3.2.7.	Recocido de Polvos de Cobre	24
3.2.8.	Difracción a Alta Temperatura	24
4.	Resultados y Discusiones	25
4.1.	Resultados de DSC	25
4.1.1.	Resultados de Calorimetría a los Polvos Aleados	25
4.1.2.	Método de Kissinger a Curvas de Polvos de la Aleación CuAl	28
4.1.3.	Método de Kissinger a Curvas de polvos de la Aleación CuV	30
4.1.4.	Método de Kissinger a Curvas de polvos de la Aleación CuTi	32
4.1.5.	Peaks de Recristalización	34
4.1.6.	Peaks Endotérmicos	36
4.1.7.	Energía de Activación para Crecimiento de Grano	36
4.1.8.	Resultados de Estudio de Estabilidad Microestructural entre 700 y 800 [°C]	37
4.1.9.	Resultados de Calorimetría al Material Extruido	40
4.2.	Resultados de Difracción de Rayos X de Polvos	41
4.2.1.	Fases Presentes	44
4.2.2.	Textura del Material	45
4.2.3.	Método de Williamson-Hall	46
4.2.4.	Método de Klug-Alexander	48
4.2.5.	Método de Warren-Averbach	50
4.2.6.	Cálculo de Densidad de Dislocaciones	51
4.2.7.	Cálculo de Probabilidad de Falla de Apilamiento	52
4.3.	Resultados de Difracción de Rayos X Luego de Calentar las Muestras	52
4.3.1.	Fases Presentes	54
4.4.	Resultados de Difracción de Rayos X a Altas Temperaturas	54
4.5.	Resultado de Difracción de Aleación CuV Extruida	60
4.5.1.	Fases Presentes	61
4.5.2.	Textura del Material Extruido	62
4.5.3.	Método de Williamson-Hall	63
4.5.4.	Método de Klug-Alexander	65
4.5.5.	Método de Warren-Averbach	66

4.5.6. Cálculo de Densidad de Dislocaciones	66
4.6. Comparación entre las Aleaciones	66
5. Conclusiones	68
6. Bibliografía	70
A. Composición de las Aleaciones Estudiadas	73
B. Ángulos de Difracción de Algunos Compuestos	74
C. Diagrama de Fase en Equilibrio de las Aleaciones	85
D. Guía para al Operación del Calorímetro Q20	88
E. Resultados de microdureza de Egaña [29], Estay[30] y Figueroa[28]	93

Capítulo 1

Introducción

Debido a las nuevas exigencias de calidad y velocidad de la producción en la industria, son cada vez mayores los requerimientos sobre los materiales involucrados en los procesos productivos. Los nuevos materiales no sólo deben demostrar buenas propiedades particulares, sino que deben conjugar características sobresalientes de distintas naturalezas, ya sean mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas u otras. Este es el caso, por ejemplo, de los electrodos de soldadura por resistencia, los que junto con tener una alta conductividad, deben soportar las presiones y ser estables a las altas temperaturas de trabajo.

El material más usado para aplicaciones como la antes mencionada es el cobre[1][2], el cual presenta una excelente conductividad eléctrica y relativamente bajo costo. Lamentablemente, al ser sometido a presiones a altas temperaturas este material experimenta fenómenos de creep. Por esta razón, no es aconsejable el uso directo de cobre en aplicaciones de con estas características.

En busca de una solución al problema recientemente expuesto se ha propuesto reforzar el cobre para otorgarle una buena resistencia mecánica a altas temperaturas.

Una de las posibles maneras de resolver el reto planteado es desarrollar aleaciones de cobre endurecidas por dispersión de partículas nanométricas de óxidos y carburos insolubles e incoherentes con la matriz. Junto con disminuir la deformación plástica a altas temperaturas, estas partículas ayudan a dar estabilidad termodinámica al material, frenando su recuperación y recristalización.

Uno de los métodos utilizados para lograr las partículas en dispersión es la Molienda Reactiva, la cual es una forma de Aleación Mecánica en la que las partículas de dispersoide son producidas in situ, a través de reacciones fuera del equilibrio [3]. La aleación mecánica es un proceso de molienda con bolas, en el cual los polvos de elementos aleantes colisionan continuamente, produciendo en ellos procesos de deformación plástica, soldadura y fractura. La molienda reactiva se logra gracias a una reacción química que ocurre durante la molienda entre las partículas de polvos y los aditivos de molienda.

En trabajos anteriores se ha demostrado que se obtiene alta resistencia mecánica en caliente si se adicionan pequeñas cantidades de Ti, Al y C al Cu, para producir una dispersión nanométrica de TiC y

Al_2O_3 [4]. R. H. Palma y otros sugieren que resulta más eficiente una aleación con dos tipos distintos de dispersoides. Esto puede deberse a que los dispersoides coherentes con la matriz limitan el mecanismo de creep por deslizamiento de granos, mientras los dispersoides incoherentes con la matriz frenan el mecanismo de ascenso de dislocaciones [3].

Para obtener una alta dispersión de carácter nanométrico es necesario que el dispersoide precipite desde una solución sólida. Una de las soluciones para evitar la disolución de los dispersoides al aumentar la temperatura es utilizar elementos poco solubles en la matriz (tales como el vanadio). Para lograr que el elemento poco soluble entre en la matriz en forma de solución sólida, es necesario refinar el tamaño de grano a un nivel nanométrico. Cuando se alcanza un tamaño de partícula muy fino la energía de superficie entre los granos de la matriz y los del elemento insoluble es tan alta que éste último se solubiliza en la matriz para disminuir la superficie intergranular. Tamaños nanométricos de cristalita ya fueron reportados en varios trabajos con aleación mecánica [5] [6] [7], por lo que el método de aleado mecánico es apropiado para la formación de nanodispersoides..

El presente trabajo se enmarca en el proyecto FONDECYT N° 1070294, mismo que tiene como objetivo estudiar la influencia de la solubilidad de elementos aleantes (Ti, V, C) en aleaciones de Cu, reforzadas por una dispersión de cerámicos nanométricos formados in situ, vía molienda reactiva y extrusión, en la micro y nano estructura de la aleación, así como el efecto de la microestructura en la resistencia al creep de esta aleación.

Dado que se pretende fabricar piezas a partir de la extrusión en caliente de los polvos aleados mecánicamente, es de gran importancia el estudio del comportamiento de la micro y nano estructura durante el proceso de extrusión. Este estudio será llevado a cabo mediante técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Difracción de Rayos X (DRX).

Objetivo General

- Estudiar la evolución de la micro y nano estructura de aleaciones de Cu-Al, Cu-V, Cu-Ti durante su aleación mecánica y extrusión.

Objetivos Específicos

- Determinar la evolución del tamaño de cristalita de los polvos luego de la molienda en las aleaciones reactiva de Cu-Al, Cu-V y Cu-Ti, y luego de la extrusión en la aleación de Cu-V
- Determinar la presencia de carburos, óxidos o compuestos intermetálicos precipitados en la matriz
- Estudiar la estabilidad microestructural de las aleaciones entre 700[°C] y 800[°C]
- Estudiar las transformaciones de fases durante el calentamiento de las aleaciones

Capítulo 2

Antecedentes

En esta sección del trabajo se realiza un resumen de conceptos y teorías que permiten comprender los mecanismos y fenómenos involucrados con el desarrollo del estudio a realizar.

2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría diferencial de Barrido es una técnica que permite analizar la cinética y la energía de las transformaciones de una muestra de cierto material en función del tiempo o de la temperatura [8]. Esta evolución termodinámica puede deberse a transformaciones físicas y/o químicas en la muestra estudiada.

2.1.1. Calorímetro

El análisis de DSC es realizado con un calorímetro, el cual requiere, además de la muestra a analizar, una muestra que sirva de patrón al análisis.

El utilizado en el presente estudio es un calorímetro que basa su funcionamiento en la medición del flujo de calor que es aportado a la muestra analizada. Este flujo de calor es variable, y es aportado por el calorímetro para lograr que la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y la muestra patrón sea nula, mientras la temperatura de la celda donde se encuentran las muestras es aumentada linealmente.

La medición del flujo de calor es casi directa, pues es proporcional a la potencia que el calorímetro consume. La diferencia de temperaturas entre las muestras es medida con dos termocuplas. Un esquema básico del montaje del calorímetro es presentado en la figura 2.1.

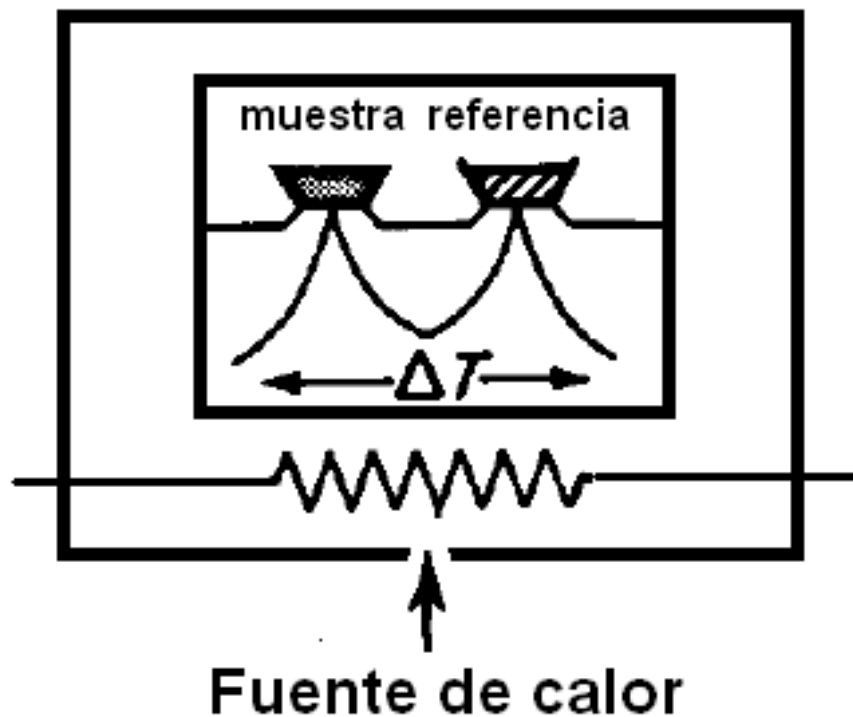


Figura 2.1: Esquema del calorímetro

El calorímetro utilizado para realizar la experiencia es un calorímetro de “flujo de calor”. Este tipo de calorímetros, a diferencia de los calorímetros de control de potencia, tiene sólo una fuente de calor, como se aprecia en la figura 2.1.

Debido a que para realizar el análisis es necesario aumentar la temperatura de la muestra, es esperable que esta sufra un proceso oxidativo que altera los resultados. Para evitar este fenómeno suele utilizarse flujos de gases libres de oxígeno, tales como nitrógeno y argón [6][9][10], que forman una atmósfera protectora en torno a la muestra.

Como resultado del análisis DSC se obtiene un gráfico de potencia por unidad de masa (flujo de calor entregado a la muestra de masa conocida) en función de la temperatura, llamado Curva de DSC

2.1.2. Curva de DSC

La curva obtenida luego de realizar la experiencia de DSC es llamada traza calorimétrica. Esta curva permite entre otras cosas, calcular la entalpía propia de una reacción, la que está determinada por el área bajo la curva del gráfico ΔC_p vs T. Es por esto que el método de DSC es un método cuantitativo. Otros resultados que pueden obtenerse de una curva calorimétrica son [8]:

- Identificación del comportamiento de las distintas fases en función de la temperatura
- Determinación del diagrama de fases
- Determinación del grado de cristalinidad
- Determinación de temperatura de transición vítrea

Algunas de las características de la curva calorimétrica son:

Línea Base: Es la curva obtenida con el instrumento sin muestras. Puede ser realizada con o sin el canastillo porta muestra, o con el mismo tipo de muestra en ambos canastillos.

Para transformaciones irreversibles esta línea base puede ser obtenida repitiendo la medición calorimétrica sobre una muestra, ya que, suponiendo cambios irreversibles, es de esperar que tras el primer análisis la muestra haya experimentado todos los cambios.

Peak: Aparece cuando el estado estacionario es interrumpido por una producción o un consumo de calor en la muestra. En el presente trabajo los peaks endotérmicos son graficados hacia arriba y los exotérmicos son graficados hacia abajo.

En la figura 2.2 se aprecia un típico peak calorimétrico, donde ϕ_m corresponde a la potencia entregada, T_p la temperatura máxima del peak y T_i y T_f las temperaturas de comienzo y fin de la transformación.

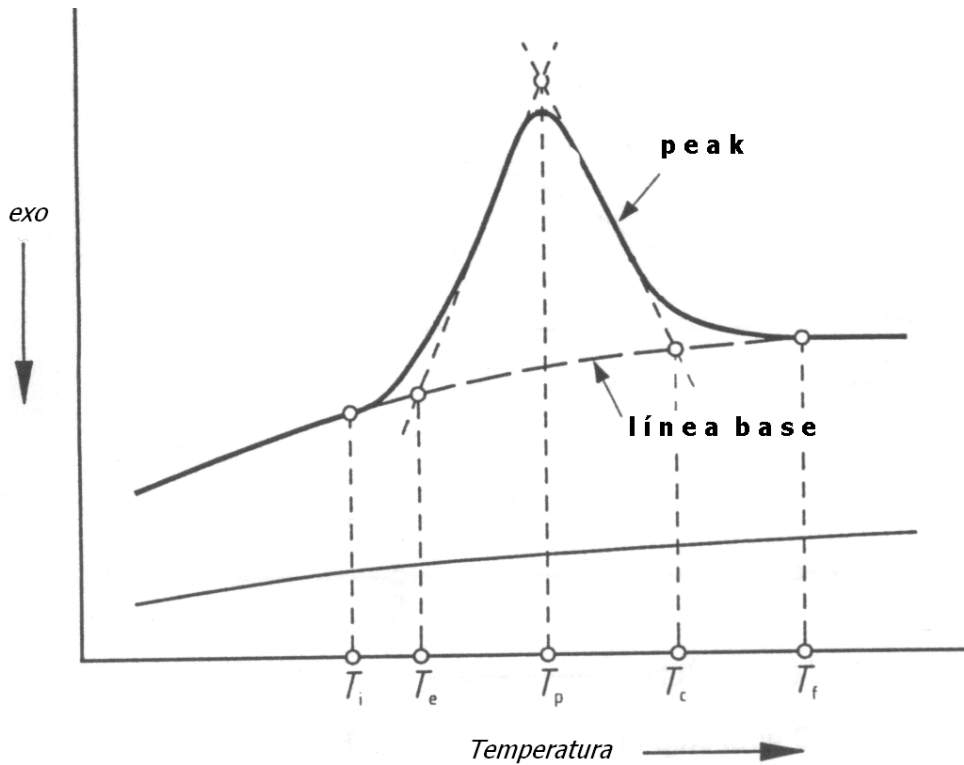


Figura 2.2: Partes de una curva calorimétrica

Para casos de de cambios abruptos o suaves de la pendiente de la curva base se puede utilizar alguno de los métodos presentados por G. Höne et al. [8]

2.1.3. Análisis de la Curva de DSC

A fin de desarrollar análisis energéticos de las trazas calorimétricas que se obtienen del DSC, la escala de potencia por unidad de masa ($[W/g]$) que es obtenida se expresa en unidades de energía por mol de aleación y por unidad de temperatura ($[J/(mol K)]$), lo que permite obtener un diferencial de calor específico ΔC_p como lo muestra la ecuación 2.1.

$$\frac{P}{m} \left[\frac{W}{g} \right] \Rightarrow \frac{P}{m} \times \frac{P_m}{\phi} \left[\frac{(J/s)(g/mol)}{g(K/s)} \right] = \Delta C_p \left[\frac{J}{molK} \right] \quad (2.1)$$

donde:

P = potencia emitida por el calorímetro $[W/g]$

m = masa $[g]$

P_m = peso molecular de la aleación $[g/mol]$

ϕ = velocidad de calentamiento lineal del DSC $[^{\circ}C/s]$

Luego de realizar esta transformación puede trabajarse directamente con el área bajo la curva como la entalpía de reacción de la muestra para cada uno de los procesos involucrados.

2.1.4. Modelo de Mehl-Johnson-Avrani (MJA)

Este modelo permite obtener la fracción transformada en una reacción, a través de las relaciones 2.2 y 2.3 [11] [12] [13].

$$f(t) = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (2.2)$$

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

donde:

f = fracción instantáneamente transformada

n = Índice de reacción, que da cuenta del orden de la reacción

k = rapidez de reacción [s^{-1}]

k_0 = constante [s^{-1}]

E_a = energía de activación

T = temperatura del proceso

R = constante universal de los gases = 8,314 [J/mol K]

Al combinar las ecuaciones 2.2 y 2.3 se obtiene una expresión que es dependiente del tiempo. Si se deriva con respecto al tiempo y luego, se integra desde el instante inicial ($t=0$) hasta el instante de reacción completada ($t=t_f$), se obtiene:

$$f(t) = 1 - \exp\left\{-n \int_{t_f}^0 \left(h_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right)^n t^{n-1} dt\right\} \quad (2.4)$$

En una curva calorimétrica, la fracción transformada hasta un tiempo t puede expresarse como el área hasta ese tiempo, dividida por el área total bajo el peak:

$$f(t) = \frac{\int_t^{-\infty} \frac{dQ}{dt} dt}{\int_{\infty}^{-\infty} \frac{dQ}{dt} dt} \quad (2.5)$$

donde:

donde $\frac{dQ}{dt}$ = flujo calórico producido en dt

En transformaciones donde ocurre superposición de fenómenos se asume que el calor detectado por el equipo es la suma del producido por cada reacción. Es decir:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_n^{i=1} A_i \frac{dF_i}{dt} \quad (2.6)$$

donde:

A_i = área bajo el peak, correspondiente al fenómeno i

F_i = calor de la fracción total transformada del fenómeno i

Para poder utilizar MJA en condiciones no-isotermas, se introduce el concepto de tiempo reducido de Ozawa , θ , que se define a través de la ecuación 2.7 [14].

$$\theta = \frac{RT^2}{\phi E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.7)$$

De esta manera, la expresión para la fracción transformada (denominada "y" en este caso) es:

$$y = 1 - \exp(-(k_0\theta)^n) \quad (2.8)$$

que al ser desarrollada, equivale a:

$$\ln\left\{\ln\left(\frac{1}{1-y}\right)\right\} = n\ln(\theta) + n\ln(k_0) \quad (2.9)$$

Al graficar 2.9 como función de $\ln(\theta)$, se obtiene una recta, cuya pendiente es representada por el factor n, y el intercepto es $n \cdot \ln(k_0)$.

2.1.5. Modelo de Kissinger y Kissinger Modificado

Para determinar la energía de activación E_a de la reacción, y el parámetro k_0 utilizado en la ecuación 2.3, se utiliza el modelo de Kissinger y Kissinger Modificado [12] [15].

Para calcular E_a es necesario encontrar el valor en el cual la curva asociada a la reacción toma un valor extremo, es decir, donde $df/dt = 0$. Usando esa última expresión, que $\phi = dT/dt = \text{cte.}$ y que $\frac{df}{dt} = \frac{df}{dT} \frac{dT}{dt}$, se obtiene:

$$\frac{df}{dt} = n \left[k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right]^n (1-f) (-\ln(1-f))^{1-\frac{1}{n}} \quad (2.10)$$

Si se deriva 2.10 con respecto a t, simplificando e igualando a 0, se obtiene:

$$\frac{E_a\phi}{RT^2} = nk_0 \left\{ \left(-\ln(1-f_p)^{n-\frac{1}{n}}\right) - \frac{n-1}{n} \left(-\ln(1-f_p)\right)^{\frac{-1}{n}} \right\} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.11)$$

donde:

T_p = temperatura del peak

f_p = fracción transformada para dicha temperatura

Si se considera que f_p no varía significativamente al utilizar diferentes velocidades de calentamiento, se puede tomar $\ln(\cdot)$ a ambos lados de la ecuación, resultando:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + B \quad (2.12)$$

ecuación conocida como el método de Kissinger.

Al incluir la función cinética, se obtiene el método de Kissinger Modificado (introducido por Mittemejer et al.)[15], que corresponde a:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right) \quad (2.13)$$

Al graficar 2.13 en función de $1/T_p$, se obtiene una recta de pendiente E_a/R y un intercepto $\ln\left(\frac{E_a}{Rk_0}\right)$, lo que permite determinar E_a y k_0 .

2.1.6. Modelo de Energía de Recristalización [16]

Un modelo utilizado para estimar la energía de recristalización de un material en función de algunas propiedades físicas y mecánicas es el presentado en la ecuación 2.14:

$$\Delta H_r = \frac{\rho}{\rho_s} \left\{ \frac{Gb^2}{4\pi A} \ln\left(\frac{m}{b\rho^{1/2}}\right) + \frac{Gb^2}{10} \right\} \quad (2.14)$$

,donde:

ρ = densidad de dislocaciones del material

ρ_s = densidad del material

G = módulo de corte

b = vector de Burger

m y A dos constantes estimadas en 4 y 0.85 respectivamente, para cristales fcc.

2.1.7. Modelo de Energía de Activación para Crecimiento de Grano [17]

El modelo presentado en la ecuación 2.15 es una correlación que permite obtener la energía de activación necesaria para que se produzca crecimiento de grano por difusión en materiales fcc, considerando que no existen defectos puntuales.

$$\frac{E_{CG}}{R \cdot T_M} \approx 17,77 \quad (2.15)$$

E_{CG} = energía de activación

R = constante universal de los gases (8,314[J/mol K])

T_M a la temperatura de fusión del material.

2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X o DRX es un método utilizado principalmente para detectar la presencia de distintas fases cristalinas presentes en una muestra y otros rasgos microestructurales. La técnica consiste en bombardear la muestra a estudiar con un haz de rayos x de longitud de onda λ , variando el ángulo de incidencia de los rayos en la muestra, θ . Un esquema del funcionamiento de un difractómetro de método de polvos es presentado en al figura 2.3.

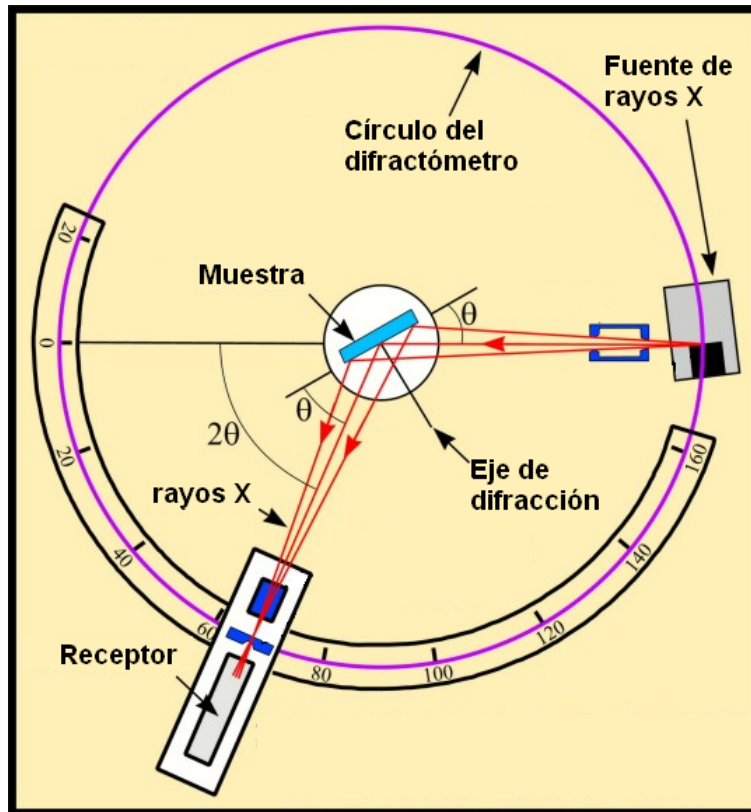


Figura 2.3: Esquema de funcionamiento y montaje de un difractómetro.

El principio básico de funcionamiento de esta técnica consiste en que los rayos x son difractados de manera constructiva por la estructura de la muestra si es que se cumple la ley de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2.16)$$

donde:

n es un entero

λ es la longitud de onda

d es la distancia interplanar de la estructura de la muestra

θ el ángulo de incidencia de los rayos x

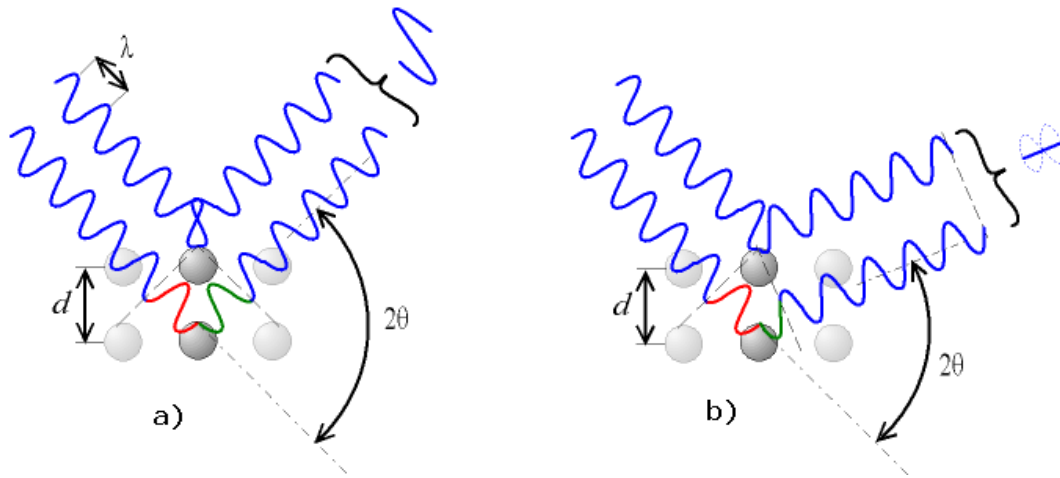


Figura 2.4: Difracción de Rayos X: a) constructiva , b) destructiva

Los rayos difractados interfieren constructivamente (tal como lo muestra la figura 2.4 a)), el receptor del difractómetro capta un peak energético. El conjunto de estos peaks es conocido como diagrama de difracción, y es único para cada estructura cristalina. De esta forma, por comparación con diagramas tabulados se puede determinar las fases cristalinas presentes en la muestra.

Además de las fases presentes el análisis DRX permite conocer otros rasgos microestructurales, tales como tamaño de cristalita, microdeformaciones, fallas de apilamiento, densidad de dislocaciones y otros defectos cristalinos.

Tal como se muestra en la figura 2.5, los distintos defectos cristalinos contribuyen al ensanchamiento y corrimiento al peak de difracción. Si se logra determinar el aporte de cada efecto por separado se puede lograr caracterizar y cuantificar cada uno de los defectos involucrados.

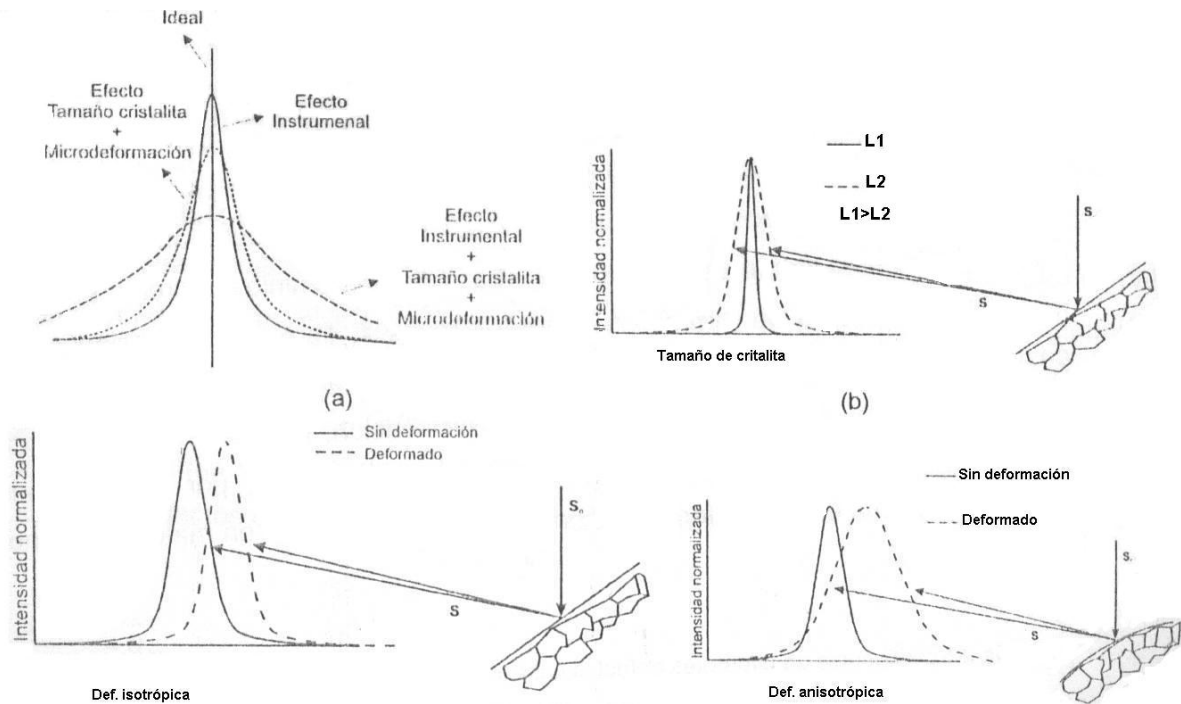


Figura 2.5: Aporte de diferentes fuentes al ensanchamiento del peak de difracción

La principal características del cobre, en relación a la difracción de rayos x es que tiene un empaquetamiento FCC, lo cual determina en gran medida las características del difractograma que de él se obtiene. En la tabla 2.1 se aprecian los principales planos que difractan en el cobre, sus intensidades relativas de difracción y ángulos 2θ a los que difractan.

Tabla 2.1: Principales planos de difracción del cobre, sus intensidades relativas y ángulos 2θ a los que difractan

2θ	Int	h	k	l
43.316	999	1	1	1
50.448	427	2	0	0
74.122	171	2	2	0
89.935	156	3	1	1

Los peaks correspondientes a los distintos planos de difracción del cobre pueden ser llamados indistintamente tanto por su nomenclatura hkl como por su orden de aparición en el eje 2θ . Es así, como el peak del plano 111 es llamado "peak 1", el correspondiente al plano 200 es llamado "peak 2", etc.

2.2.1. Metodología de Williamson-Hall (WH)

Este método se utiliza para determinar el tamaño medio de cristalita "D". Este método supone que la disminución de D causa un ensanchamiento del ancho medio de los peaks [5]. La ecuación utilizada en WH es la 2.17.

$$\beta_s = \frac{\varsigma \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \quad (2.17)$$

donde:

β_s es la contribución al ensanchamiento debida al tamaño de cristalita
 ς es una constante geométrica y para el cobre tiene un valor cercano a 0,9
y θ es el ángulo de bragg

Por otro lado, la metodología de WH supone que la deformación uniforme ϵ ($\epsilon = \Delta d/d$) en el material contribuye al ensanchamiento de los peaks de difracción, según la ecuación 2.18.

$$\beta_d = 4\epsilon \tan(\theta) \quad (2.18)$$

Así, el ensanchamiento medio debido a ambos aportes se puede escribir como la suma de las ecuaciones 2.17 y 2.18. Esta suma es directa ya que el método de WH supone que ambos aportes pueden modelarse por una función de Cauchy (aportes lorentzianos).

Sumando las dos ecuaciones se puede llegar a la expresión 2.19.

$$\beta_f \cdot \cos(\theta) = \frac{\varsigma \cdot \lambda}{D} + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (2.19)$$

Para realizar el análisis de WH debe considerarse que existe un ensanchamiento de los peaks que es independiente del tamaño de cristalita y de la microdeformación. Este ensanchamiento es debido al error introducido por el equipo, y debe ser restado. La relación entre el ancho experimental β_h , el ensanchamiento debido al equipo β_g y el ensanchamiento debido a microdeformación y tamaño de cristalita β_f es:

$$\beta_h^2 = \beta_g^2 + \beta_f^2 \quad (2.20)$$

$$\beta_h = \beta_g + \beta_f \quad (2.21)$$

Donde 2.20 corresponde a la expresión para el ajuste de Gauss y 2.21 a la expresión para el ajuste de Lorentz. La ecuación 2.19 puede ser resuelta gráficamente al graficarse $\sin(\theta)$ versus $\beta_f \cos(\theta)$.

Cabe destacar que el valor de la microdeformación encontrado por este método corresponde a la máxima microdeformación. La microdeformación promedio $\langle \epsilon^2 \rangle$ se calcula como:

$$\langle \epsilon^2 \rangle = \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}} \right) \epsilon \quad (2.22)$$

2.2.2. Metodología de Klug Alexander (KA) [18]

Este método es muy similar al de WH. La diferencia entre ambos métodos radica en que mientras WH supone aportes lorentzianos debidos a la componente de ancho de tamaño de cristalita y a la componente de ancho de microdeformación; el método de KA por otra parte, supone que el ensanchamiento debido a la microdeformación es del tipo gaussiano y el ensanchamiento debido al tamaño de cristalita es del tipo lorentziano, con lo que la suma de las ecuaciones 2.17 y 2.18 no es directa, y se obtiene la ecuación 2.23:

$$\frac{\beta_f^2}{\tan^2(\theta)} = \frac{\zeta \cdot \lambda}{D} \left(\frac{\beta_f}{\tan(\theta) \cdot \sin(\theta)} \right) + 16e^2 \quad (2.23)$$

En el método de KA la ecuación 2.23 reemplaza a la ecuación 2.19 del método de WH. Aparte de esta diferencia, la literatura consultada aconseja utilizar ancho medio integral, y no el ancho medido en la mitad del peak, para obtener mejores resultados. Salvo estas diferencias, el resto del método es idéntico al de WH.

2.2.3. Metodología de Warren Averbach (WA)

Esta metodología utiliza una aproximación por series de Fourier [5], por lo que un perfil de difracción puede ser escrito como:

$$f(s) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(A(n) \cdot \cos \left(2\pi L \left(\frac{s - s_0}{\lambda} \right) \right) + B(n) \cdot \sen \left(2\pi L \left(\frac{s - s_0}{\lambda} \right) \right) \right) \quad (2.24)$$

Los términos A(n) y B(n) son conocidos como coeficientes de Fourier y pueden ser obtenidos con las ecuaciones 2.25 y 2.26.

$$A(n) = \frac{1}{p} \int_{-p/2}^{p/2} f(s) \cos \left(\frac{2\pi n x}{p} \right) dx \quad (2.25)$$

$$B(n) = \frac{1}{p} \int_{-p/2}^{p/2} f(s) \sen \left(\frac{2\pi n x}{p} \right) dx \quad (2.26)$$

El coeficiente A(n) es el relevante para este método, ya que es el que está relacionado con el tamaño de cristalita y la microdeformación. A(n) puede escribirse como en la ecuación 2.27, donde A_n^s está relacionado con el tamaño de cristalita y A_n^d con la microdeformación.

$$A(n) = A_n^s A_n^d \quad (2.27)$$

$$A(n) = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos(2\pi l_0 Z_n) \rangle \quad (2.28)$$

Aplicando logaritmo a 2.28 y aplicando $\langle \cos(2\pi^2 l_0^2 Z_n^2) \rangle = 1 - 2\pi^2 l_0^2 \langle Z_n^2 \rangle$, se obtiene:

$$\ln(A(n)) = \ln(A_n^s) - 2\pi^2 l_0^2 \langle Z_n^2 \rangle \quad (2.29)$$

La ecuación 2.29 puede escribirse en función de los índices de reflexión:

$$\ln(A_L(n_0)) = \ln(A_L(h_0)^s) - 2\pi^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle L^2 \frac{h_0^2}{a^2} \quad (2.30)$$

Donde $h_0 = h^2 + k^2 + l^2$ y $L = na_3$. La ecuación 2.30 se puede graficar para distintos valores de n, con lo que se obtienen valores para L y $\langle \epsilon^2 \rangle$.

El tamaño de cristalita que entrega este método es el del área de la proyección de ésta sobre un plano perpendicular al vector de difracción.

2.2.4. Densidad de Dislocaciones (ρ)

Un método sencillo para evaluar la densidad de dislocaciones es el mostrado en la ecuación 2.31. Cabe destacar, que para utilizar este método, se debe contar con un valor de $\langle \epsilon^2 \rangle$.

$$\rho = \frac{K_{hkl} \langle \epsilon_L^2 \rangle}{a_0^2} \quad (2.31)$$

,donde: a_0 = parámetro de red ($a_0(\text{Cu}) = 3.615 \text{ [Å]}$)

K_{hkl} = constante que para el cobre se ha estimado en 40 [5].

2.2.5. Probabilidad de Falla de Apilamiento (α)

Las fallas de apilamiento son defectos bidimensionales que consisten en el ordenamiento distinto al patrón de un plano atómico. La presencia de fallas de apilamiento en un material con estructura cúbica desplaza los perfiles de difracción de los planos cristalinos. Como no se puede determinar exactamente la posición de una falla de apilamiento por DRX, se introduce el concepto de probabilidad de falla de apilamiento α . La expresión resumida que relaciona el desplazamiento de los perfiles de difracción con α , esta dada por la ecuación 2.32 y 2.33, para metales con estructura fcc. Donde θ_{111} y θ_{200} corresponden a los ángulos de Bragg de los planos 111 y 200, respectivamente. El valor $\Delta(2\theta)$ es la diferencia de ángulo del máximo de intensidad entre el material deformado (*def*) y un patrón de material recocido (*rec*). Restando las ecuaciones 2.32 y 2.33 se obtiene 2.34 para determinar el valor de α . El uso de los peaks correspondientes a estos planos se justifica debido a que sus máximos de intensidad se corren en direcciones opuestas.

$$\Delta(2\theta_{111}) = W_{111} \cdot \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha \cdot \tan(\theta_{111}) \quad (2.32)$$

$$\Delta(2\theta_{200}) = W_{200} \cdot \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha \cdot \tan(\theta_{200}) \quad (2.33)$$

Donde W es una constante que depende del plano que difracta. Para estructuras fcc se estima $W_{111}=1/4$ y $W_{200}=-1/2$.

$$(2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{def} - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{rec} = \frac{-45\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha (\tan(\theta_{200}) + \frac{1}{2}\tan(\theta_{111})) \quad (2.34)$$

2.3. Aleado Mecánico

El aleado mecánico es una técnica de procesamiento de polvos en estado sólido basado principalmente en la deformación plástica y reiteradas soldaduras y fracturas entre partículas en un molino de alta energía.

A través del aleado mecánico es posible formar una variedad de fases de equilibrio y fuera de éste. Entre las fases logradas fuera del equilibrio se incluyen sólidos supersaturados [19][20], fases cristalinas y cuasicristalinas metaestables [10], nanoestructuras y aleaciones amorfas [21] [22].

Algunas variables importantes a tomar en cuenta para realizar un proceso de Aleación Mecánica son:[22]

- Tipo de molino
- Material de contenedor del molino
- Velocidad de molienda
- Tiempo de molienda
- Distribución de tamaño de las bolas del molino
- Relación en peso entre bolas y polvos
- Atmósfera de molienda
- Agente de control del proceso (aditivo)
- Temperatura de molienda

Existen distintos tipos de molinos usados comúnmente para realizar aleado mecánico. Para realizar el presente estudio se utilizó un molino atritor, similar al presentado en la figura 2.6.

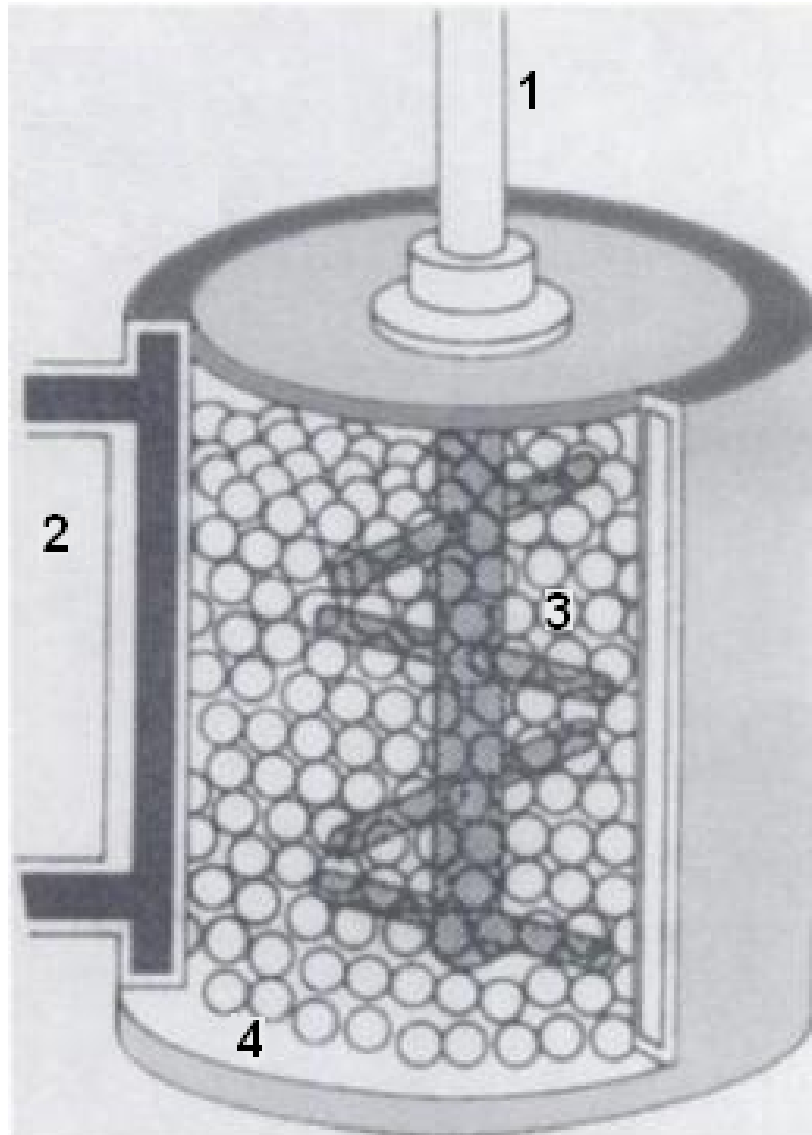


Figura 2.6: Esquema de un molino atritor: 1) eje, 2) sistema de enfriamiento, 3) paletas, 4) bola.

2.3.1. Mecanismo de Aleación

Durante el proceso de molienda de alta energía las partículas de polvo son aplastadas de reiteradamente, soldadas en frío, fracturadas, y vueltas a soldar. Cada vez que dos bolas chocan, cierta cantidad de polvos queda atrapada en medio. La fuerza del impacto es la causante de los procesos de aplastamiento, soldadura y fractura. En la figura 2.7 se puede apreciar de manera gráfica este proceso.

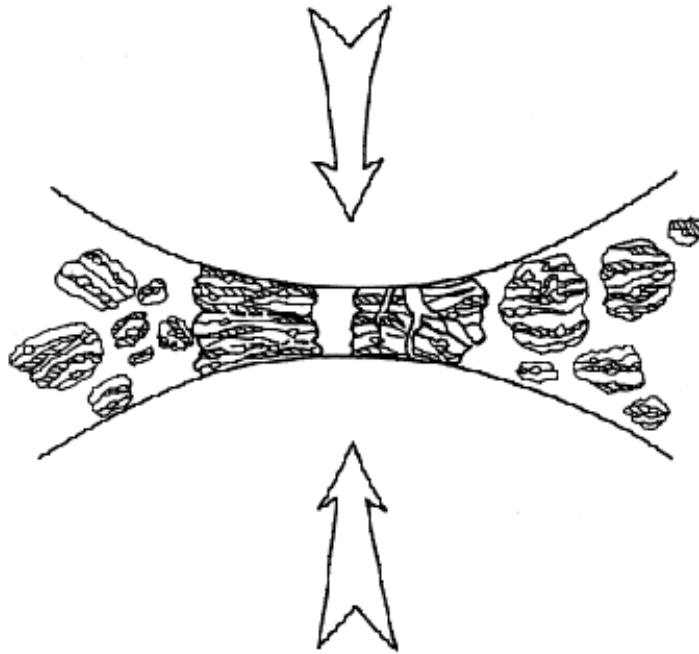


Figura 2.7: Proceso de molienda al interior del molino atritor

La tendencia general en un principio es a que, luego de las reiteradas soldaduras, se formen partículas 3 veces más grandes que los polvos originales. La característica principal de estas partículas es la forma de hojuelas, formadas por varias capas de los distintos elementos aleantes. Debido al endurecimiento por deformación plástica las partículas comienzan a fracturarse con mayor facilidad, y la tendencia de fractura predomina por sobre al de soldadura en frío, generando una reducción en el tamaño medio de los polvos. En una tercera fase, la reducción del tamaño de partícula se detiene, pero se sigue refinando el tamaño del grano. Luego de completado el proceso de aleado, generalmente, no se obtiene mayor refinamiento del tamaño de partícula que un 1% [22].

Al finalizar la molienda, el tamaño de partícula tiene baja varianza. Esto se debe a que las partículas grandes se fracturan con facilidad, mientras, las pequeñas se sueldan entre ellas, ya que soportan mejor la deformación plástica.

Como producto de la gran deformación plástica introducida en las partículas, estas presentan gran densidad de defectos cristalinos, tales como: dislocaciones, vacancias, fallas de apilamiento y bordes de grano. Estos defectos aumentan la difusividad de soluto en la matriz. Esto, principalmente debido a las menores distancias de difusión.

2.4. Análisis de Aleaciones Mecánicas Base Cobre

Las aleaciones mecánicas base cobre han sido estudiadas principalmente con el fin de mejorar las propiedades mecánicas (especialmente a altas temperaturas) de este material. Espinoza et al [23] estudiaron aleaciones de Cu-Ti-Al producidas por aleado mecánico, encontrando que nano dispersoides producidos in situ resultan muy efectivos limitando el crecimiento de grano. Como se aprecia en el estudio de Palma et al [4] para enfrentar problemas de creep, resulta más eficiente una aleación con dos tipos distintos de dispersoides. Esto puede deberse a que los dispersoides coherentes con la matriz limitan el mecanismo de creep por deslizamiento de granos, mientras los dispersoides incoherentes con la matriz frenan el mecanismo de ascenso de dislocaciones [3]. Se ha encontrado, en algunos sistemas base cobre, que al aumentar las concentraciones de los elementos aleantes se reduce la temperatura de precipitación de los elementos que se encuentran en solución sólida [19]

2.4.1. DSC en Aleaciones Mecánicas

Los resultados de análisis de DSC en aleaciones mecánicas tiende a ser diferente al de aleaciones obtenidas por fundición. Debido a la gran deformación plástica inducida durante el proceso es común observar bandas exotérmicas debidas a la unión de varios pequeños peaks de recuperación y recristalización. Otra zona exotérmica típica de aleaciones mecánicas es aquel atribuido al crecimiento de grano, el cual no debe ser confundido con procesos de precipitación ni cambio de fase.

La energía introducida en las partículas durante el proceso de aleación mecánica puede hacer que disminuya la temperatura de recristalización, tal como lo indica Aguilar et al. [24]. Esta energía por lo general resulta proporcional al tiempo de molienda a la que han sido sometidos los polvos. Es común encontrar peaks exotérmicos a temperaturas de entre 420[K] y 670[K] las que corresponden generalmente a la precipitación de fases de óxidos, carburos o intermetálicos [25]. Es recurrente que algunos peaks se traslapen, pudiendo generar cierta confusión en el análisis. Esto puede ocurrir, por ejemplo, con el peak de la recristalización y el de alguna precipitación, o con peaks de crecimiento de grano.

2.4.2. DRX en Aleaciones Mecánicas

Los resultados de análisis DRX en aleaciones mecánicas suelen ser bastante más complejos que los de aleaciones fundidas. Esto, debido principalmente a la gran cantidad de defectos cristalinos y a la gran refinación del tamaño de grano, que en algunos casos puede llevar a obtener materiales amorfos [26] o a la amorfización de algunas de las fases [23]. La formación de soluciones sólidas supersaturadas y los defectos cristalinos tienden a distorsionar el parámetro de red de los elementos puros, lo que contribuye a la dificultad de identificación de las fases presentes por medio de análisis de DRX.

Aleaciones mecánicas de Cu con distintos porcentajes de alúmina fueron estudiados por Rajcovic et al.[27] Después de 20 horas de molienda se obtuvo un tamaño de cristalita de aproximadamente 38[nm]

y una deformación del 0,35 %.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Diseño de la Experiencia

Constantes:

- Los polvos de cada material, a partir de los cuales se fabricarán las aleaciones son los mismos.
- El análisis DSC será llevado a cabo en el mismo calorímetro y bajo la misma atmósfera: nitrógeno.
- Las condiciones del análisis de DRX no serán variadas.
- Porcentaje de dispersoide en las aleaciones: las aleaciones tendrán un 5 % en volumen de dispersoide [28] [29] [30].

Variables:

- Velocidad de calentamiento de las experiencias calorimétricas DSC: 5, 10, 20, 30 [K/min].
- Procesos a los que ha sido sometida la muestra (molienda reactiva, extrusión).
- Elementos de las aleaciones: los estudios se realizarán sobre aleaciones binarias (Cu-Ti, Cu-Al y Cu-V), todas las cuales serán obtenidas por otros memoristas.

Resultados esperados:

- Tamaño de cristalita luego del aleado mecánico y luego de la extrusión
- Fases presentes luego del aleado mecánico y luego de la extrusión. Se espera obtener dispersoide de Al_2O_3 , TiC y VC. También es posible que se obtenga dispersión de intermetálicos Cu-Ti, de TiO_2 y nitruros de los distintos aleantes.

3.2. Procedimiento Experimental

3.2.1. Obtención de muestras

Se toman muestras de cada aleación luego de 30 horas de molienda reactiva en el molino atritor. También se realizan muestras de la aleación CuV luego de extruir a 1023[K]. Las aleaciones son producidas en el taller de Molina¹ utilizando el molino atritor y serán obtenidas por 3 memoristas. Para mayor explicación del proceso de obtención de las aleaciones consultar [28] [29] [30]. Para ver la composición entregada por el análisis químico, consultar el apéndice A.

3.2.2. Experiencias Calorimétricas

Se utilizan canastillos cilíndricos de cobre de 2[mm] de alto y 5[mm] de diámetro como portamuestras para el calorímetro. Los canastillos deben ser pesados, rellenos con los polvos respectivos y vueltos a pesar, para calcular la masa neta de la muestra analizada.

Deben llenarse 4 canastillos con la misma muestra, esto, para poder realizar el análisis a 4 distintas velocidades de calentamiento.

Para el caso de la aleación ya extruida se utilizan discos del material de 3[mm] de espesor y 4,5[mm] de diámetro. Estas muestras son cortadas en el Departamento de Ingeniería en Materiales con discos de alúmina montados en un cortador de baja velocidad.

Las muestras son estudiadas con velocidades de calentamiento de 5, 10, 20, 30 [K/min].

Como muestra de referencia se utiliza polvo de cobre recocido de alta pureza, en el caso de calorimetría de polvos, y trozos de cobre recocido en el caso de calorimetría de muestras extruidas. Es importante que la muestra de referencia presente una masa similar (diferencia de no más del 10 %) a la de la muestra a estudiar.

Para minimizar la oxidación durante el proceso de análisis se hace circular nitrógeno a través del calorímetro con un flujo aproximado de 40[ml/min].

Una pequeña guía de uso del software del calorímetro puede encontrarse en el apéndice D.

3.2.3. Análisis de Curvas de DSC

Lo primero que debe hacerse para poder trabajar con curvas calorimétricas es determinar su línea base y normalizar la curva con respecto a ella. Esto implica girar la curva de tal forma de dejar la línea base horizontal sin cambiar la temperatura de ninguno de los peaks. Para enderezar la línea base se utiliza la opción "rotate" del software TA Universal Analysis 2000. El segundo paso es transformar la potencia ΔP a calor específico ΔC_p , lo que se realiza por el método explicado en la sección 2.1.3.

Para realizar el análisis energético de las curvas se debe identificar cada peak, su temperatura (T_p), y las temperaturas de comienzo (T_0) y fin (T_f) de la reacción correspondiente al peak en cuestión. Una

¹Laboratorio de Metalurgia de Polvos, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Chile.

vez identificadas todas estas temperaturas en un curva se puede proceder a calcular la energía de cada reacción, tal como se indica en las secciones 2.1.4 y 2.1.5.

3.2.4. Estudio de estabilidad microestructural entre 700 y 800 [°C]

Dado que el calorímetro Q20 solo puede realizar calentamientos hasta 700 [°C], se deben realizar análisis complementarios a mayores temperaturas, que son mayores que la temperatura de extrusión, pero que podrían ser alcanzadas durante la operación del material. Estos análisis se desarrollan en un “SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA” de TA Instruments ubicado en el Laboratorio de Análisis Térmico del Departamento de Física la Universidad de Santiago de Chile, cuyo encargado es el profesor Daniel Serafini. El equipo SDT 2960 realiza simultáneamente una calorimetría diferencial de barrido (DSC) y un análisis de termogravimetría (TGA). Las muestras encapsuladas son entregadas al profesor Serafini, quien realiza las calorimetrías con una velocidad de calentamiento de 20[K/min]. Los resultados obtenidos son analizados con el software Universal Analysis.

3.2.5. Difracción de Rayos X

Las muestras son encapsuladas y llevadas al laboratorio de difracción de rayos X ubicado en el Departamento de Física. En este laboratorio se realiza el análisis de DRX y se entrega el resultado a ser interpretado. El equipo utilizado para la difracción es un difractómetro para muestras policristalinas Siemens D5000. La radiación utilizada es producida por un tubo de rayos x de cobre y tiene carácter monocromático de longitud de onda de 1.54056 [angstrom](componente $K_{\alpha 1}$), ya que está equipado con un monocromador de grafito que filtra la componente $K_{\alpha 2}$. Los ángulos 2θ a los cuales se desea hacer el análisis son seleccionados con el fin de encontrar los precipitados más probables (de acuerdo a bibliografía consultada y a energías libres de formación). Los ángulos a los que difractan los precipitados buscados se encuentran en el “International Centre for Diffraction Data”. Algunos ángulos de difracción consultados se presentan en el apéndice B.

Los resultados son entregados en un formato que puede ser traspasado a una tabla de datos de Excel o algún programa de análisis de datos. Para calcular anchos medios de peaks, se utiliza el software Fytk 0.8.2, por medio del cual se ajustan funciones estadísticas a cada peak.

3.2.6. Determinación de Fases

Las curvas calorimétricas muestran peaks de posible precipitación de fases. Es prácticamente imposible determinar a que fase corresponde cada peak solamente con la información entregada por el análisis DSC. Para poder determinar la fase precipitada en cada peak se requiere de un análisis de DRX o TEM a las temperaturas de finalización del peak. Al no estar esta tecnología al alcance del alumno se optará por realizar un análisis DRX a una muestra “templada”. El método consiste en calentar la muestra hasta la temperatura de interés, y luego enfriarla lo más rápido posible, para retener lo mejor posible

su microestructura. La temperatura de interés hasta la que se calienta es la temperatura de supuesta precipitación, la que en la práctica, corresponde a la temperatura de finalización del peak exotérmico.

El calentamiento y enfriamiento de las muestras se realiza en el calorímetro Q20 con el accesorio de enfriamiento (cooler). Se utilizan velocidades de calentamiento de 30[K/min] hasta la temperatura de término del peak correspondiente. Luego se enfría a 30[K/min]. Esta es la mayor velocidad de enfriamiento del equipo, y aunque no sea tan rápido como se desea (en estudios anteriores se utilizó 100[K/min] [25]) se cree que es suficiente para retener la fase formada. El enfriamiento se realiza dentro del mismo calorímetro y bajo ambiente de hidrógeno, lo cual previene de una excesiva oxidación. Cada "corrida" calorimétrica produce unos 150[mg] o 200[mg] de polvo, por lo cual es necesario repetir 5 veces el método para obtener polvos suficientes para un análisis de difracción. El análisis de difracción es realizado de la misma manera que el explicado en la sección 3.2.5. Las fases son reconocidas utilizando la base de datos del laboratorio de difracción. Los ángulos elegidos para la difracción fueron seleccionados con el objetivo de encontrar los precipitados de mayor probabilidad de formación (según bibliografía consultada y las energías libres de formación).

3.2.7. Recocido de Polvos de Cobre

Los polvos de cobre recocido se utilizan para sustraer el error experimental a los anchos de peak de los difractogramas de las aleaciones.

Para lograr el recocido se utiliza un horno tubular con un volumen interno de 190[cm³]. El cobre es dispuesto lo más homogéneamente posible sobre una canoa de alúmina, la cual se introduce dentro del horno. El recocido se realiza a 673[K] durante 3 horas con un flujo de 19[ml/min] de un gas de 10 % hidrógeno y 90 % nitrógeno, para evitar la oxidación del material.

3.2.8. Difracción a Alta Temperatura

Estos análisis fueron realizados en España por los profesores J.M. Criado y M.J. Dianez [31]. Los polvos le son entregados a los profesores indicados, quienes hace las mediciones en España variando la temperatura de la muestra a razón de 20[K/min] y devuelve tablas con los valores de los máximos de los peaks detectados y el ancho medio de cada peak.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

En la presente sección se presentarán los resultados obtenidos de los estudios realizados a las aleaciones obtenidas.

4.1. Resultados de DSC

4.1.1. Resultados de Calorimetría a los Polvos Aleados

El análisis calorimétrico fue realizado en el laboratorio de calorimetría y termo-gravimetría. El software del calorímetro entrega un gráfico de flujo de calor [W/g] v/s temperatura [°C]. Las curvas son trabajadas para enderezar la línea base y presentadas en la forma de unidades de ΔC_p v/s temperatura absoluta.

Las curvas calorimétricas obtenidas para las aleaciones de CuAl, CuV y CuTi de 30 horas se presentan en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente.

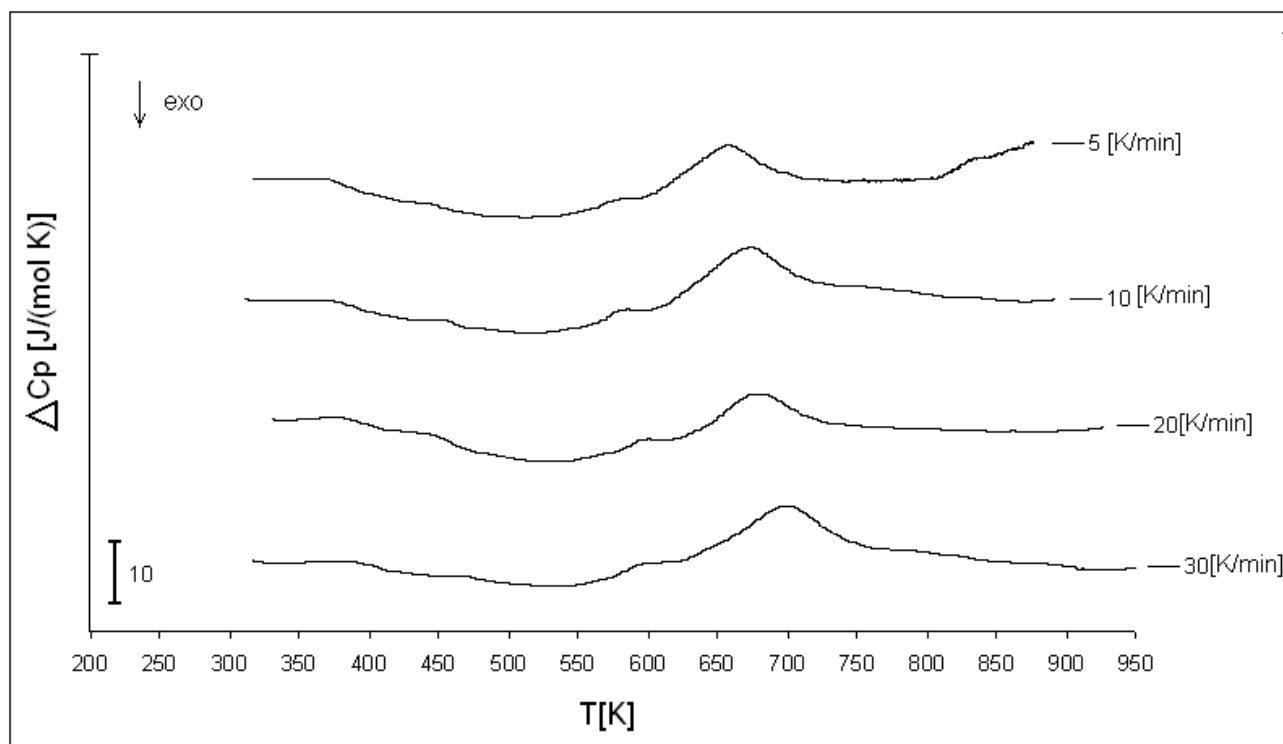


Figura 4.1: Curvas calorimétricas de aleación CuAl de 30 horas, realizada a 5, 10, 20, 30 [K/min]

Pese a la dificultad de determinar la línea base para las curvas, se puede inferir que existen zonas exotérmicas entre 400 y 600[K] y un peak endotérmico cercano a los 700[K]. Dado que la temperatura de los peak para curvas a distinta velocidad de calentamiento, las temperaturas aquí mencionadas se referirán siempre a la curva de calentamiento a 30[k/min].

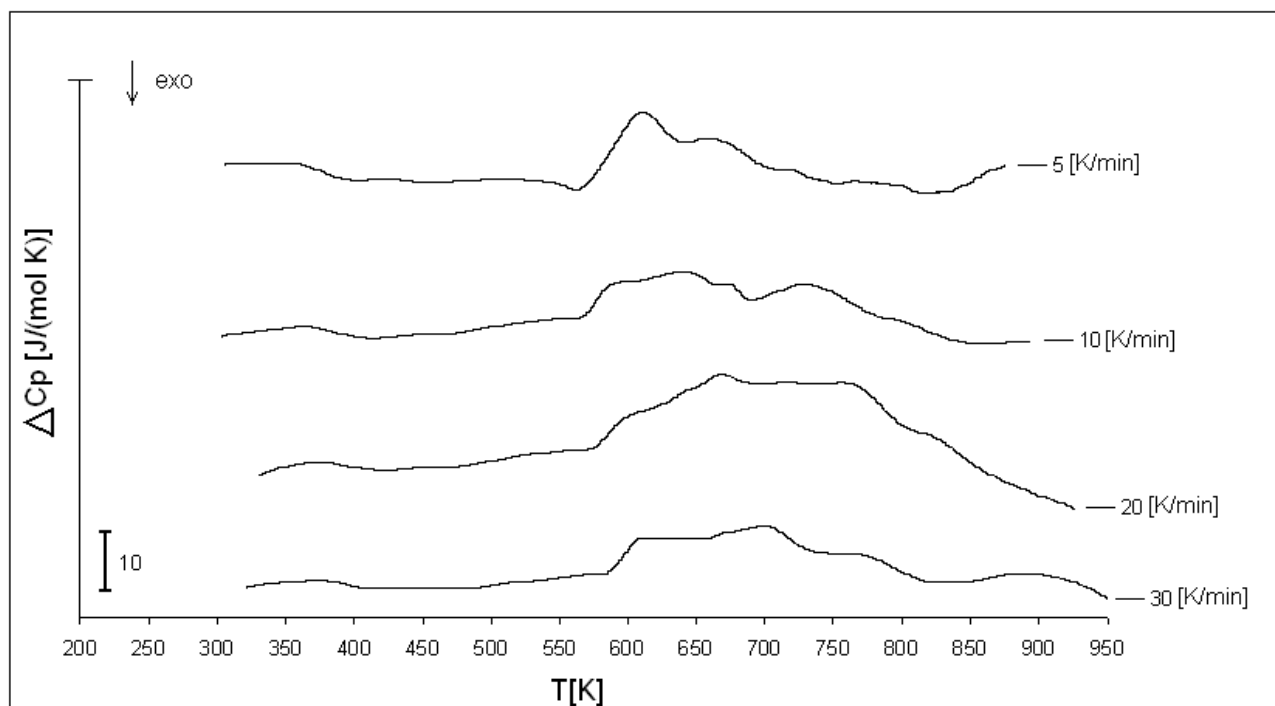


Figura 4.2: Curvas calorimétricas de aleación CuV de 30 horas, realizada a 5, 10, 20, 30 [K/min]

Al igual que en el caso anterior, se aprecia una zona exotérmica entre 400 y 600[K], seguida de una zona exotérmica entre 600 y 800[K]. Después de los 800[K] las curvas parecieran tener una zona exotérmica que no se logra apreciar con claridad debido a la imposibilidad de definir la línea base. A diferencia de las curvas de CuAl, las curvas de CuV obtenidas a distintas temperaturas muestran ciertas diferencias a partir de los 600[K]. Esto no pudo evitarse pese a realizar varias corridas calorimétricas para cada velocidad de calentamiento.

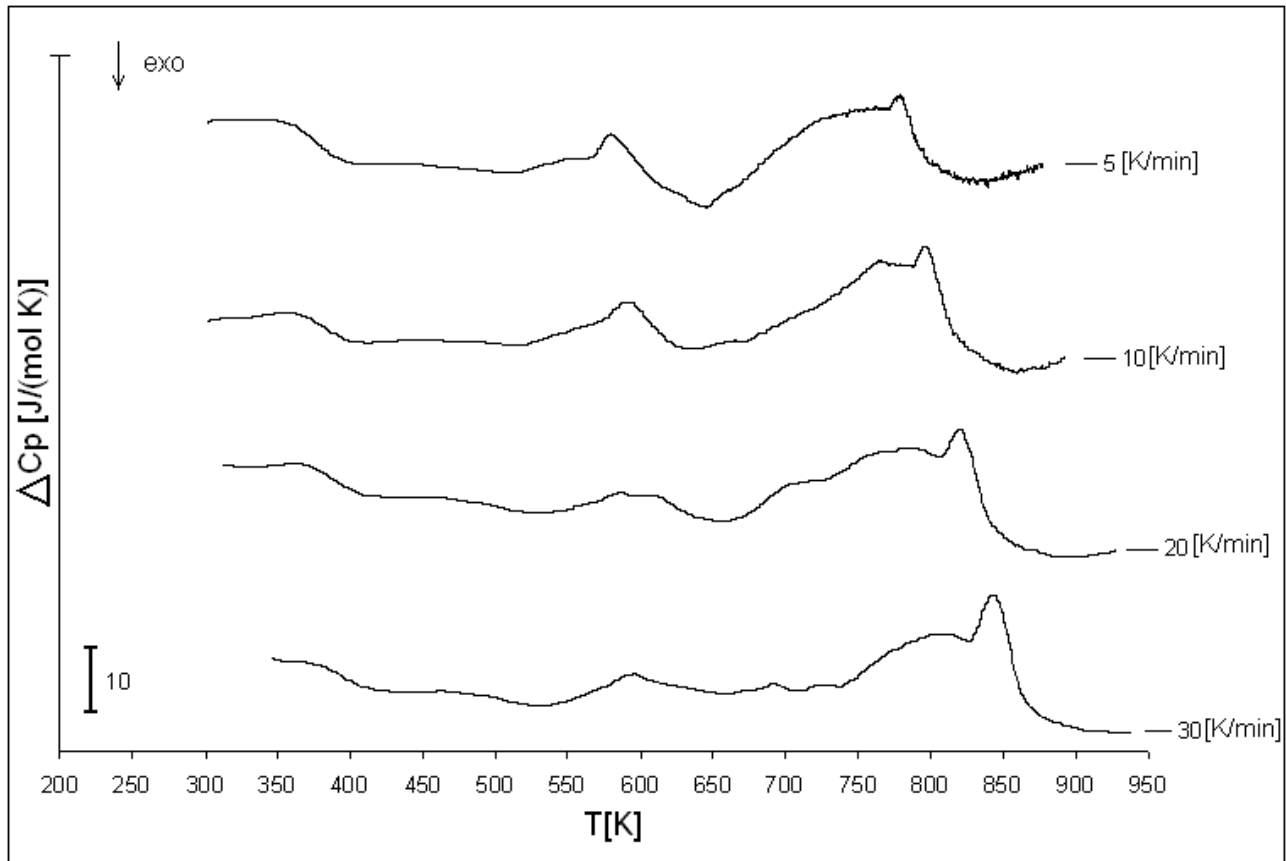


Figura 4.3: Curvas calorimétricas de aleación CuTi de 30 horas, realizada a 5, 10, 20, 30 [K/min]

Las curvas calorimétricas de la aleación de CuTi muestran una zona exotérmica entre los 400 y los 550[K]. Luego, a los 600[K] presenta un aparente peak endotérmico seguido de una zona exotérmica entre los 650 y 700[K]. Se habla de “aparente” peak endotérmico porque es posible que este no sea un peak, sino que simplemente una zona sin reacciones entre dos zonas exotérmicas. Como ya se ha dicho anteriormente, este tipo de incertezas se deben a la dificultad para determinar la línea base de las curvas. Entre 750 y 870[K] hay una zona exotérmica con un marcado peak en 850[K].

4.1.2. Método de Kissinger a Curvas de Polvos de la Aleación CuAl

Las curvas de aleación CuAl presentan 4 picos aparentes, indicados en la figura 4.4

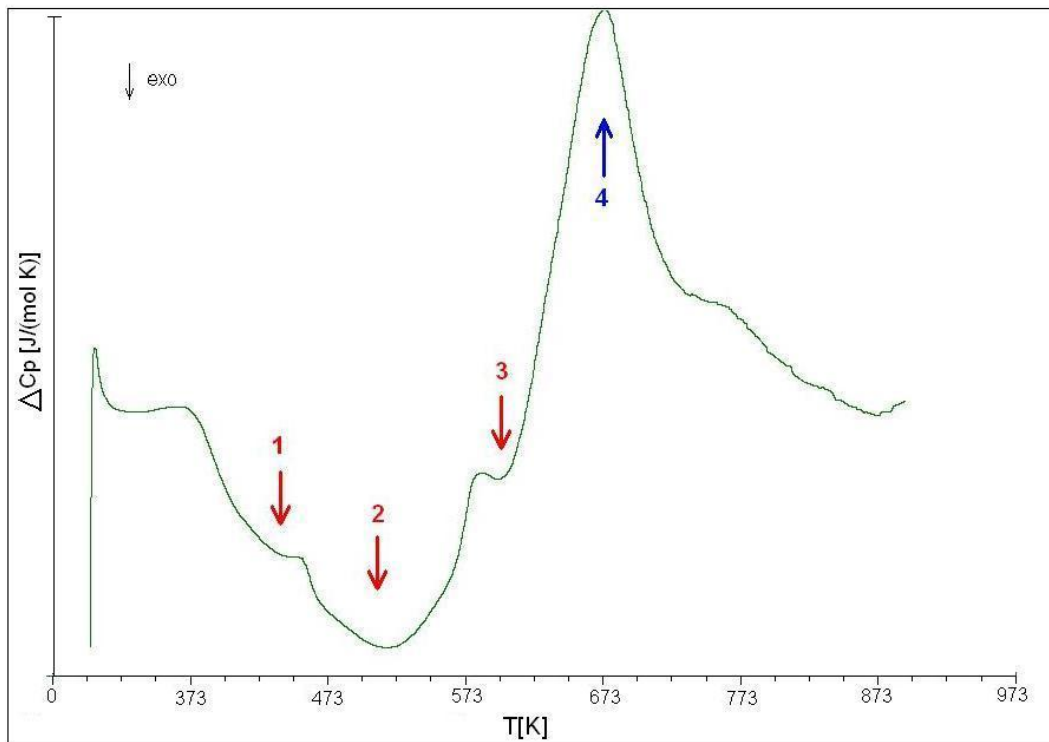


Figura 4.4: Peaks aparentes de las curvas calorimétricas de la aleación de CuAl

Los peaks 1, 2 y 3 corresponden a reacciones exotérmicas y el peak 4 es de carácter endotérmico. Los valores de temperatura de cada peak para las distintas velocidades de calentamiento pueden apreciarse en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Temperaturas de los distintos peaks de la aleación CuAl de 30 horas de molienda

velocidad [K/min]	peak 1 [K]	peak 2 [K]	peak 3 [K]	peak 4 [K]
5	443	513	590	658
10	447	515	596	675
20	454	532	612	680
30	469	535	618	700

Al aplicar el modelo de Kissinger modificado a los valores de la tabla 4.1 se obtienen aproximaciones lineales mostradas en las figuras 4.5.

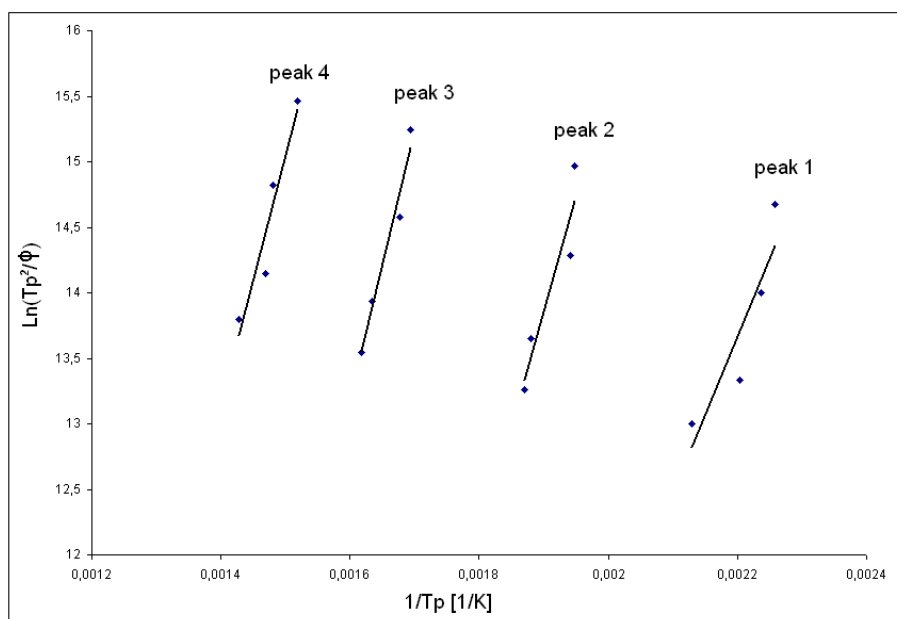


Figura 4.5: Método de Kissinger para los peaks de la aleación de CuAl de 30 horas de molienda

Las energías de activación de reacción (E_a) y las constantes (k_0) son obtenidas a partir de las linealizaciones y se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Energías de activación y constantes de Ahrenius para los distintos peaks de la aleación CuAl de 30 horas de molienda

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
E_a [kJ/mol]	100	145	170	160
k_0 [s^{-1}]	4.82E+09	4.63E+12	1.04E+13	1.53E+10

4.1.3. Método de Kissinger a Curvas de polvos de la Aleación CuV

Las curvas de aleación CuV presentan 4 peaks aparentes, indicados en la figura 4.6

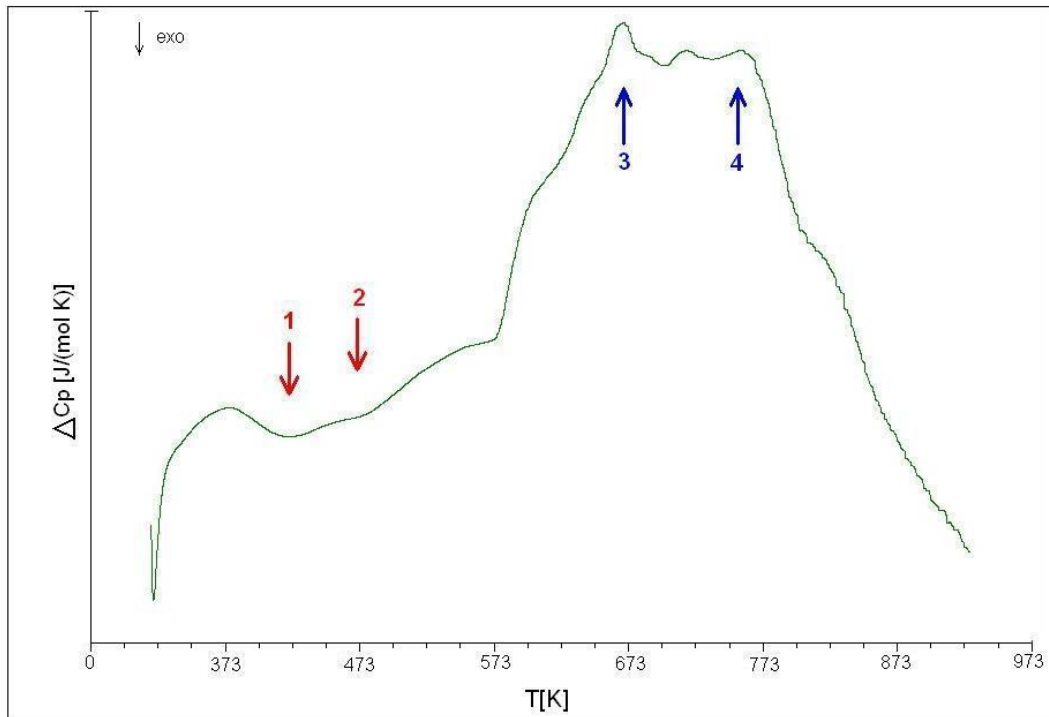


Figura 4.6: Peaks aparentes de las curvas calorimétricas de la aleación de CuV de 30 horas de molienda

Los peaks 1 y 2 son exotérmicos, mientras los peaks 3 y 4 son endotérmicos. Los valores de temperatura para las curvas de aleación CuV son presentados en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Temperaturas de los distintos peaks de la aleación de CuV de 30 horas de molienda

velocidad [K/min]	peak 1 [K]	peak 2 [K]	peak 3 [K]	peak 4 [K]
5	403	458	614	717
10	419	464	646	737
20	430	481	672	763
30	434	493	704	775

Al aplicar el modelo de Kissinger modificado a los valores de la tabla 4.3 se obtienen buenas aproximaciones lineales para todos los peaks, las que se aprecian en las figuras 4.7.

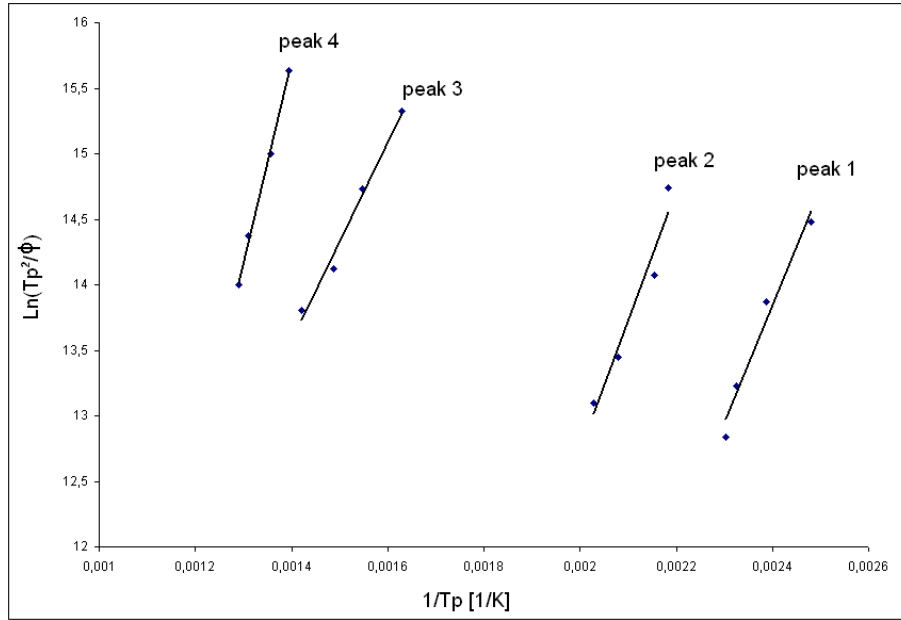


Figura 4.7: Método de Kissinger para los peaks de la aleación de CuV de 30 horas de molienda

Las energías de activación de reacción E_a y las constantes k_0 de cada peak se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Energías de activación y constante de Ahrenius para los distintos peaks de la aleación CuV de 30 horas de molienda

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4
E_a [kJ/mol]	75	83	63	127
k_0 [s^{-1}]	1.91E+07	1.24E+07	3.68E+02	4.77E+06

4.1.4. Método de Kissinger a Curvas de polvos de la Aleación CuTi

Las curvas de aleación de CuTi presentan 5 peaks. Los peaks 1, 2 y 4 presentan carácter exotérmico, mientras los peaks 3 y 5 son endotérmicos. Esto puede apreciarse mejor en la figura 4.8

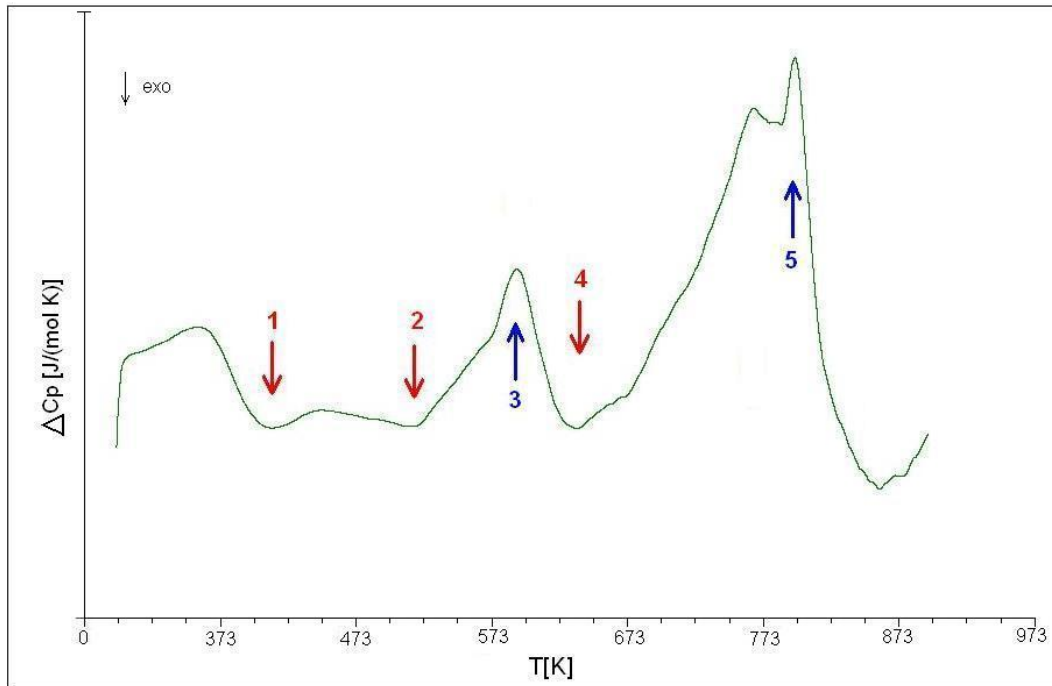


Figura 4.8: Peaks aparentes de las curvas calorimétricas de la aleación de CuTi de 30 horas de molienda

Los valores de temperatura para las curvas de aleación cobre titanio se pueden apreciar en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Temperaturas de los distintos peaks de la aleación de CuTi de 30 horas de molienda

velocidad [K/min]	peak 1 [K]	peak 2 [K]	peak 3 [K]	peak 4 [K]	peak 5 [K]
5	418	516	585	648	779
10	423	521	596	654	799
20	440	534	602	663	823
30	442	541	605	672	845

Al aplicar el modelo de Kissinger a los datos de la tabla 4.5 se las correlaciones lineales, las que se aprecian en las figuras 4.9.

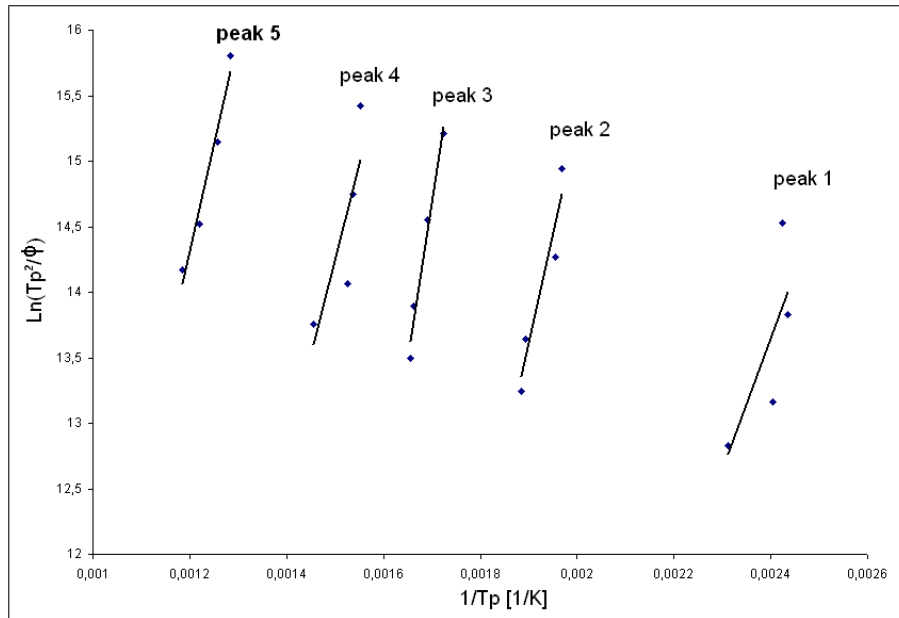


Figura 4.9: Método de Kissiger para los peaks de la aleación de CuTi

Estas aproximaciones permiten calcular los valores de E_a y k_0 , los que se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Energías de activación y constante de Ahrenius para los distintos peaks de la aleación CuTi de 30 horas de molienda.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5
E_a [kJ/mol]	85	140	200	120	140
k_0 [s^{-1}]	4.63E+08	1.22E+12	3.48E+15	1.91E+07	4.14E+06

El método de Mehl-Johnson-Avrani no pudo ser aplicado a ninguna de las aleaciones debido a la dificultad para establecer la línea base de las curvas, y por ende, la imposibilidad de determinar el punto de partida y de término de cada peak.

4.1.5. Peaks de Recristalización

Si bien no es posible calcular la energía de reacción de cada peak con mucha certeza, pueden aproximarse, para determinar ordenes de magnitud.

Puede pensarse que la zona exotérmica ubicada en torno a los 500[K] corresponda a recristalización del material, ya que esto concuerda con el estudio de recristalización de cobre deformado en frío, en el que se encuentran temperaturas de recristalización cercanas a los 550[K] [32]. Sin embargo, esta

posibilidad se descarta, y se opta por atribuir al proceso de recristalización la zona endotérmica ubicada después de los 850[K]. Esta temperatura se encuentra más cercana a la encontrada por Aguilar et al. [24], donde se estima una temperatura de recristalización de 773[K].

El aumento de la temperatura de recristalización con respecto a la encontrada por Aguilar podría deberse a la presencia de partículas dispersas, encontradas mediante metodología TEM en las aleaciones [28] [29] [30].

Al analizar las microdurezas a distintas temperaturas de recocido obtenidas por Estay (CuV) [30] y Egaña (CuTi) [29], se puede ratificar que en la aleación de CuV la disminución de dureza se hace importante luego de los 873[K]. Sin embargo, este descenso en la dureza coincide con la aparición de una nueva fase de origen líquido [30], la que podría hacer que disminuya la dureza del material.

Para la aleación de CuTi no se aprecian grandes disminuciones en la dureza hasta los 1173 [K]. Para la aleación de CuAl [28] sólo hay datos de dureza a 873[K]. A esta temperatura de recocido no se produce una disminución notoria de la dureza. El gráfico de las microdurezas obtenidas por Egaña, Estay y Figueroa se encuentra en el apéndice E.

Si bien, con los datos disponibles no puede asegurarse que se presente recristalización en ninguno de los 3 materiales, dentro de los rangos estudiados, se puede suponer que si existiera, la recristalización no obedecería a un mecanismo clásico.

El mecanismo clásico de recristalización presupone una disminución del tamaño de grano producto de nucleación de nuevos subgranos. Sin embargo, esto no se ve reflejado en los resultados que se verán en la sección 4.4, donde el tamaño de grano crece en todo el rango de temperaturas estudiado. Por esto, es de suponer que esta recristalización obedece más al mecanismo de rotación y coalescencia de granos que al de nucleación de subgranos. Es posible que, dado el tamaño nanométrico de los granos, la eliminación de defectos por recuperación sea más importante que esta recristalización. Esto porque es más fácil llevar una dislocación hasta un borde de grano (dada la corta distancia de desplazamiento) que generar subgranos más pequeños. Este proceso de recuperación debe ser, en parte, responsable de la zona exotérmica entre 400 y 550[K].

Al aplicar el modelo de recristalización expuesto en la sección 2.1.6 a las tres aleaciones, se obtienen valores de 120[J/mol], 96[J/mol] y 104[J/mol] para las aleaciones de CuAl, CuV y CuTi respectivamente. La diferencia entre los valores se debe principalmente a la diferencia en la densidad de dislocaciones calculadas para las aleaciones en la sección 4.2.6. Para realizar los cálculos se utilizó un valor de $b=0,255[\text{nm}]$, correspondiente al b del cobre. Los módulos de corte utilizados, $G_{Al}=45,37[\text{GPa}]$, $G_V=46,01[\text{GPa}]$ y $G_{Ti}=45,94[\text{GPa}]$, fueron calculados como una proporción entre el módulo de corte del cobre y el del metal aleante, en función de la masa de cada metal en la aleación. Las densidades de las aleaciones son: $\rho_{Al}=8772[\text{kg}/\text{m}^3]$, $\rho_V=8874[\text{kg}/\text{m}^3]$ y $\rho_{Ti}=8826[\text{kg}/\text{m}^3]$.

Los valores de energía de reacción estimados para las zonas exotérmicas ya mencionadas oscilan entre

150[J/mol] en el caso de CuTi y 300[J/mol] para el CuV. Este cálculo sólo es usado como referencia porque depende de los puntos escogidos en la curva. El hecho que las energías medidas (estimadas) sean mayores que las teóricas no hace más que aumentar las dudas se si las aleaciones recrystalizan dentro de los rangos de temperaturas estudiados.

4.1.6. Peaks Endotérmicos

Los peaks endotérmicos que se encuentran en las tres aleaciones entre los 650[K] y los 800[K] parecen corresponder a disoluciones de compuestos metaestables, formados durante la molienda o, más probablemente, durante el calentamiento. Posiblemente las zonas exotérmicas entre 400 y 550[K] sean en parte producto de la precipitación de estas fases.

Resultados similares fueron obtenidos por Elgueta [33] en donde se habría producido una precipitación de compuestos intermetálicos Cu_4Ti en una aleación Cu-4 %Ti-1 %Cr. Si bien la aleación de Elgueta fue obtenida por fundición, es posible que estos resultados sean válidos para ambos procesos de aleado.

4.1.7. Energía de Activación para Crecimiento de Grano

Aplicando el modelo visto en 2.1.7 a las aleaciones se obtiene la tabla 4.7. La temperatura de fusión del material fue determinada observando los diagramas de fases en equilibrio de las aleaciones, adjuntos en el apéndice C.

Tabla 4.7: Energías de activación para crecimiento de granos sin defectos puntuales

	CuAl	CuV	CuTi
T_M [K]	1351	1733	1326
E_{CG} [kJ/mol]	200	256	196

Estas energías de activación son, en general, mayores a las obtenidas para todos los peaks exotérmicos de las aleaciones estudiadas. Esto puede explicarse con el hecho de que este modelo no considera fallas puntuales (vacancias), las cuales claramente están presentes en las aleaciones y facilitan el crecimiento de grano por difusión atómica y baja la energía de activación real del proceso. Además, para tamaños de cristalita bajos es importante el crecimiento de grano por coalescencia, mecanismo que no es bien modelado por la correlación utilizada. Se espera que el valor real para la energía de activación de crecimiento de grano varía en función del tamaño de grano (lo que a su vez varía en función de la temperatura), y que su valor promedio se encuentre entre el de las energías de activación de ambos mecanismos de crecimiento.

Sólo el peak 3 de la aleación CuTi (figura 4.8) tiene una energía similar a la calculada con el modelo. Pero al tratarse de un peak endotérmico sólo podría ser una disolución de algún compuesto de titanio dentro del cobre.

En la sección 4.4 se verá que el crecimiento de grano es un proceso que ocurre continuamente por sobre 323[K].

4.1.8. Resultados de Estudio de Estabilidad Microestructural entre 700 y 800 [°C]

Los resultados de las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 fueron obtenidos en el Laboratorio de Análisis Térmico del Departamento de Física la Universidad de Santiago de Chile y fueron obtenidos por el profesor Daniel Serafini.

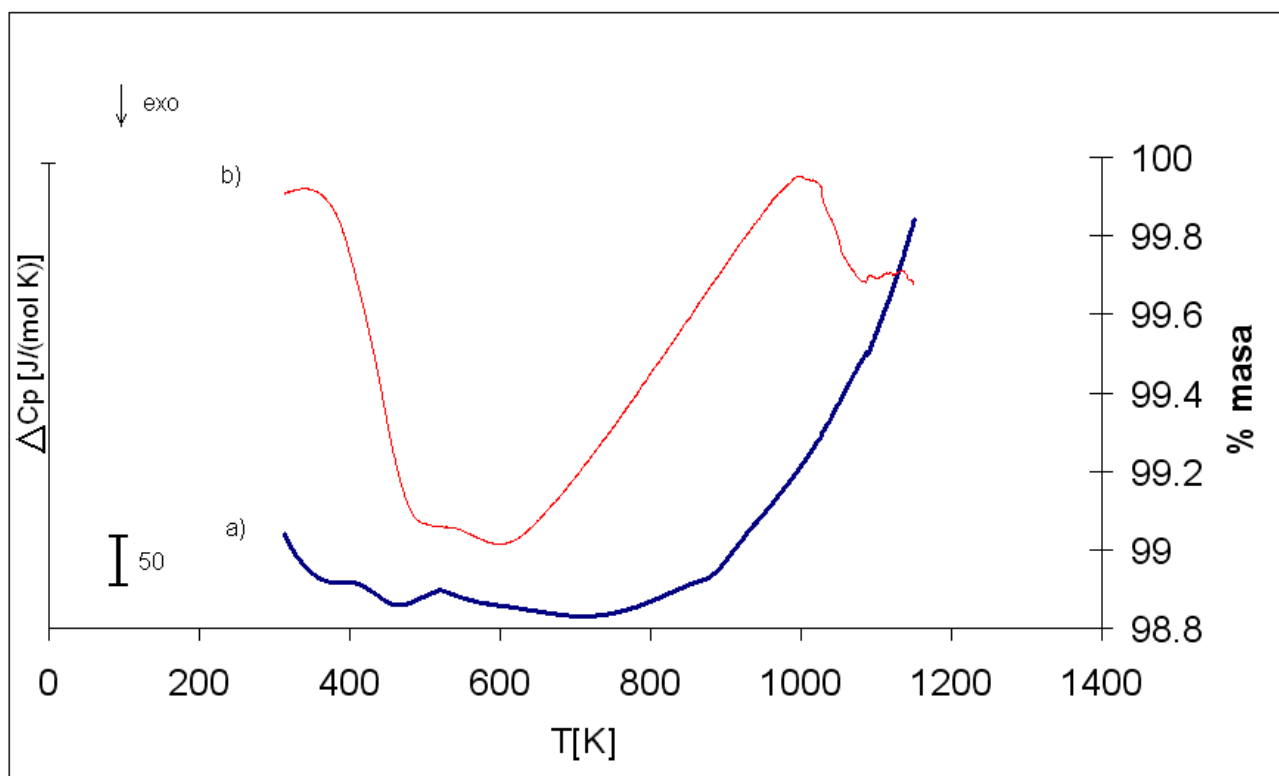


Figura 4.10: a) Curva calorimétrica de aleación CuAl de 30 horas b) Curva de variación de masa durante la calorimetría

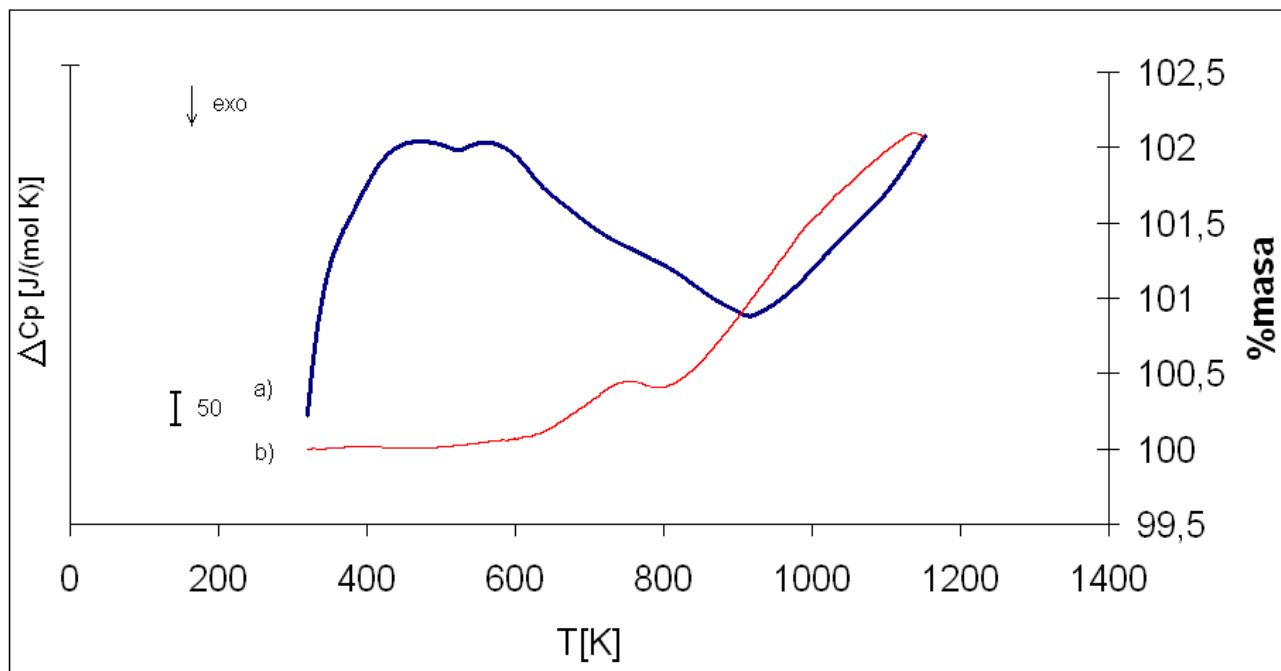


Figura 4.11: a) Curva calorimétrica de aleación CuV de 30 horas b) Curva de variación de masa durante la calorimetría

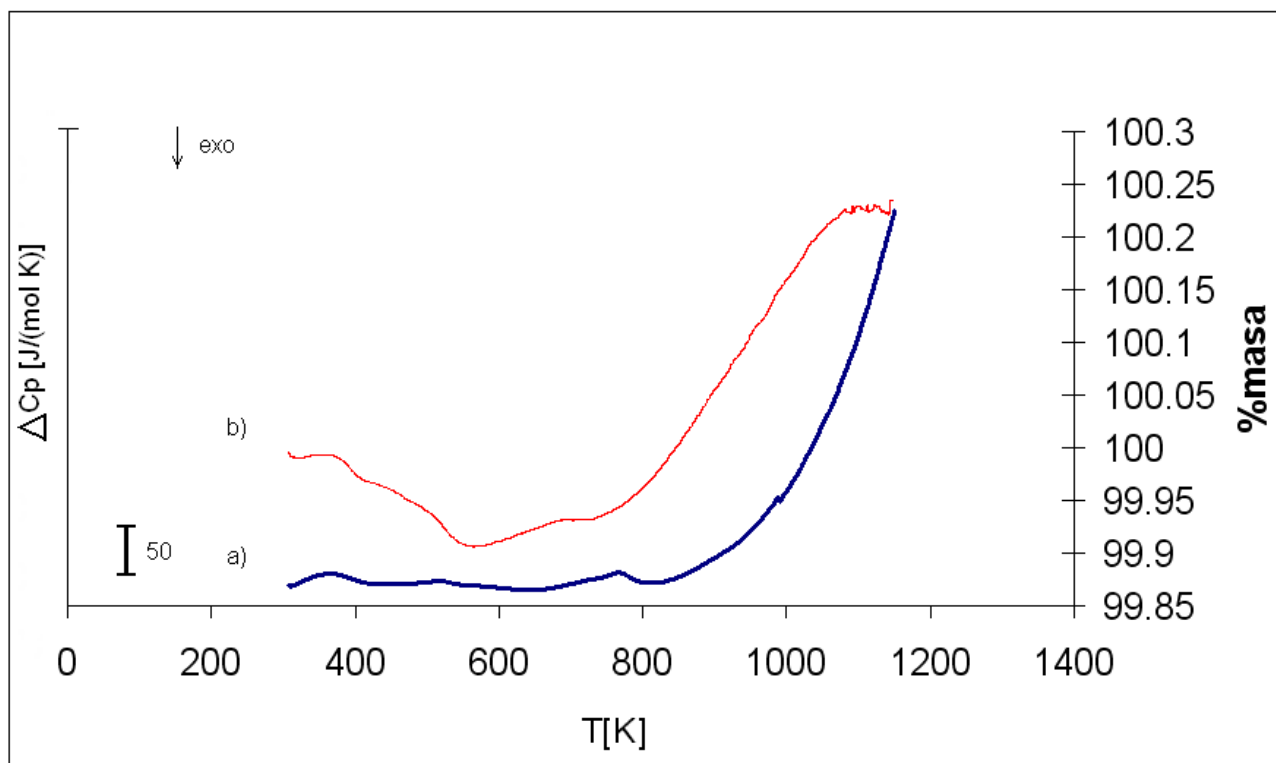


Figura 4.12: a) Curva calorimétrica de aleación CuTi de 30 horas b) Curva de variación de masa durante la calorimetría

Las curvas de DSC de CuAl (4.10) y CuTi (4.12) presentan un comportamiento bastante similar entre sí: una zona más bien horizontal hasta uno los 830[K], seguida de una subida de la curva. Esto se debe a que el calorímetro está calibrado para trabajar a temperaturas menores a 900[K].

La curva de CuV (4.11) presenta un comportamiento diferente a las otras dos. Tras subir hasta los 400[K], permanece relativamente estable hasta los 500[K], luego de lo cual, baja hasta los 910[K]. Luego de esto, vuelve a subir hasta los 1100[K] (fin de experimento).

Independientemente del ocurrido a bajas temperaturas (menores a 930[K]) se aprecia que a temperaturas más altas, las líneas bases de las tres aleaciones, pese a seguir un comportamiento ascendente, no experimentan peaks apreciables que puedan dar cuenta de alguna transformación de fase o cambio en la microestructura.

Las curvas de termogravimetría presentan variaciones menores al 2% de la masa. En general, se puede decir que las bajas de masa al comienzo de la prueba pueden deberse a evaporación de humedad o algún solvente remanente de la molienda (figura 4.10), mientras que el aumento de masa a mayores temperaturas puede ser oxidación de los polvos, principalmente formación de óxido de cobre.

4.1.9. Resultados de Calorimetría al Material Extruido

El material extruido fue analizado en las mismas condiciones que los polvos aleados. Las curvas calorimétricas de la aleación de CuV extruida se presenta en la figura 4.13.

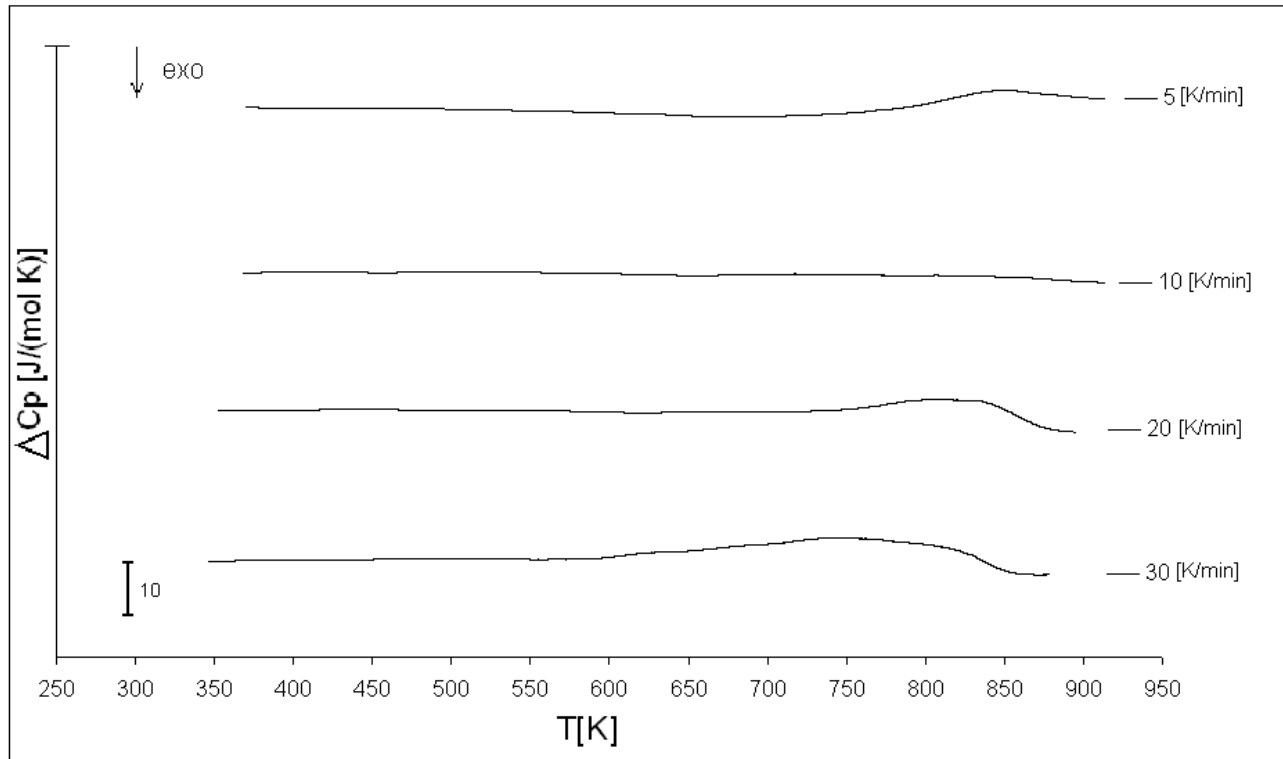


Figura 4.13: Curvas calorimétricas de aleación CuV extruida

En estas curvas sólo se aprecia un peak endotérmico cercano a los 530[°C], tal como se indica en la tabla 4.8. Este peak es de un orden de magnitud menor que los peaks apreciados en los polvos aleados. Esto puede explicarse debido a que luego de la extrusión la aleación ya sufrió la mayoría de los cambios que sufre durante la calorimetría, los que al ser de carácter irreversible no vuelven a manifestarse durante la calorimetría post extrusión.

Tabla 4.8: Temperatura del peak para distintas velocidades de calentamiento.

velocidad [K/min]	peak 1 [K]
5	756
10	816
20	
30	861

Para la velocidad de 20[K/min] no fue posible identificar claramente la temperatura del peak, debido a su muy bajo valor.

Al aplicar el método de Kissinger se obtienen la energía de activación y la constante de Ahrenius para este peak:

Tabla 4.9: Energía de activación y constante de Ahrenius del peak obtenido

E_a [kJ/mol]	76
k_0 [s ⁻¹]	3,7E+05

Existe la posibilidad que el peak del que se ha hablado no sea tal, sino que, sea el término de una ancha zona exotérmica anterior a los 650[K]. No es posible aplicar método de Kissinger o cualquier otro a esta posible zona exotérmica, pero de ser real esta zona, posiblemente corresponda a un lento crecimiento de grano, inconcluso durante la extrusión.

4.2. Resultados de Difracción de Rayos X de Polvos

La difracción de rayos x fue realizada en el laboratorio de rayos x del departamento de física. El análisis fue realizado durante 10 horas, con paso de 0,02°.

Los difractogramas, con background sustraído son presentados en las figuras 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17. El difractograma del cobre puro recocido se usará para substraer el error experimental a los anchos de los peaks.

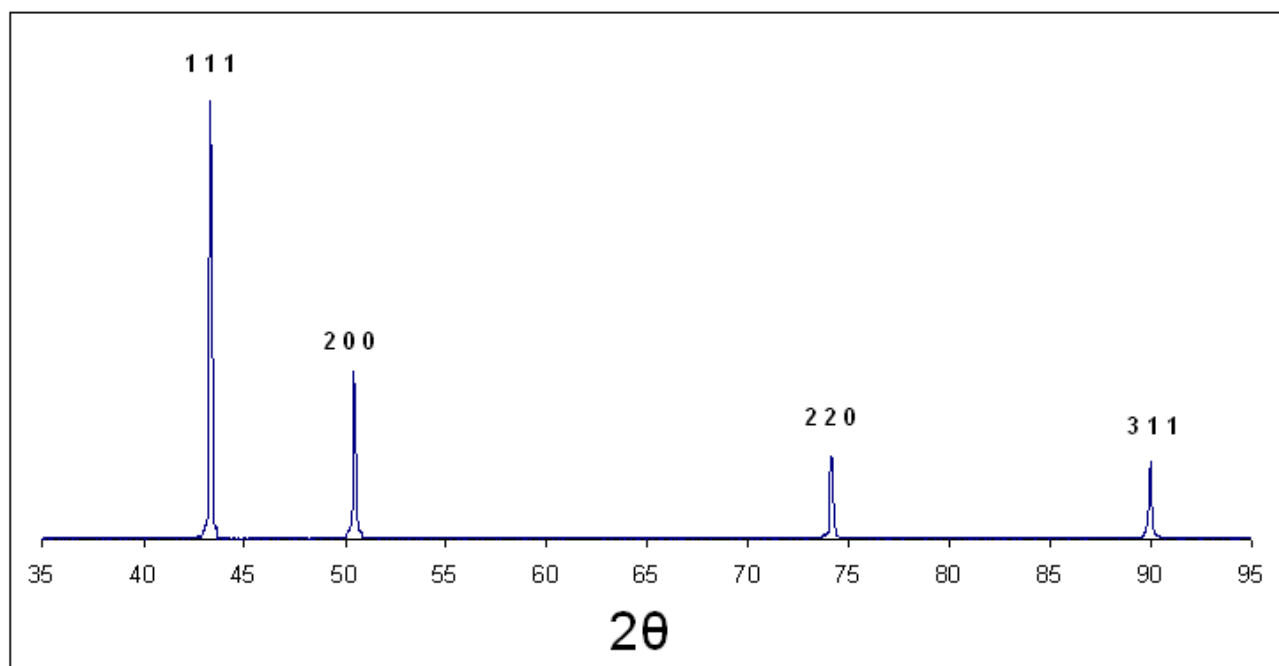


Figura 4.14: Difractograma de cobre puro recocido

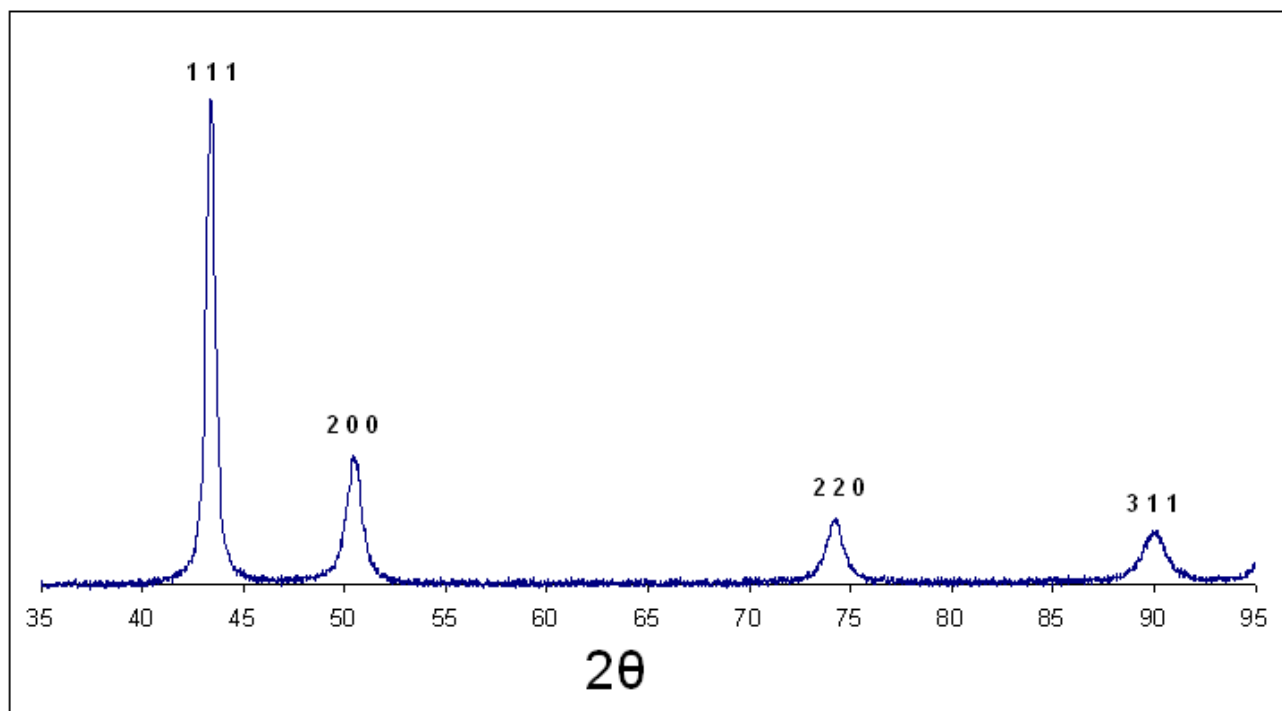


Figura 4.15: Difractograma de aleación CuAl de 30 horas de molienda

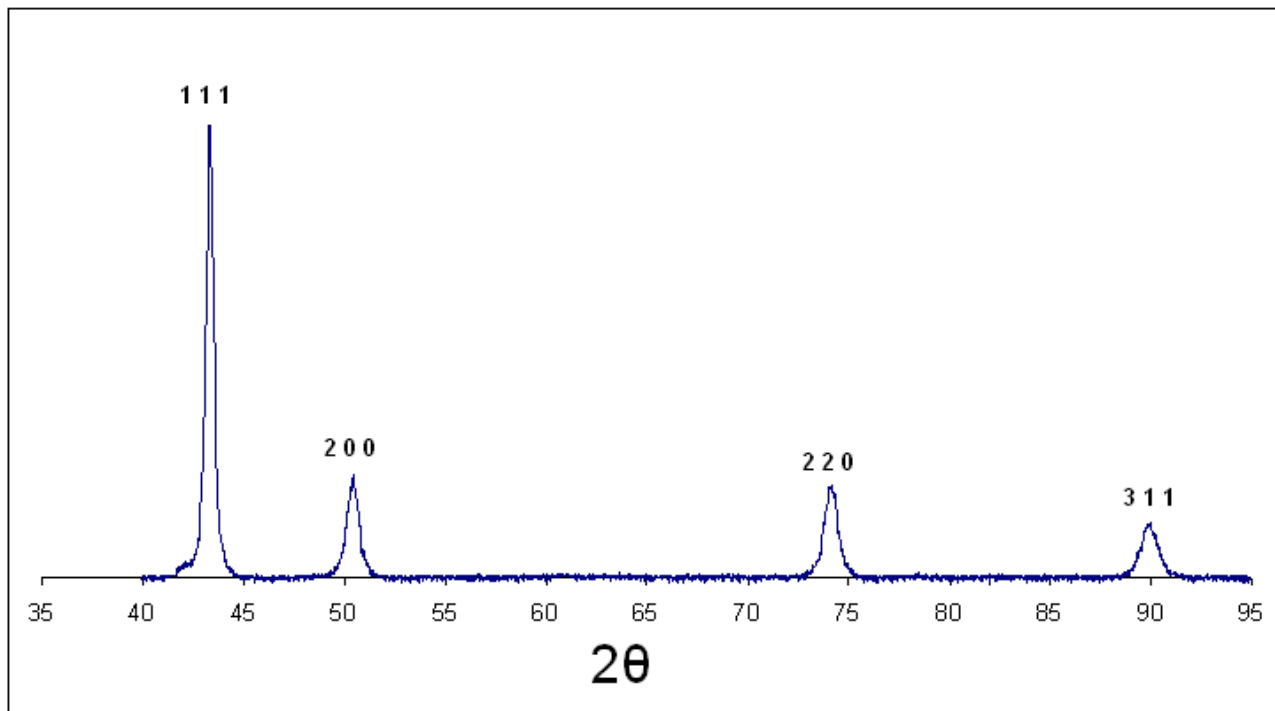


Figura 4.16: Difractograma de aleación CuV de 30 horas de molienda

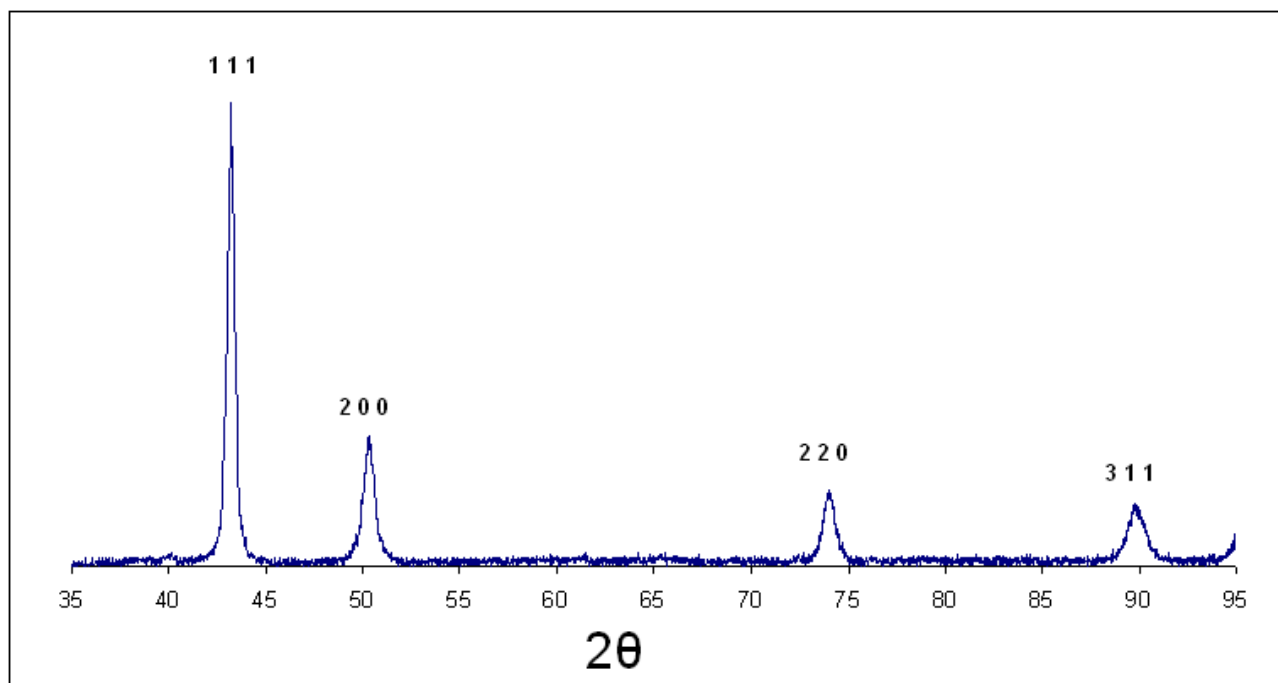


Figura 4.17: Difractograma de aleación CuTi de 30 horas de molienda

4.2.1. Fases Presentes

Pese a que se esperaba encontrar evidencias de Al_2O_3 , en el difractograma de CuAl no se aprecia la presencia de ninguna fase aparte del Cu con, presumiblemente, aluminio en solución sólida. La aparente ausencia de otras fases puede atribuirse al bajo contenido de Al, el que se encuentra en el límite de detección del difractómetro. Se descarta la posibilidad de presencia de alúmina en fase amorfa, ya que en la bibliografía consultada este tipo de fases ha sido apreciado sólo cuando se utiliza más de 3 elementos aleantes [10][21][26].

El difractograma de CuV muestra una posible presencia de V, como se ve en la figura 4.18. Si bien no se aprecian con claridad todos los peaks del V, El peak correspondiente al plano 200 se aprecia con claridad.

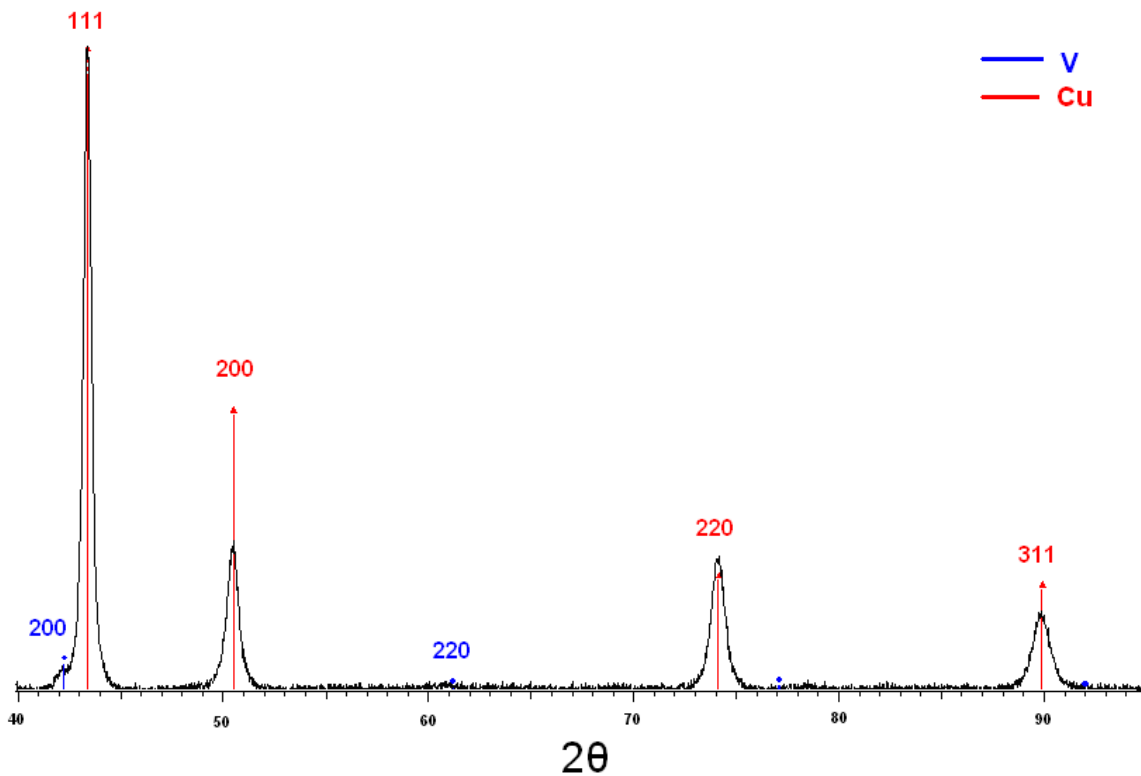


Figura 4.18: Difractograma de la aleación de CuV de 30 horas con identificación de peaks de Cu y V

En el caso de la aleación CuTi no se detecta presencia ni de óxidos ni de carburos de titanio. Al igual que en el caso del CuAl se cree que estas fases no fueron detectadas debido a la muy baja concentración de Ti en la aleación.

4.2.2. Textura del Material

Los peaks del difractograma de cada cristal tienen una relación de alturas (intensidad de la difracción) que es característica para cada material. Sin embargo, hay casos en que el material tiende a tener un direccionamiento preferente de sus granos. Cuando esto ocurre se habla de un material con textura.

En las figuras 4.19, 4.20 y 4.21 se puede apreciar la evolución de la intensidad relativa de los tres primeros peaks de las aleaciones estudiadas en función de las horas de molienda (datos de 10 y 20 horas de molienda obtenidos por Egaña [29], Estay [30] y Figueroa [28]). Se han agregado los peaks de una muestra de cobre puro recocido que se usa como patrón.

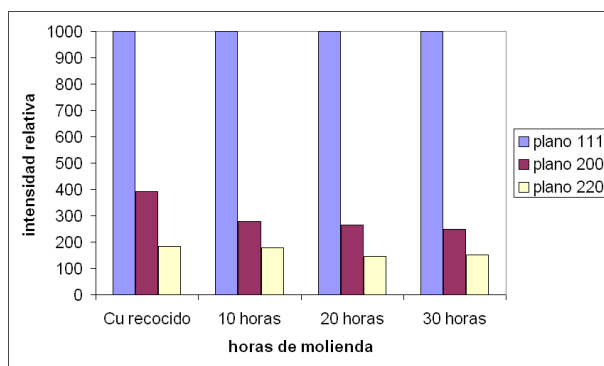


Figura 4.19: Evolución de la textura de la aleación de CuAl en función de las horas de molien

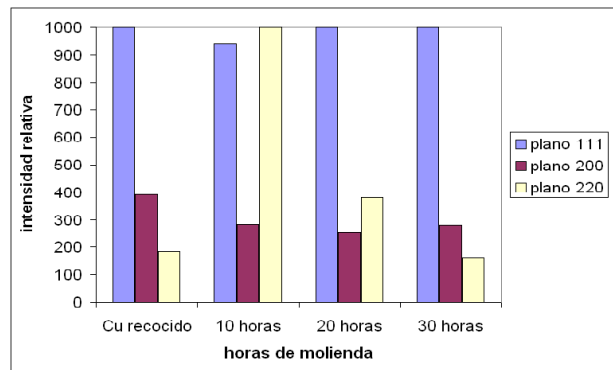


Figura 4.20: Evolución de la textura de la aleación de CuTi en función de las horas de molien

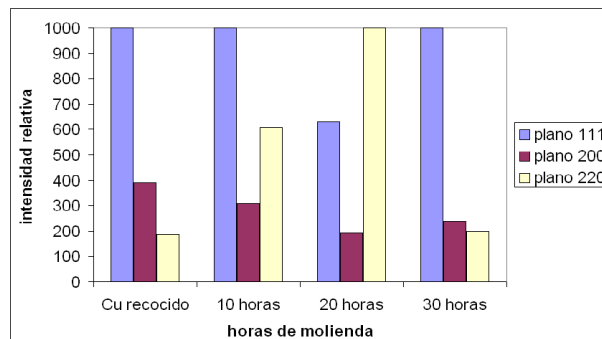


Figura 4.21: Evolución de la textura de la aleación de CuV en función de las horas de molienda

En 4.19 se aprecia que no hay variación relevante entre las intensidades de los peaks, por lo que puede decirse que no hay textura en este material. Las aleaciones de CuTi y CuV presentan significativas variaciones entre las intensidades de los peaks.

La aleación de CuTi presenta la mayor diferencia con el patrón de referencia luego de 10 horas de

molienda, mientras la aleación de CuV presenta la mayor diferencia luego de 20 horas de molienda. Ambas aleaciones presentan muy baja textura luego de las 30 horas de molienda.

La figura 4.22 muestra la evolución del nivel de textura en función a las horas de molienda. La función de nivel de textura ha sido definida como:

$$textura = \ln \left(\frac{1}{r^2} \right) \quad (4.1)$$

, donde r^2 es el error cuadrático medio entre las intensidades de los peaks del patrón y la muestra.

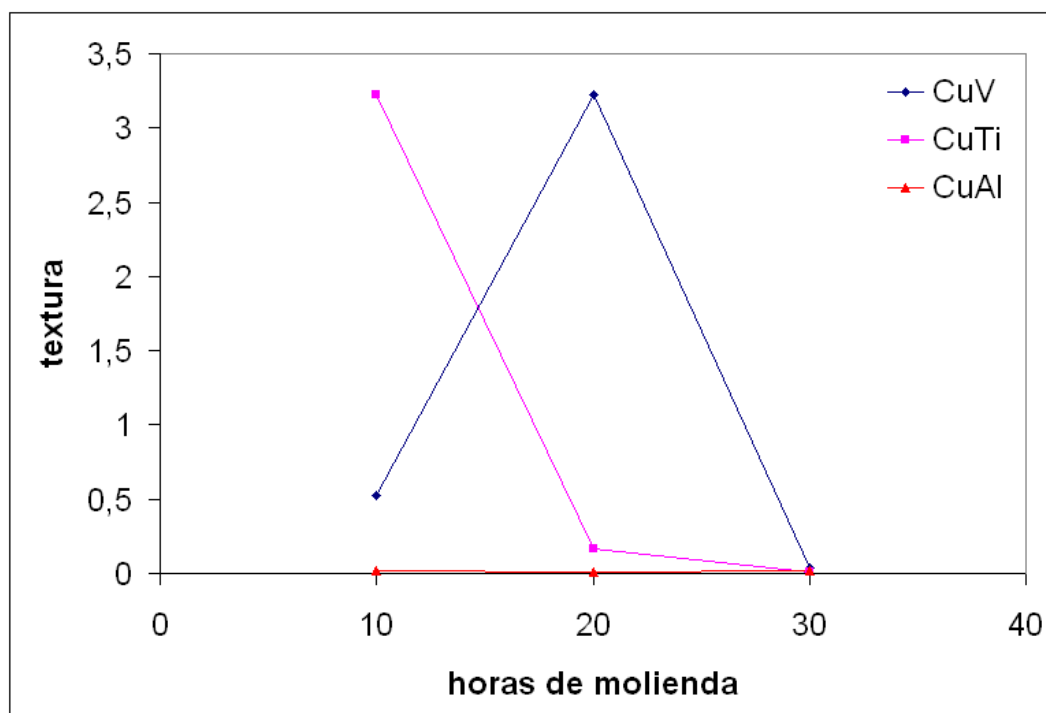


Figura 4.22: Función de textura para las tres aleaciones

4.2.3. Método de Williamson-Hall

Los peaks de cada difractograma, tratados individualmente son ajustados por distribuciones de Lorentz, las cuales para este caso ajustan de mejor manera que las distribuciones de Gauss. Este proceso se realiza con el software de análisis de datos Origin Pro 7.5.

Aplicando el método de Williamson-Hall (WH) a los datos obtenidos del ajuste se obtienen los siguientes gráficos.

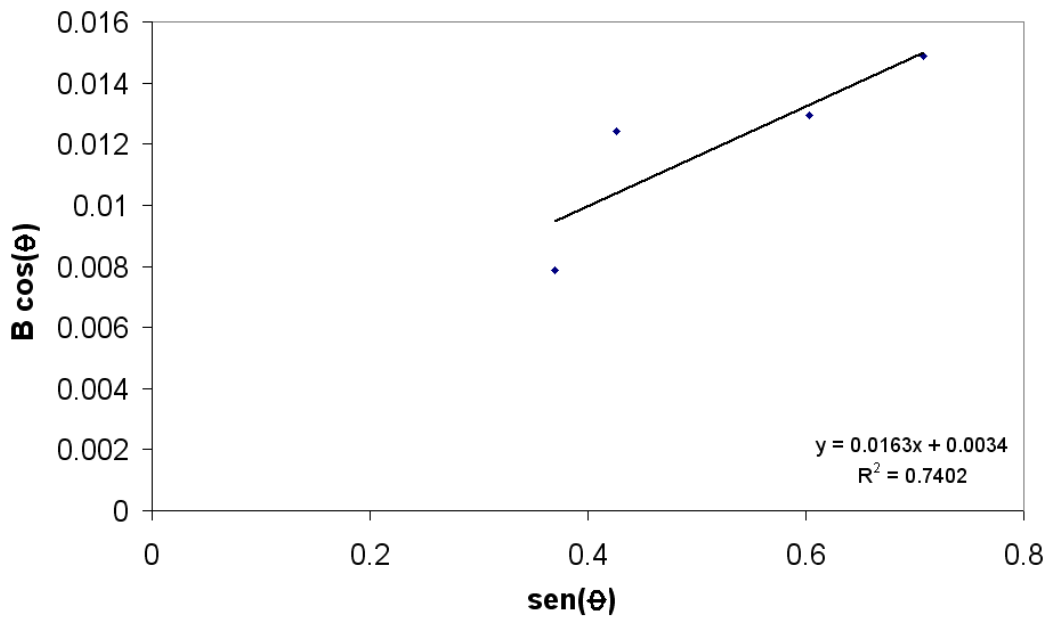


Figura 4.23: Gráfico Williamson-Hall de aleación CuAl

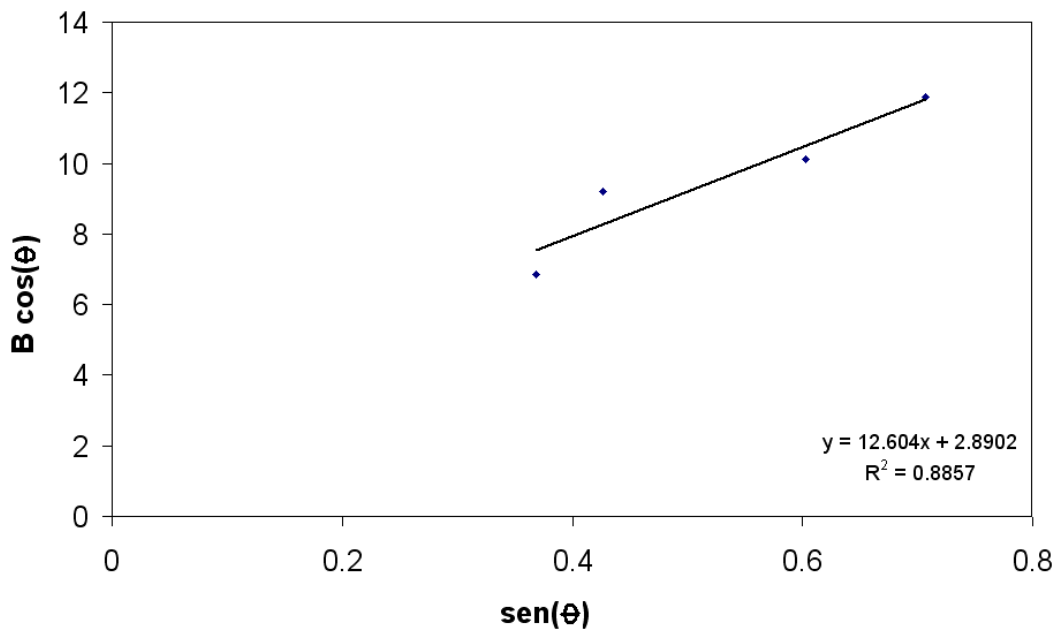


Figura 4.24: Gráfico Williamson-Hall de aleación CuV

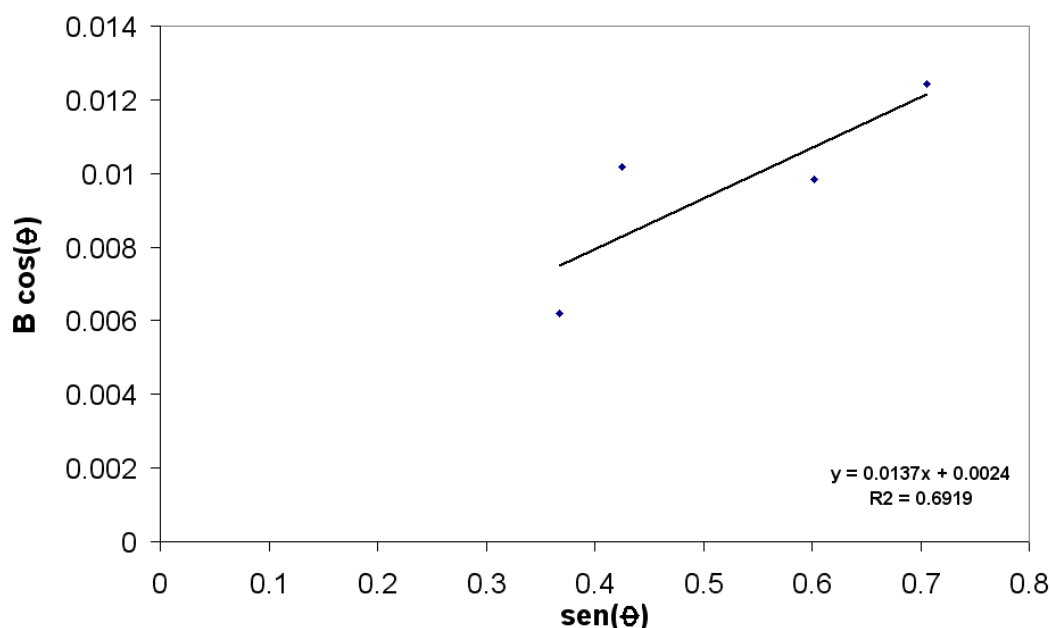


Figura 4.25: Gráfico Williamson-Hall de aleación CuTi

Como se aprecia en los gráficos, hay una alta dispersión de datos, y estos no siguen una recta. Esto se debe a que WH no considera deformación anisotrópica en el material. Este tipo de deformación es normal en materiales obtenidos por aleado mecánico [5].

Sin embargo, si se asume como válido el método para estos materiales, se obtienen los tamaños de cristalita y la deformación mostradas en la tabla 4.10

Tabla 4.10: Resultados del método de Williamson-Hall

CuV		CuAl		CuTi	
$\langle \epsilon^2 \rangle$	D [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle$	D [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle$	D [nm]
0.00251	47.9	0.00325	40.2	0.00273	56.6

4.2.4. Método de Klug-Alexander

Al igual que para el método de WH, se utiliza Origin Pro 7.5 para ajustar funciones lorentzianas a los datos y se procede a graficar la ecuación 2.23, con lo que se obtiene:

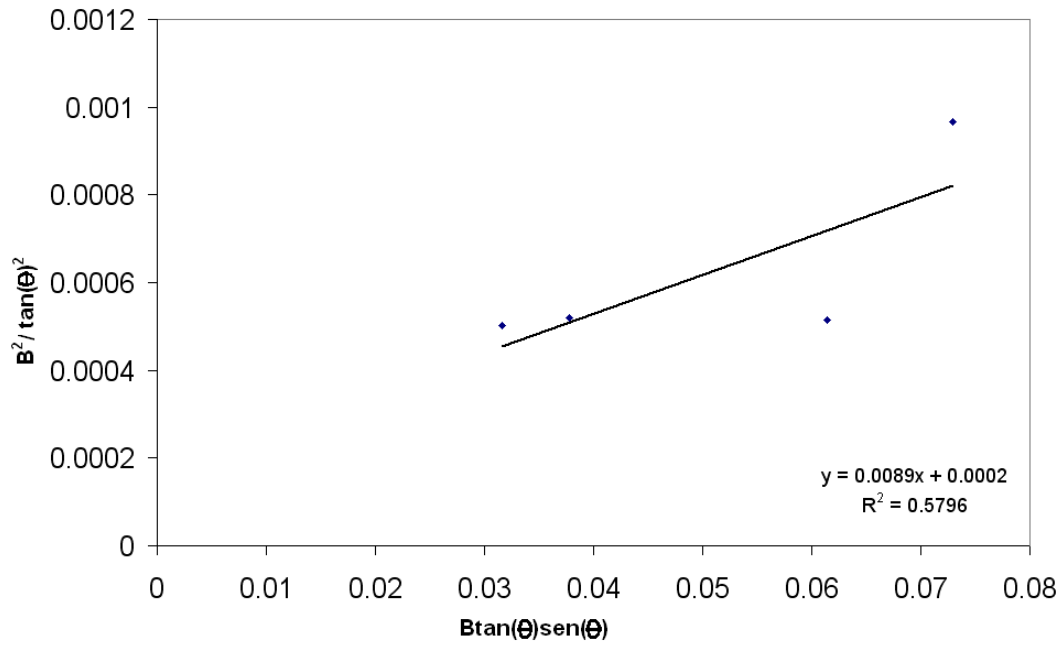


Figura 4.26: Gráfico Klug-Alexander de aleación CuAl

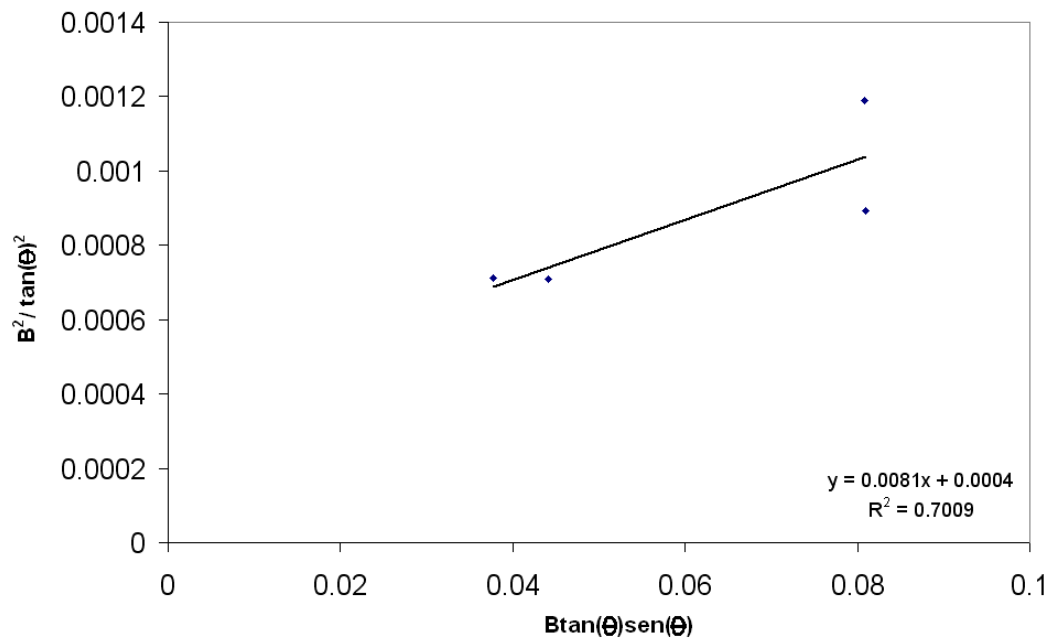


Figura 4.27: Gráfico Klug-Alexander de aleación CuV

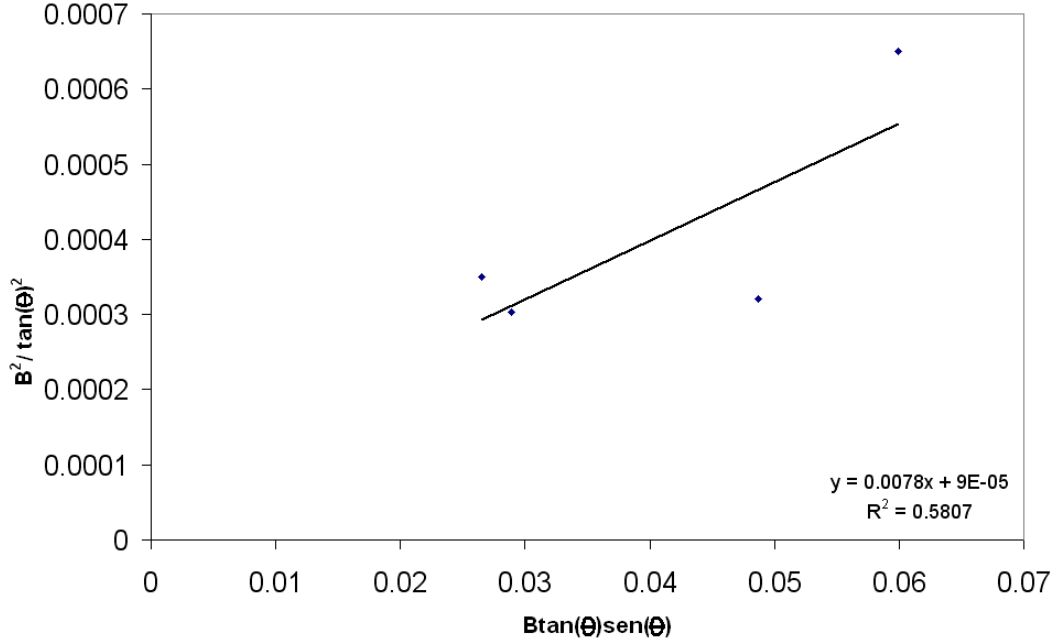


Figura 4.28: Gráfico Klug-Alexander de aleación CuTi

Luego de separar los aportes de tamaño de cristalita y de microdeformación se obtiene la tabla 4.11:

Tabla 4.11: Resultados del método de Klug-Alexander

CuV		CuAl		CuTi	
$\langle \epsilon^2 \rangle$	D [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle$	D [nm]	$\langle \epsilon^2 \rangle$	D [nm]
0.00388	17.1	0.00262	15.6	0.00186	17.8

Según Zhang et al. [18] el método de KA aproxima mejor el tamaño de cristalita que el método de WH. Esto se ve corroborado con el hecho que el tamaño de cristalita encontrado por KA es muy similar al encontrado por análisis TEM en la memoria de Felipe Figueroa [28].

4.2.5. Método de Warren-Averbach

Los resultados de este método son obtenidos con el programa X Powder versión 2004.04.36 PRO, y son usados sólo a modo de comparación.

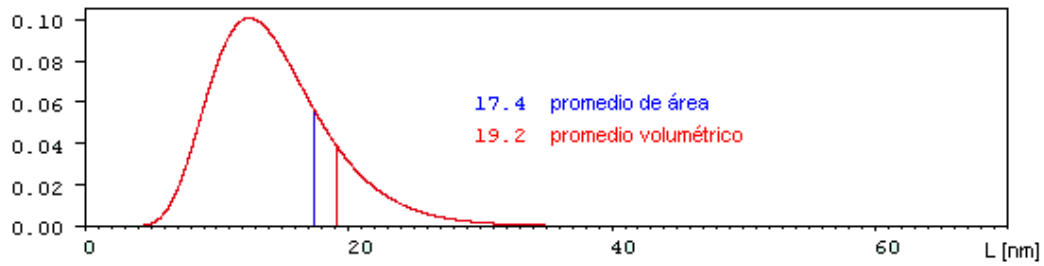


Figura 4.29: Distribución del tamaño de cristalita para la aleación de CuAl

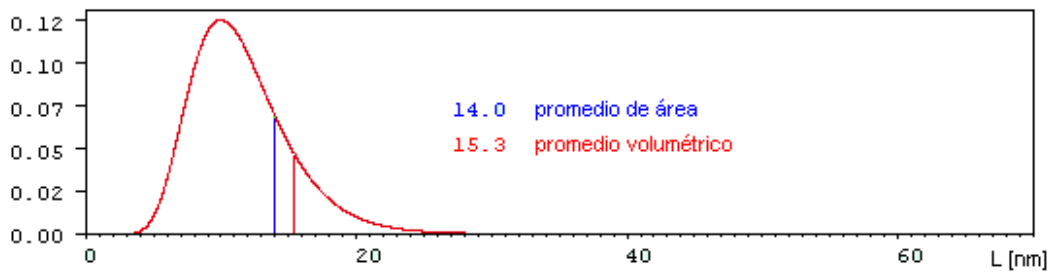


Figura 4.30: Distribución del tamaño de cristalita para la aleación de CuV

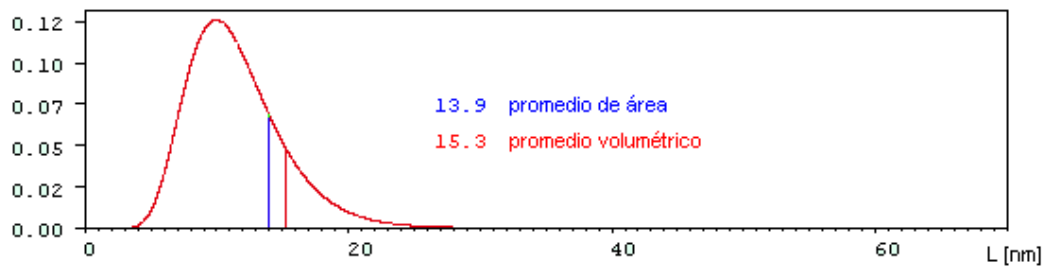


Figura 4.31: Distribución del tamaño de cristalita para la aleación de CuTi

4.2.6. Cálculo de Densidad de Dislocaciones

Según la ecuación 2.31:

$$\rho_{CuAl} = \frac{40 \cdot 0,00325}{(3,615 \cdot 10^{-9})^2} \quad (4.2)$$

$$\rho_{CuV} = \frac{40 \cdot 0,00251}{(3,615 \cdot 10^{-9})^2} \quad (4.3)$$

$$\rho_{CuTi} = \frac{40 \cdot 0,00273}{(3,615 \cdot 10^{-9})^2} \quad (4.4)$$

Con lo que se obtienen los valores de ρ mostrados en la tabla 4.12:

Tabla 4.12: Densidad de dislocaciones de las aleaciones

	CuAl	CuV	CuTi
$\rho[m/m^3]$	$9,96 \times 10^{15}$	$7,70 \times 10^{15}$	$8,38 \times 10^{15}$

Estos valores son algo mayores a los encontrados por Aguilar [5], sin embargo, son valores muy cercanos al rango que en ella se entrega. Si bien, éste es una densidad de dislocaciones muy alta, la cantidad de dislocaciones en cada grano no es tan alta, ya que el tamaño de los granos es nanométrico y la densidad de dislocaciones calculada tiene carácter volumétrico.

4.2.7. Cálculo de Probabilidad de Falla de Apilamiento

El cálculo de α fue realizado siguiendo el método explicado en la sección 2.2.5. Los resultados se muestran en la tabla 4.13.

Tabla 4.13: Probabilidad de falla de apilamiento en las aleaciones estudiadas

	CuAl	CuV	CuTi
α	0,0076	0,0076	0,0114

Estos valores concuerdan bastante los encontrados por C. Aguilar [5], sobre todo si se realiza una interpolación de sus resultados para una molienda de 30 horas.

4.3. Resultados de Difracción de Rayos X Luego de Calentar las Muestras

Los resultados mostrados en esta sección fueron obtenidos de la misma forma que los de la sección anterior, pero siguiendo la metodología de la sección 3.2.6. Las figuras 4.32, 4.33 y 4.34 corresponden a difracción de rayos X luego de calentar las muestras a 573[K] (CuAl), 588[K] (CuV) y 587[K] (CuTi).

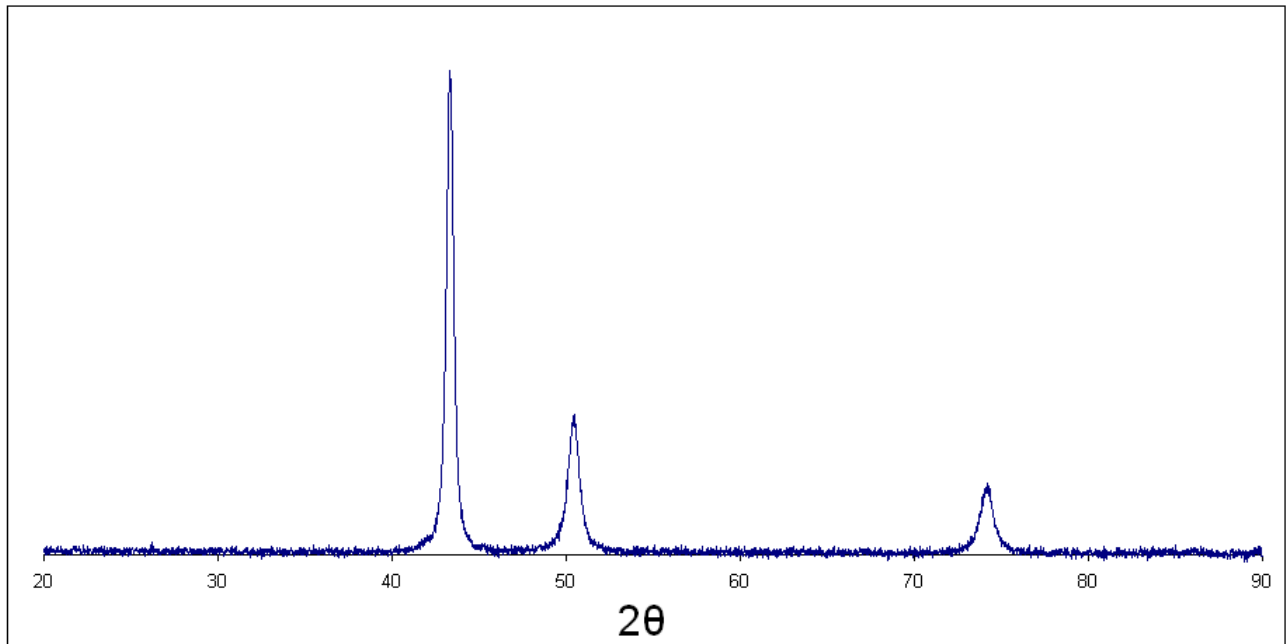


Figura 4.32: Difractograma de aleación CuAl de 30 horas de molienda luego de ser calentada a 310 [°C]

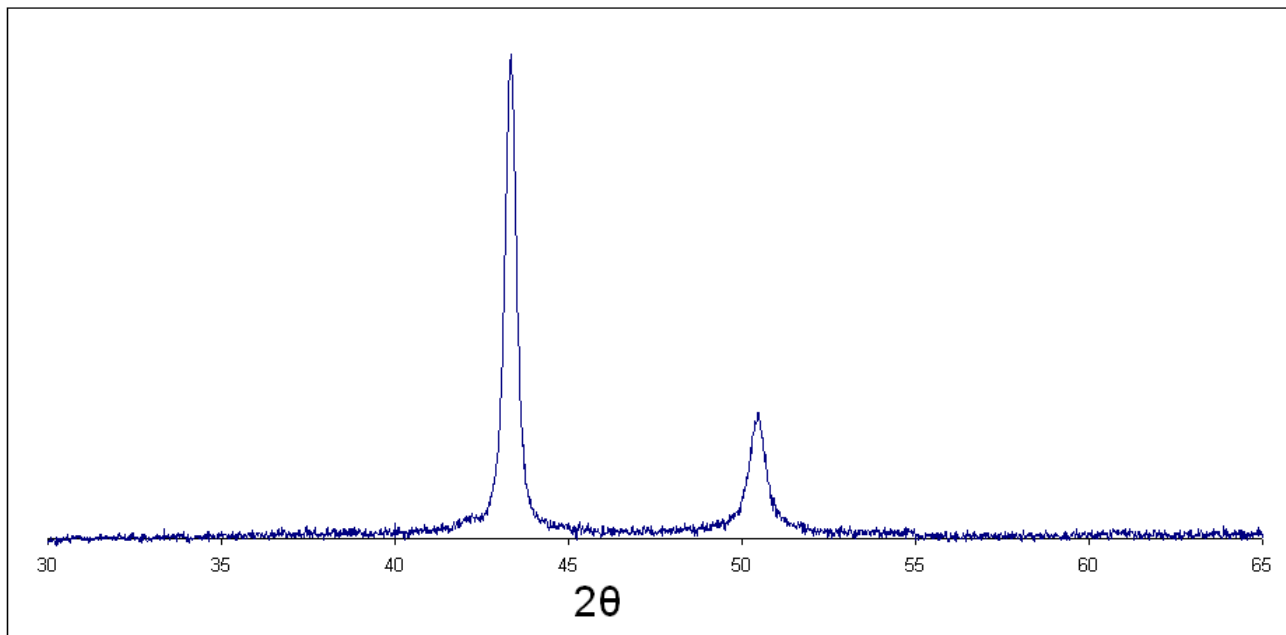


Figura 4.33: Difractograma de aleación CuV de 30 horas de molienda luego de ser calentada a 315 [°C]

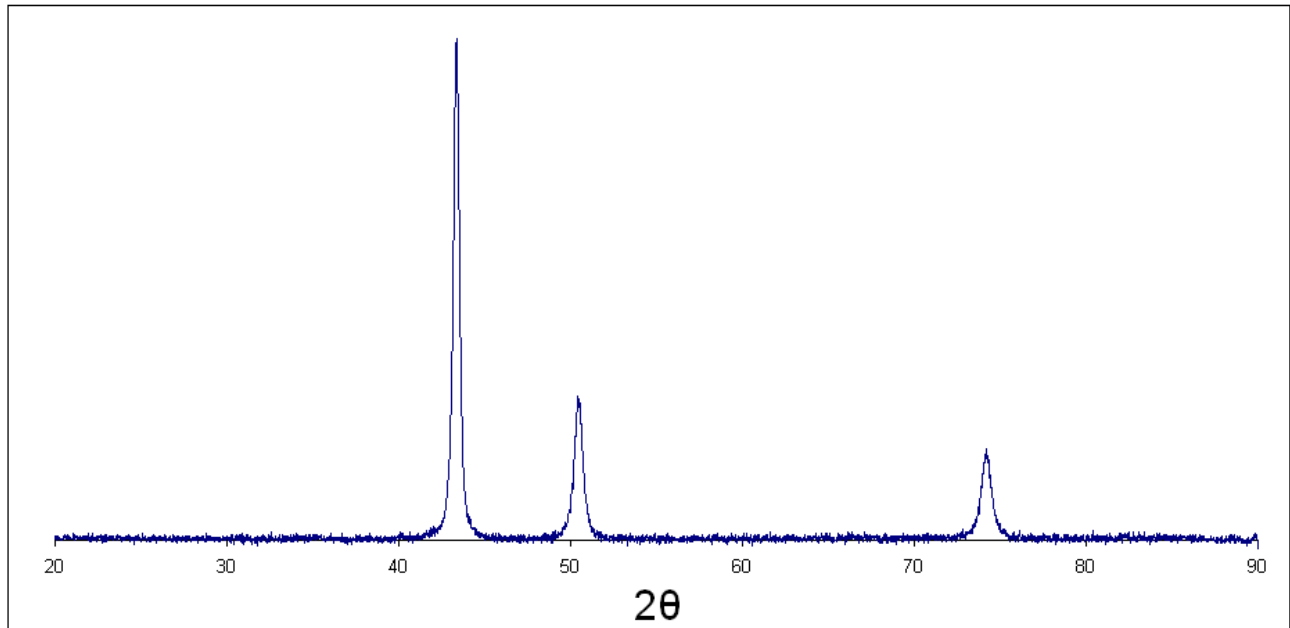


Figura 4.34: Difractograma de aleación CuTi de 30 horas de molienda luego de ser calentada a 300 [°C]

4.3.1. Fases Presentes

En los difractogramas de CuAl y CuTi, figuras 4.32 y 4.34 no se aprecia ningún peak atribuible a alguna fase distinta del cobre, a excepción del vanadio del difractograma de CuV. El hecho que no se aprecien más fases radica en que el porcentaje de elemento aleante es muy baja y al parecer se encuentra bajo el rango de detección del equipo.

4.4. Resultados de Difracción de Rayos X a Altas Temperaturas

Este estudio fue realizado en España por el equipo del profesor J.M.Criado y la profesora M.J. Dianez [31].

Los difractogramas de la aleación CuAl obtenidos para distintas temperaturas son mostrados en la figura 4.35.

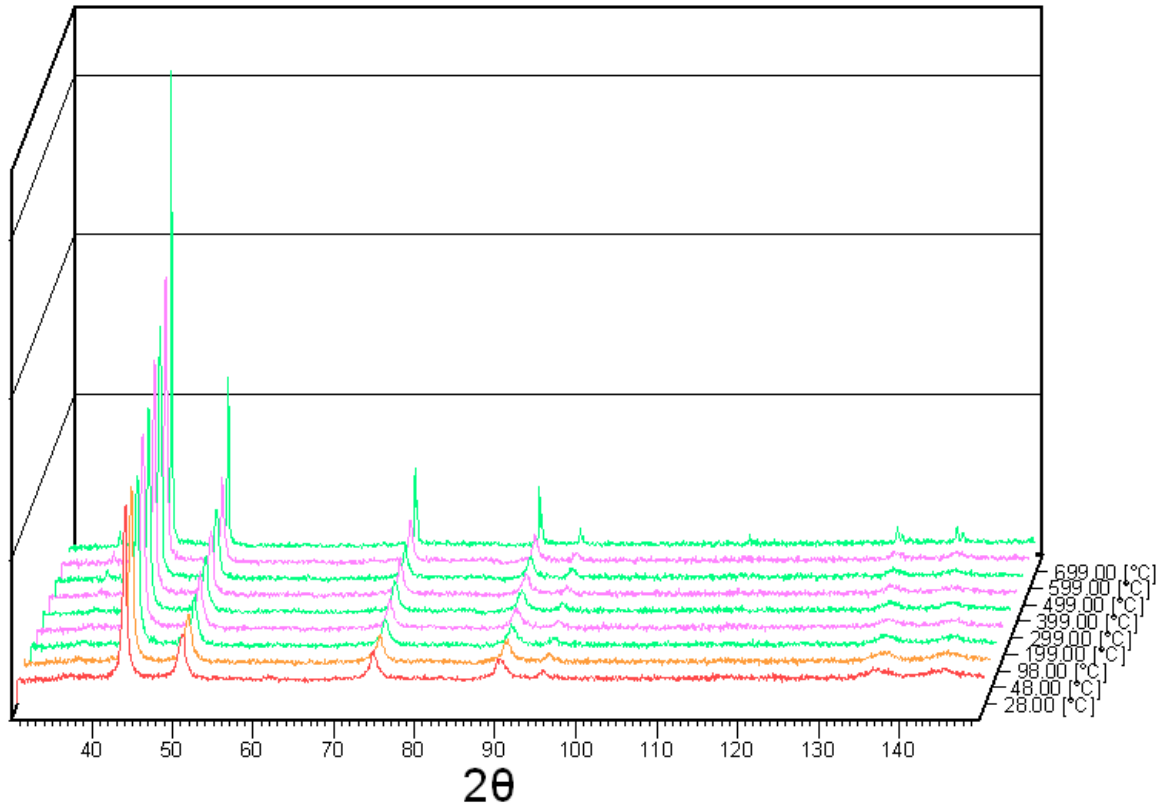


Figura 4.35: Difractograma de aleación CuAl a distintas temperaturas

Al igual que en los resultados de la sección 4.3.1, no se aprecian evidencias de la presencia de ninguna fase a excepción de cobre.

Los tamaños de cristalita en función de la temperatura para la aleación CuAl son presentados en la figura 4.36.

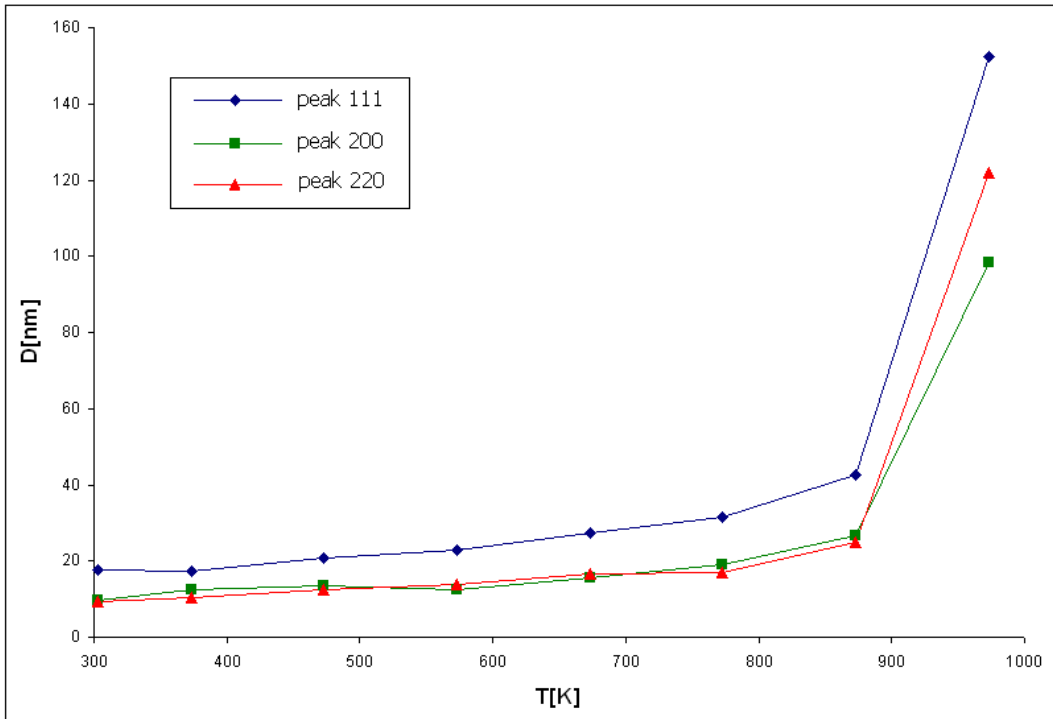


Figura 4.36: Evolución del tamaño de cristalita en función de la temperatura de la aleación CuAl

Los difractogramas de la aleación CuTi obtenidos para distintas temperaturas son mostrados en la figura 4.37.

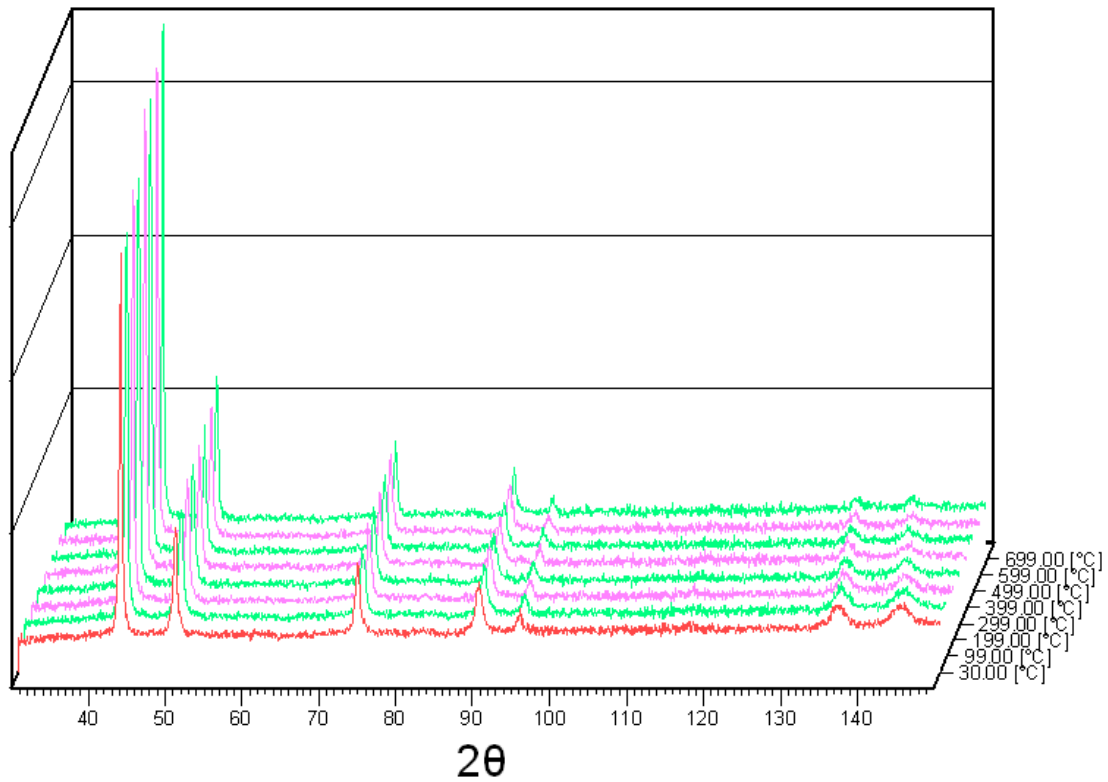


Figura 4.37: Difractograma de aleación CuTi a distintas temperaturas

Al igual que en el caso de CuAl, no se aprecian la presencia de otras fase a excepción de cobre. Los tamaños de cristalita en función de la temperatura para la aleación CuTi son presentados en la figura 4.38.

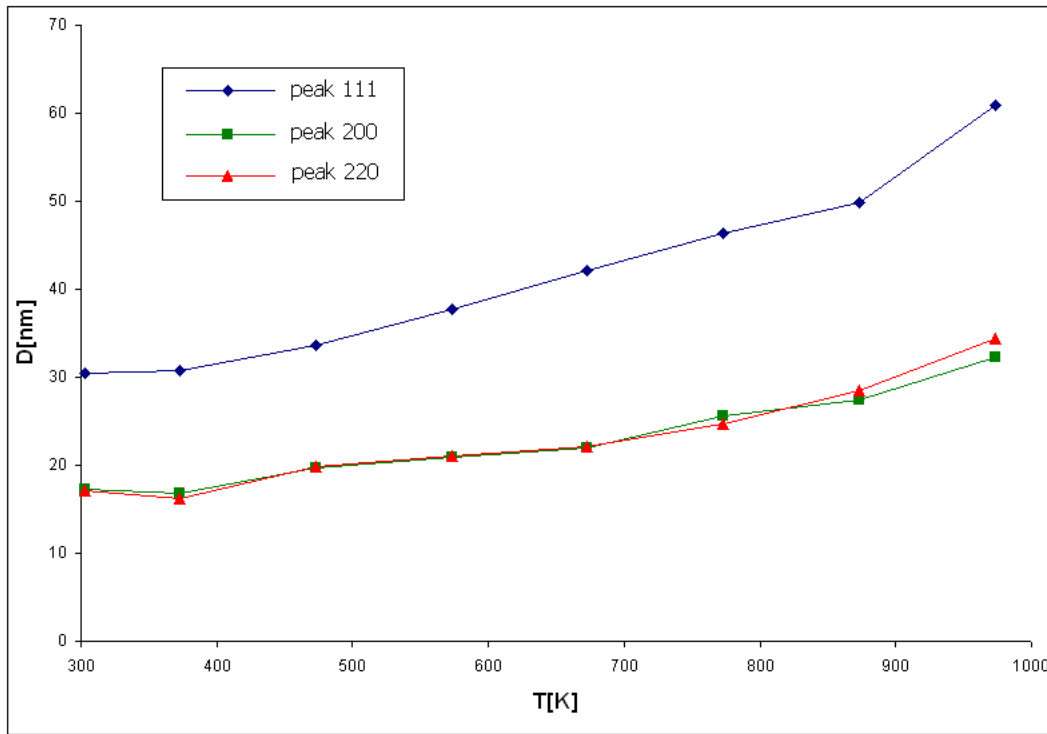


Figura 4.38: Evolución del tamaño de cristalita en función de la temperatura de la aleación CuTi

En la figura 4.39 se presentan los difractogramas a disitintas temperaturas de la aleación CuV.

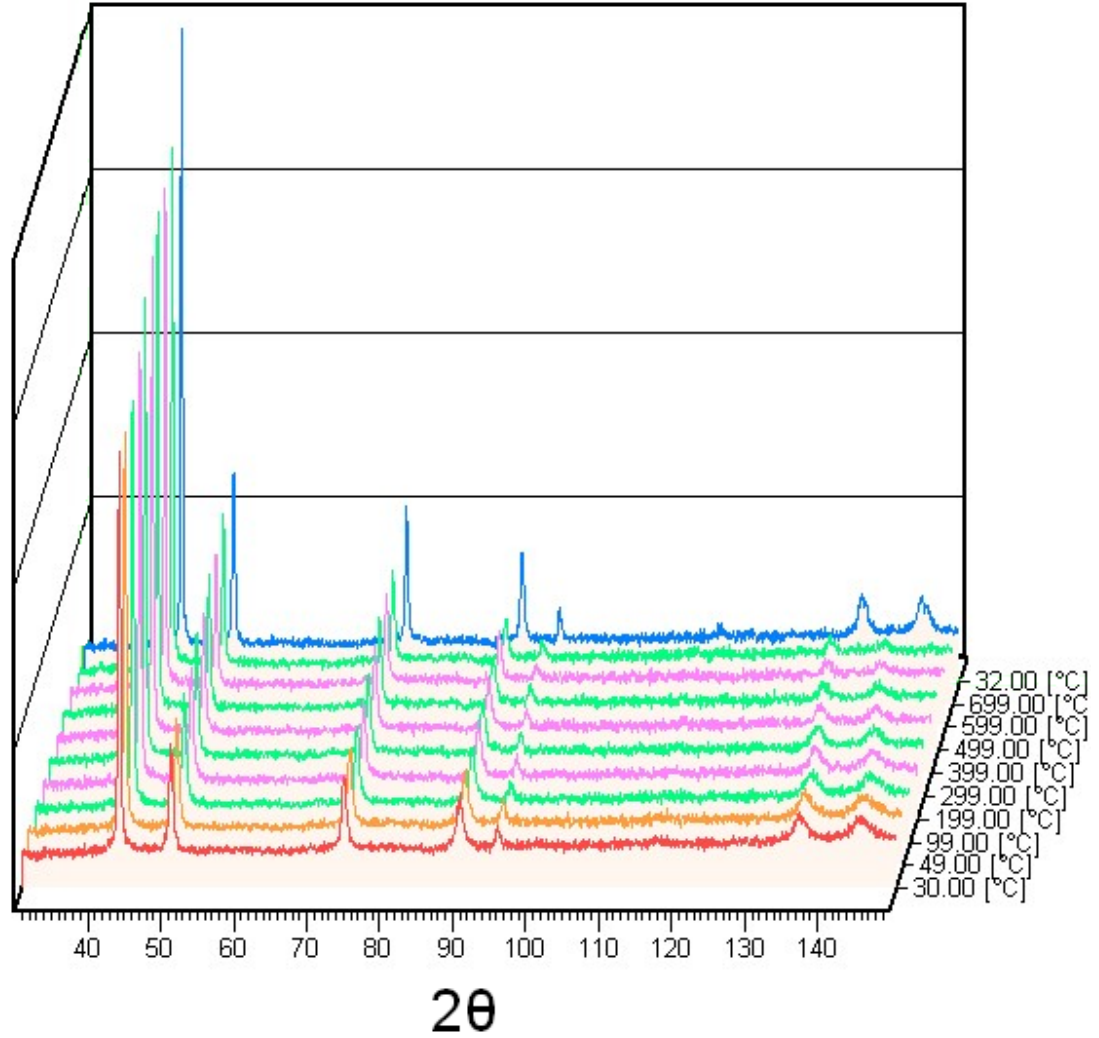


Figura 4.39: Difractograma de aleación CuV a distintas temperaturas

Los tamaños de cristalita en función de la temperatura de la aleación CuV son presentados en el gráfico de la figura 4.40

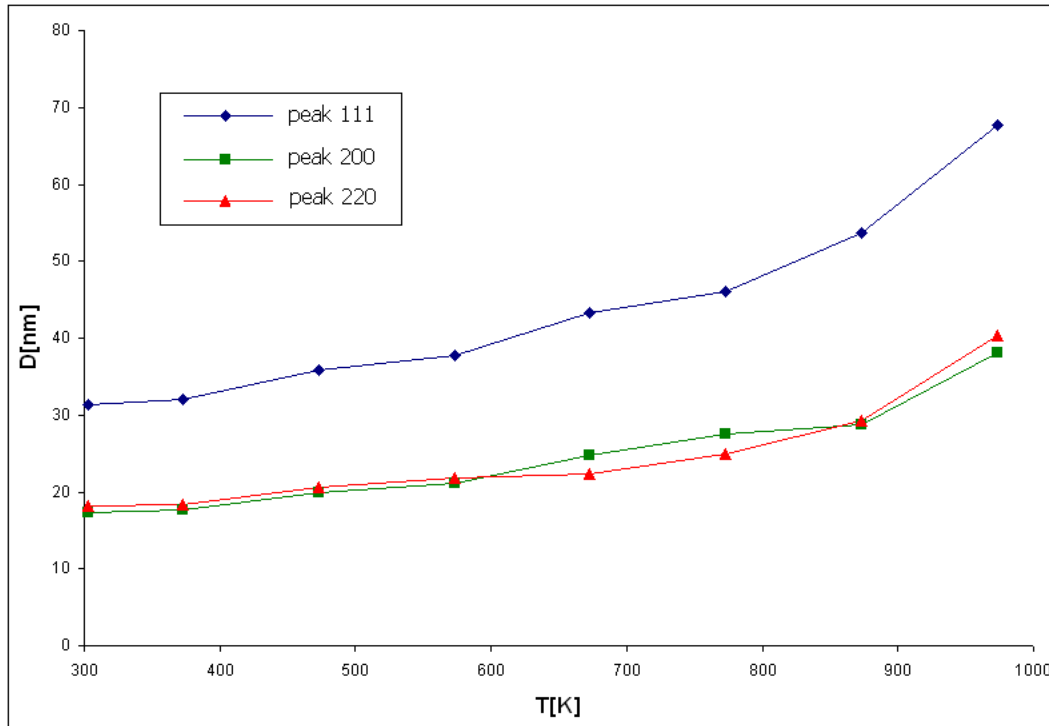


Figura 4.40: Evolución del tamaño de cristalita en función de la temperatura de la aleación CuV

El crecimiento del tamaño de cristalita en las 3 aleaciones muestra un comportamiento casi lineal y con una velocidad aproximada de $0,04[\text{nm}/\text{K}]$ desde $323[\text{K}]$ hasta los $873[\text{K}]$. Sin embargo, a partir de esta temperatura, la aleación CuAl sufre un brusco cambio de velocidad de crecimiento de las cristalitas, a diferencia de las otras 2 aleaciones que permanecen con relativamente la misma velocidad de crecimiento. A partir de $873[\text{K}]$ la aleación CuAl muestra una velocidad de crecimiento de cristalita de $1[\text{nm}/\text{K}]$.

El brusco aumento de la velocidad de crecimiento de grano luego $873[\text{K}]$ en CuAl puede deberse un mecanismo de recrystalización por coalescencia y rotación de granos del que se habló en la sección 4.1.5

4.5. Resultado de Difracción de Aleación CuV Extruida

El difractograma de este análisis se presenta en la figura 4.41

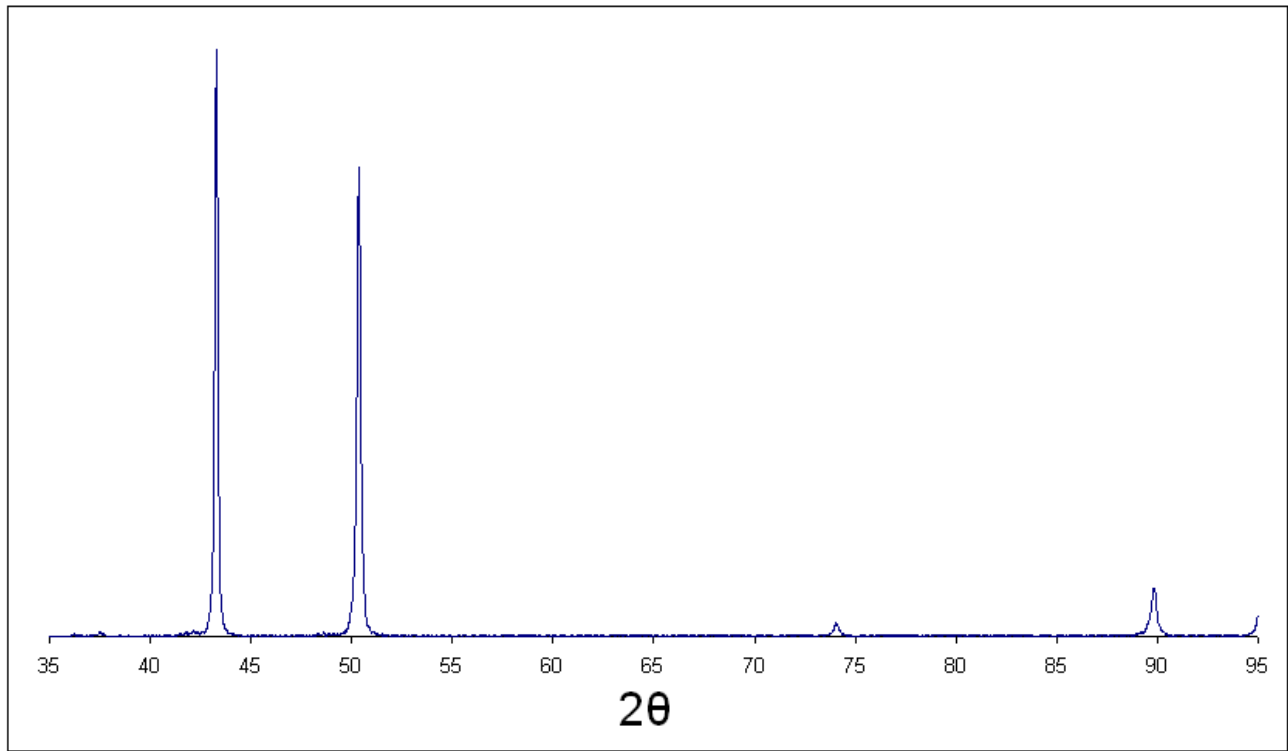


Figura 4.41: Difractograma de aleación CuV de 30 horas de molienda luego de la extrusión

4.5.1. Fases Presentes

En la figura 4.42 se puede apreciar la identificación de peaks de la aleación CuV extruida.

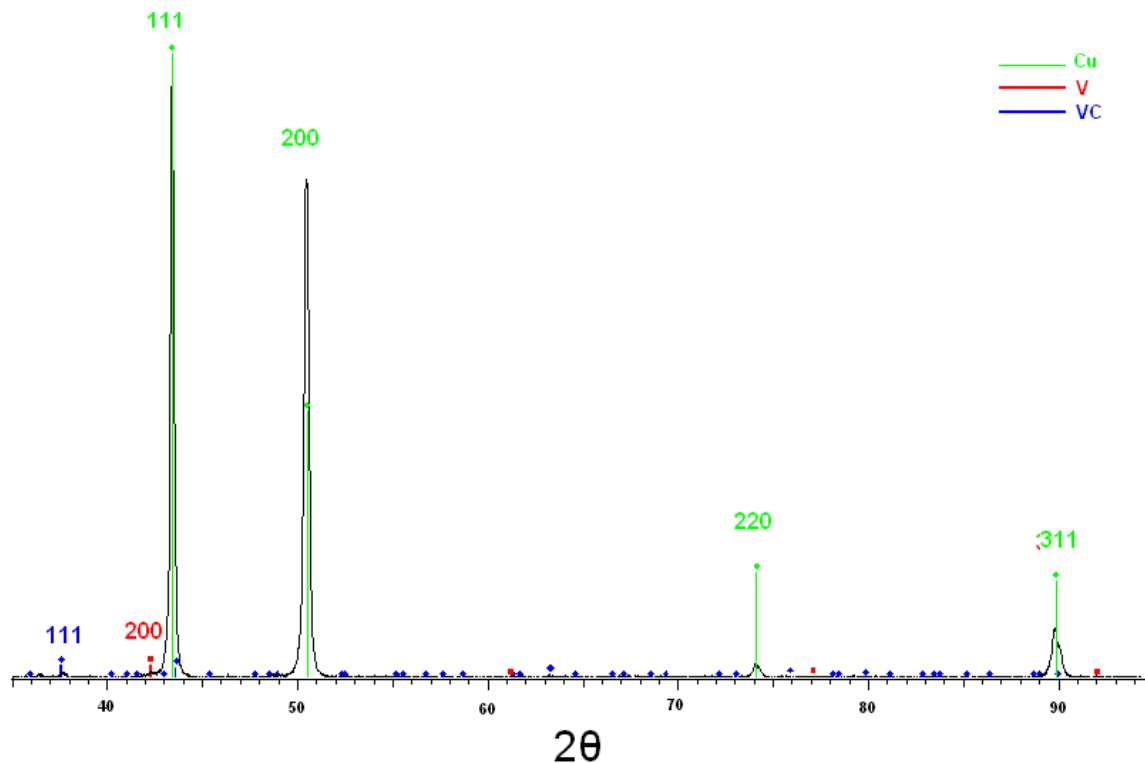


Figura 4.42: Difractograma de la aleación de CuV de 30 horas extruida, con identificación de peaks de Cu, V y VC

El vanadio detectado en la aleación sin extruir vuelve a ser detectado. Además se detecta un pequeño peak, atribuible al plano 111 del carburo de vanadio. No se aprecia el peak del plano 200, que debiera encontrarse cercano a los $43,42^\circ$ y tener una intensidad muy similar a la del peak del plano 111. Esto se debe a que en esa zona se encuentra el ancho y muy intenso peak del plano 111 de cobre.

No está de más repetir que los peaks que se atribuyen a la formación de fases están en el límite de la detección del equipo, por lo que no se puede tener certeza de su total validez.

4.5.2. Textura del Material Extruido

En la figura 4.43 se muestran las relaciones entre las intensidades de los peaks de la difracción de CuV extruido.

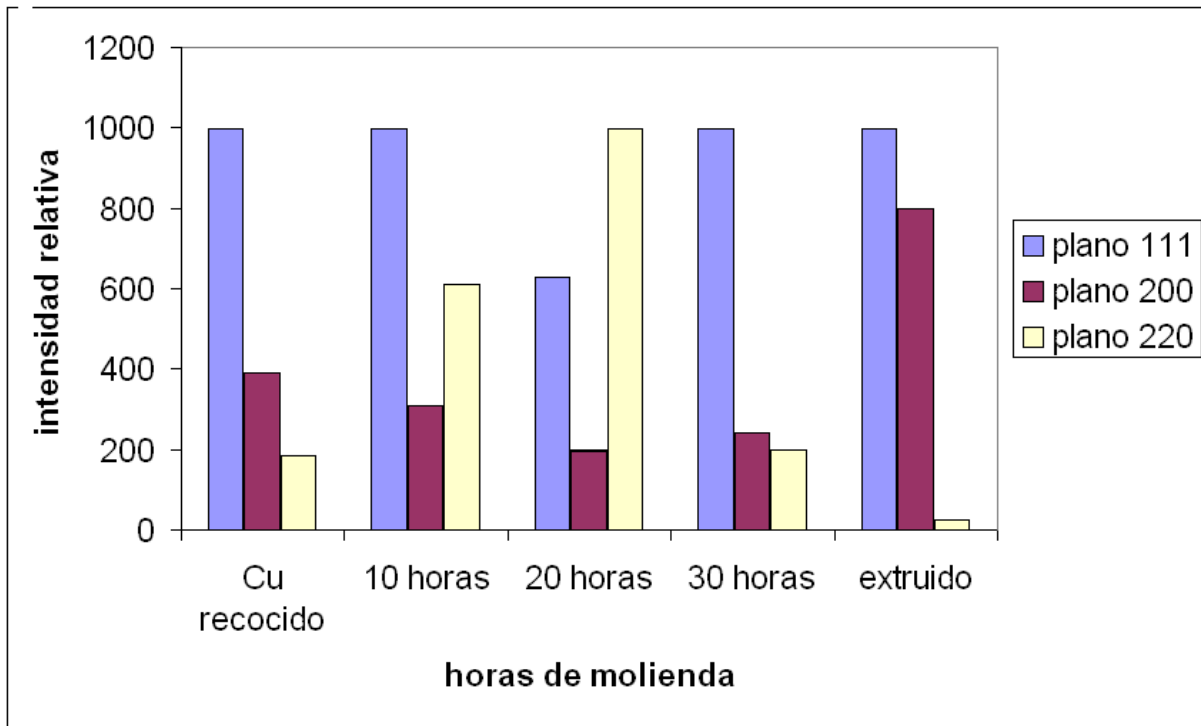


Figura 4.43: Evolución de la textura de la aleación de CuV, incluida la textura post-extrusión

Se aprecia que luego de la extrusión, la intensidad del peak 200 aumenta en relación al peak 111, mientras el peak 220 disminuye notoriamente. Esto es contrario a lo que ocurre en las aleaciones a distintas horas de molienda.

4.5.3. Método de Williamson-Hall

En la figura 4.44 se aprecia el gráfico obtenido al aplicar el método de WH al difractograma de la muestra extruida de aleación CuV.

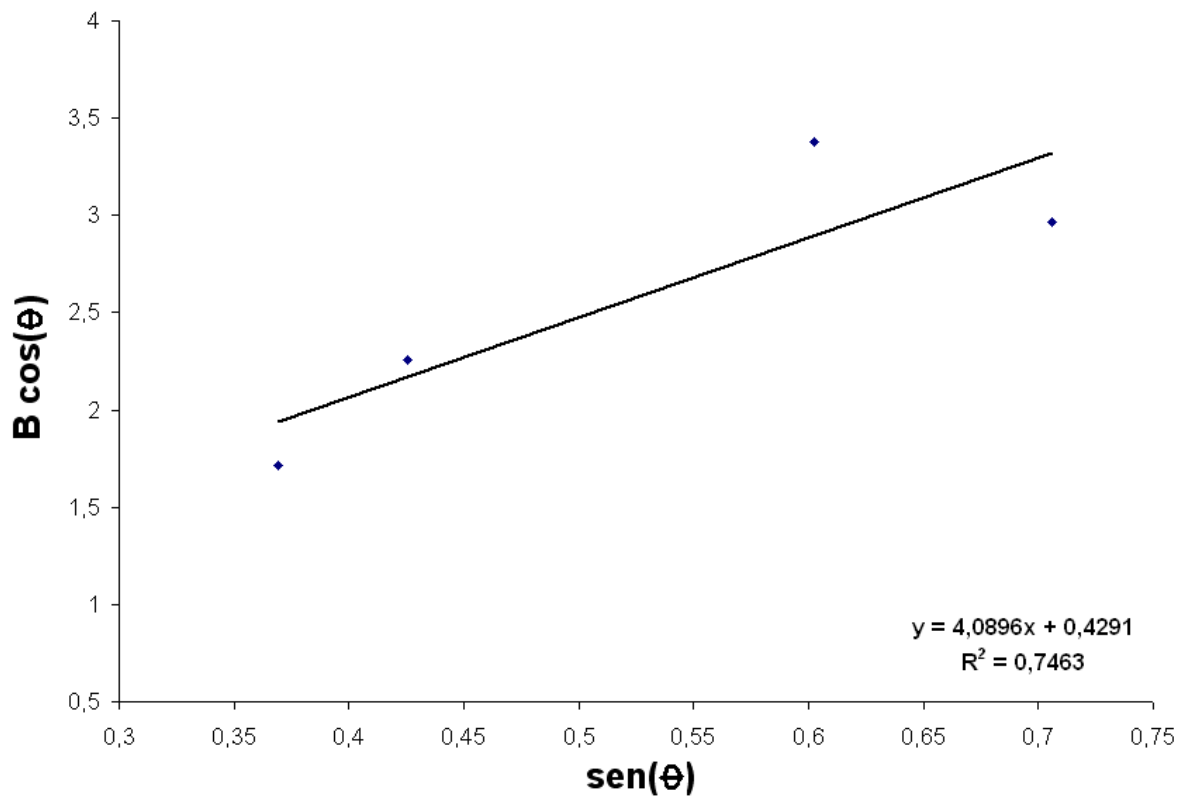


Figura 4.44: Gráfico de Williamson-Hall de la aleación de CuV extruida

La tabla 4.14 muestra la deformación residual y el tamaño de cristalita de la muestra extruida de CuV, obtenidas por el método de WH.

Tabla 4.14: Deformación residual y tamaño de cristalita calculado por WH

CuV extruido	
E [%]	D [nm]
0,0880	323,2

Según este método, luego de la extrusión el tamaño de cristalita crece en un 574 % y la deformación residual disminuye en un 65 %.

El método de WH muestra un crecimiento en el tamaño de grano y una relajación de los esfuerzos internos.

4.5.4. Método de Klug-Alexander

La figura 4.45 muestra el gráfico obtenido luego de aplicar el método de KA al difractograma de la muestra de CuV extruido.

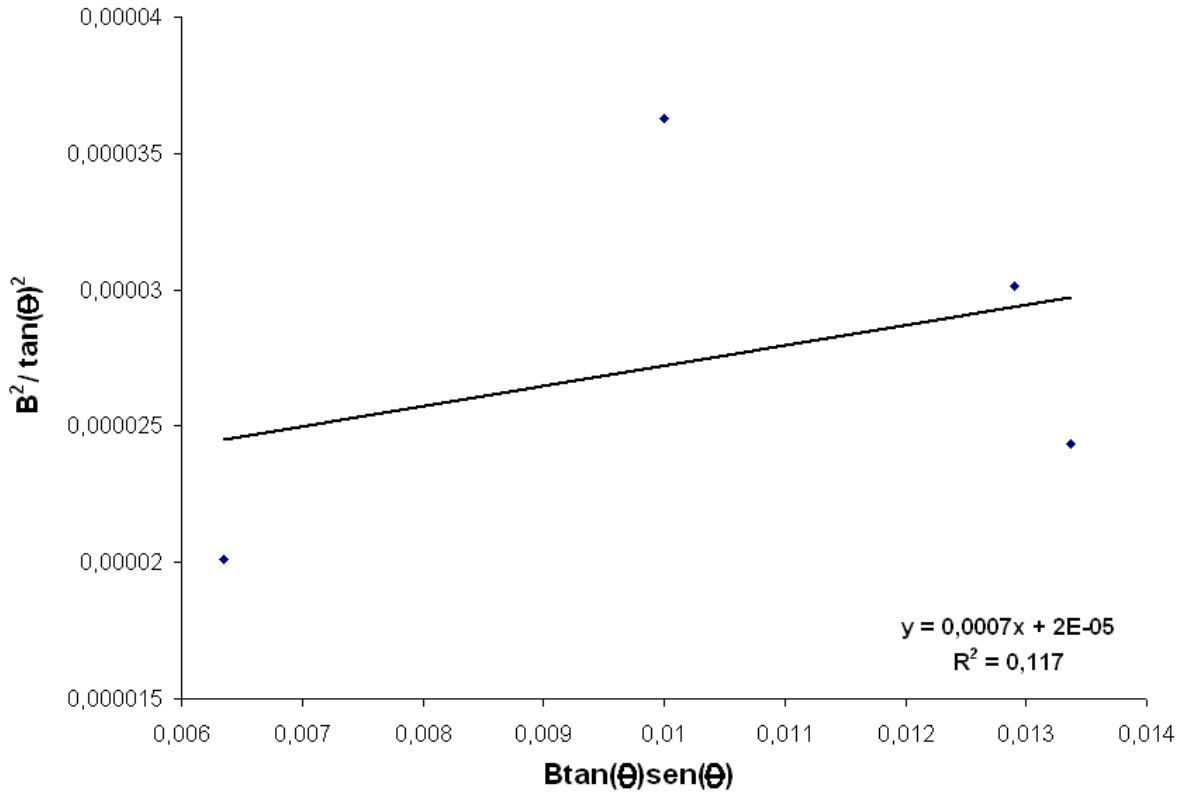


Figura 4.45: Gráfico de Klug-Alexander de la aleación de CuV extruida

La tabla 4.15 muestra la deformación residual y el tamaño de cristalita luego de aplicar el método.

Tabla 4.15: Deformación residual y tamaño de cristalita calculado por KA

CuV extruido	
E [%]	D [nm]
0,0898	186,5

Según este método, luego de la extrusión el tamaño de cristalita crece en un 990 % y la deformación residual disminuye en un 77 %.

Pese a que los valores obtenidos por medio de este método tienen sentido, e incluso, son similares a los obtenidos con el método de WH, deben ser tratados con cuidado, debido a la pobre correlación existente al aplicar la linealización en el método de KA ($R^2=0,117$).

4.5.5. Método de Warren-Averbach

No fue posible obtener el gráfico de distribución de tamaños de cristalita, pero se logró obtener el valor de tamaño medio de área que entrega este método, el cual fue de 168[nm]. Esto, al igual que en el caso de las aleaciones en polvo, concuerda bastante bien con el resultado entregado por el método de Klug-Alexander.

El método de WA muestra un crecimiento del 1000 % en el tamaño de cristalita. Lo que concuerda bastante con lo obtenido por los otros dos métodos.

4.5.6. Cálculo de Densidad de Dislocaciones

En la tabla 4.16 se presenta el valor de la densidad de dislocaciones de la aleación CuV extruida.

Tabla 4.16: Densidad de dislocaciones del CuV extruido

$$\frac{\text{CuV}_{\text{extruido}}}{\rho} = 2,50 \times 10^{15}$$

Si bien, la densidad de dislocaciones disminuyó en un 60 %, este valor es muy alto para un material extruido. Se esperaba que ρ luego de la extrusión se acercara a 10^{10} o 10^{11} . Esto, ratificado por la disminución de dureza mostrado luego de los 873[K] [30]. La diferencia entre el valor esperado y el calculado no puede atribuirse al uso del parámetro de red como constante, ya que la variación de éste no podría ser del orden necesario para obtener el valor esperado. Lo más probable es que exista un error al obtener la microdeformación residual, o que el método de cálculo de ρ sólo sea válido para densidades de dislocación altas.

4.6. Comparación entre las Aleaciones

En las tablas 4.17 y 4.18 se muestra una comparación resumida entre las aleaciones estudiadas luego de 30 horas de molienda.

Tabla 4.17: Tabla de comparación de tamaño de cristalita y microdeformación entre las aleaciones estudiadas

	D(WH)[nm]	D(KA)[nm]	D(WA)[nm]	D(TEM)[nm]	ϵ (WH)[%]	ϵ (KA)[%]
CuAl	40,2	15,6	17,4	10-30 [28]	0,325	0,262
CuV	47,9	17,1	14	50 [30]	0,251	0,388
CuTi	56,6	17,8	13,9	50 [29]	0,273	0,186

Tabla 4.18: Tabla de comparación entre las aleaciones estudiadas

	$\rho[m/m^3]$	α	E_{aCG}^*	Textura
CuAl	$9,96 \cdot 10^{15}$	0,0076	200	NO
CuV	$7,7 \cdot 10^{15}$	0,0076	256	SI
CuTi	$8,38 \cdot 10^{15}$	0,0114	196	SI

* E_{aCG} corresponde a la energía de activación de crecimiento de grano

Se ve que en general, los métodos indican que la aleación CuTi presenta un mayor tamaño de cristalita. La aleación CuV presenta un tamaño de cristalita similar, pero algo menor. La aleación de CuAl es la que presenta, en general, los menores tamaños de cristalita.

Es difícil hacer una comparación de la microdeformación ya que los dos métodos utilizados no muestran correlación.

Capítulo 5

Conclusiones

- Las aleaciones presentan tamaño de grano nanométrico (≤ 50 [nm]) luego de la molienda.
- El crecimiento de grano es evidente luego de los 373[K] y en general tiene un comportamiento constante, acentuándose luego de los 873[K]. Se cree que debido a la estructura nanométrica de los granos, el crecimiento de estos es dominado por la coalescencia de estos. El aumento de la velocidad de crecimiento luego de los 873[K] puede deberse a la activación del proceso de recristalización por coalescencia y rotación de los granos.
- Tras la molienda, las aleaciones presentan microdeformaciones del orden del 0,3 %.
- No se logra determinar con claridad presencia de fases cuando se utiliza análisis de difracción de rayos X. Esto se debe a que las concentraciones de elementos aleantes, y por lo tanto, de las posibles fases formadas, están bajo el límite de detección del equipo.
- Las aleaciones parecen ser estables a temperaturas de entre 900 y 1100[K]. Pese a que la sensibilidad del equipo utilizado no permite un análisis acabado, no se aprecian peaks importantes luego de los 900[K].
- Las trazas calorimétricas obtenidas para las aleaciones presentan zonas exotérmicas entre 400 y 550[K], atribuibles a precipitación de fases metaestables, y zonas endotérmicas marcadas, ubicadas entre 600 y 850[K], atribuibles a disolución de estas fases o de otras formadas durante la molienda.
- Los peaks se desplazan hacia mayores temperaturas conforme se aumenta la velocidad de calentamiento del DSC. Esto indica que los procesos que motivan estos peaks son gobernados por difusión.
- Las energías de activación obtenidas por el método de Kissinger son menores a las calculadas por el modelo de Brown-Ashby. Esto puede deberse a la alta presencia de vacancias fuera de equilibrio introducidas durante la molienda, las que no son consideradas por el modelo de Brown y Ashby.

- No fue posible realizar un análisis de Mehl-Johnson-Avrani debido a la dificultad de identificación certera de cada peak.
- No se reconoce zona de recristalización para las aleaciones. La baja de dureza de la aleación de CuV en 850[K] es más probablemente debida a la formación de una fase de origen líquido que a la recristalización del material.
- Debido a la estructura nanométrica de los granos, se cree que el fenómeno de recuperación debe ser el principal en cuanto a la eliminación de defectos.
- La densidad volumétrica de dislocaciones luego de la molienda es del orden de $8 \cdot 10^{15} [\text{m}/\text{m}^3]$, lo que concuerda con otros estudios en materiales similares.
- Las aleaciones de CuTi y CuV presentan textura a las 10 y 20 horas de molienda. Para 30 horas de molienda la textura de estos materiales disminuye considerablemente.
- La aleación de CuAl no presenta textura significativa durante ninguna de las etapas estudiadas.
- Dado que no se logra detectar con claridad las fases formadas durante la molienda y la extrusión, no se puede concluir cual de los aleantes cumple de mejor manera la función de crear dispersión de partículas nanométricas.
- Se recomienda analizar mediante TEM el material a temperaturas algo superiores a las de los peaks exotérmicos ubicados entre 400 y 550[K] para determinar si estos corresponden a la precipitación de alguna fase metaestable.
- Se cree adecuado realizar a futuro análisis DSC o DTA y de microdureza a temperaturas mayores de 1000[K], con el fin de determinar acabadamente el mecanismo y temperatura de recristalización.

Capítulo 6

Bibliografía

- [1] *Página web "Cobres K S.A.", www.coksa.com/es/materiales.php*
- [2] *Página web "ROSAAN", rosaan.homeip.net*
- [3] *Rodrigo Palma H., Proyecto FONDECYT N° 1070294, año 2007*
- [4] *R. Palma H., A. Sepúlveda O., R. Espinoza G., A. Zúñiga P., M.J. Diáñez, J.M. Criado, M.J. Sayagués "High Temperature Mechanical Behavior of Cu-Ti-C, Cu-Al and Cu-Ti-Al-C Alloys Obtained by Reaction Milling", *Material Science and Engineering A* 384, 2004, pp 262 a 269*
- [5] *Claudio Eduardo Aguilar Ramírez "Estudio de la Evolución Estructural Nanocristalina (NC) Durante el Proceso de Aleado Mecánico (AM) de los Sistemas Cu-Cr y Cu-Mo", Memoria para optar al grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad de Santiago de Chile, 2006*
- [6] *J.C. de Lima; M. Schmitt; S.M. Souza; T.O. Almeida; A.R. Jeronimo; D.M. Triches; T.A. Grandi; C.E.M. Campos "Structural and thermal study of nanostructured GaSb alloy prepared by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds* 436, 2007, pp 13 a 18*
- [7] *S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier "X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Iron Ball Milled Powders", *Materials Science and Engineering A366*, 2004, pp. 229 a 238*
- [8] *H. Hölmel, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim "Differential Scanning Calorimetry: an introduction for practitioners", Springer-Verlag, Berlin, 1996*
- [9] *B.N. Mondal, A. Basumallick, P.P. Chattopadhyay "Effect of Isothermal Treatments on the Magnetic Behavior of Nanocrystalline CuNiFe Alloy Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309, 2007, pp 290 a 294*

- [10] V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, A.I. Salimon, I.A. Tomilin and A.M. Korsunsky "Quasicrystalline Phase Formation by Heating a Mechanically Alloyed Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂ Powder Mixture", *Journal of Non-Crystalline Solids* 312 a 314, 2002, pp 522 a 526
- [11] J. Burke, "The kinetiks of phase transformation of metals", Pergamon Press, 1961
- [12] Maria Isabel Henrriquez "Estudio Microcalorimétrico de Aleaciones Ternarias Cu-Co-Ti", Memoria para optar a título de Ingeniero Civil en Materiales, Universidad de Chile, 2006
- [13] Carlos Lopez "Análisis Microcalorimétrico de Microdureza en Cu 6%Sn", Memoria para optar a título de Ingeniero Civil en Materiales, Universidad de Chile, 2004
- [14] T. Ozawa "A Modified Method for Kinetic Analysis of Thermoanalytical Data", *Journal of Thermal Analysis* 9, 1976, pp 396 a 373
- [15] E.I.Mitteмейer, Liu Cheng, P.J. van der Scghaff, C.M. Bfakman and B.M. Korevaar "Analysis of Nonisothermal Transformation Kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensite", *Metalurgical Transactions A*, volume 19A, abril 1988, pp. 925 a 032
- [16] A. Varschavsky, *Metallurgical Transactions A*, vol. 13, 1982, pp. 801
- [17] A.M. Brown y H.F. Ashby, *Acta Metallurgica*, vol. 28, 1990. pp. 1085 a 1101
- [18] Z. Zhang, F. Zhou y E.J. Lavernia "On the Analysis of Grain Size in Bulk Nanocrystalline Material via X-Ray Diffraction", *Metallurgical and Materials Transactions* 34A, 2003, pp 1349 a 1355
- [19] Lyakhov N.Z., Grigoryeva T.F., Barinova A.P. "Thermal Stability of Solid Solutions Obtained by Mechanical Alloying", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 82, no. 3, 2005, pp 741 a 746
- [20] P.A. Rojas, A.Peñaloza, C. H. Wörner, R. Fernández and A. Zúñiga "Supersaturated Cu-Li solid solution produced by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds* 425, 2006, pp 334 a 338
- [21] Hsin-Ming Wu, Shih-Sheng Hung, Pee-Yew Lee "Characterization of Ni₅₇Zr₂₀Ti₂₀Sn₃ amorphous powders obtained by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds* 434 a 435, 2007, pp 386 a 389
- [22] C. Suryanarayana "Mechanical alloying and milling", *Progress in Material Science* 46, 2001

- [23] R.A. Espinoza, R.H. Palma, A.O. Sepúlveda, V. Fuenzalida, G. Solórzano, A. Craievich, D.J. Smith, T. Fujita, M. López "Microstructural characterization of dispersion-strengthened Cu-TiAl alloys obtained by reaction milling", *Materials Science and Engineering A* 454 a 455, 2007, pp 183 a 193
- [24] C. Aguilar, S. Ordóñez, J. Marín, G. Castro, V. Martínez, "Study and method of analysis of mechanically alloyed Cu-Mo powders", *Materials Science and Engineering A* 464, 2007, pp 288 a 294
- [25] J.B. Fogagnolo, D. Amador, E.M Ruiz-Navas, J.M Torralba "Solid solution in Al 4,5wt% Cu produced by mechanical alloying", *Material Science and Engineering, A* 433, pp 45 a 49
- [26] Hsin-Ming Wu, Shih-Sheng Hung, and Pee-Yew Lee "Characterization of $Ni_{57}Zr_{20}Ti_{20}Sn_3$ Amorphous Powders Obtained by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds* 434 a 435, 2007, pp 386 a 389
- [27] Viseslava Rajkovic, Dusan Bozic, Milan T. Jovanovic "Properties of copper matrix reinforced with various size and amount of Al_2O_3 particles", *Journal of Materials Processing Technology* (2007), doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.08.019
- [28] Felipe Figueroa "Estudio de la Evolución de la Microestructura y Dureza de Aleaciones Cu-Al y Cu-Al-Ti durante su fabricación por molienda reactiva y extrusión", *Memoria para optar a título de Ingeniero Civil Mecánico (en trabajo), Universidad de Chile*
- [29] Cristián Egaña "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 a título de Ingeniero Civil Mecánico (en trabajo), Universidad de Chile*
- [30] Roberto Estay "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 a título de Ingeniero Civil Mecánico (en trabajo), Universidad de Chile*
- [31] J.M. Criado y M.J. Dianez, *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España. Comunicación privada. Enero 2008*
- [32] G. Benchabane, Z. Boumerzoug, I. Thibon, T. Gloriant "Recrystallization of Pure Copper Investigated by Calorimetry and Microhardness", *Materials Characterization* (2008), doi: 10.1016/j.matchar.2008.01.002
- [33] I. Elgueta " ". *Memoria para optar a título de Ingeniero Civil en Materiales, Universidad de Chile*
- [34] ASM Handbook. "Alloy Phase Diagrams", 1992, vol. 3

Anexo A

Composición de las Aleaciones Estudiadas

Tabla A.1: Composición entregada por el análisis químico de la aleación CuAl

	Al %	Fe %	C %	N %	O %
CuAl 30h	0,88	0,13	0,32	0,01	0,79

Tabla A.2: Composición entregada por el análisis químico de la aleación CuTi

	Ti %	Fe %	C %	N %	O %
CuTi 30h	1,82	0,14	0,32	1,00	0,01

Anexo B

Ángulos de Difracción de Algunos Compuestos

Copper

43.316	999*	1	1	1
50.448	427	2	0	0
74.124	171	2	2	0
89.935	156	3	1	1

Copper

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 8.86

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Swanson, H.E., Tatge, E., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 359, 1 (1953)

Sys.: Cubic

S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)

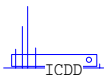
a: 3.615 b: c: A: C:

α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 8.935 Dm: 8.960 ICSD # : 064699

Peak height intensity. Cu type. PSC: cF4. See PDF 4-836. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 63.55. Volume[CD]: 47.24.



© 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Aluminum Oxide				25.584	75	0	1	2	109.522	<1	3	2	1
				35.136	90	1	0	4	109.833	<1	1	2	11
				37.784	40	1	1	0	111.029	4	3	1	8
Corundum, syn				41.683	<1	0	0	6	114.126	4	2	2	9
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:				43.362	100	1	1	3	116.141	14	3	2	4
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 1.00				46.183	2	2	0	2	116.630	4	0	1	14
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9, 3 (1960)				52.551	45	0	2	4	117.901	8	4	1	0
				57.518	80	1	1	6	120.233	<1	2	3	5
				59.767	4	2	1	1	122.071	4	4	1	3
				61.164	6	1	2	2	124.647	2	0	4	8
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)				61.344	8	0	1	8	127.731	12	1	3	10
a: 4.758 b: c: 12.991 A: C: 2.7303				66.547	30	2	1	4	129.916	4	3	0	12
α: β: γ: Z: 6 mp: 2050				68.196	50	3	0	0	131.148	4	2	0	14
Ref: Ibid.				70.357	2	1	2	5	136.162	22	1	4	6
				74.266	4	2	0	8	142.396	4	1	1	15
Dx: 3.989 Dm: 4.050 SS/FOM: F ₃₀ = 50(.0188 , 32)				76.880	16	1	0	10	145.208	11	4	0	10
				77.227	8	1	1	9	149.287	7	0	5	4
εα: 1.7604 ηωβ: 1.7686 εγ: Sign: - 2V:				80.692	8	2	2	0	150.244	14	1	0	16
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 520				83.217	<1	3	0	6	152.445	13	3	3	0
				84.375	6	2	2	3					
Color: Blue, colorless, yellow				85.181	2	1	3	1					
Pattern taken at 26 C. Sample annealed at 1400 C for four hours				86.375	6	3	1	2					
in an Al ₂ O ₃ crucible. Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na,				86.461	4	1	2	8					
Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni. Al ₂ O ₃ type.				89.018	8	0	2	10					
Corundum SuperGroup, corundum Group. Also called: alumina,				90.662	4	0	0	12					
alundum, diamonite, Al ₂ O ₃ .PSC: hR10. See ICSD 60419 (PDF				91.201	8	1	3	4					
77-2135). To replace 43-1484. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.70.				95.260	14	2	2	6					
				98.407	2	0	4	2					
				101.092	12	2	1	10					
				102.788	<1	1	1	12					
				103.345	4	4	0	4					

Aluminum Oxide

					25.578	45	0	1	2
					35.152	100	1	0	4
					37.776	21	1	1	0
Corundum, syn					41.675	2	0	0	6
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540562	Filter:		d-sp: Diff.	43.355	66	1	1	3
Cut off: 4.4	Int.: Diffract.		I/Icor.:		46.175	1	2	0	2
Ref: Huang, T et al., Adv. X-Ray Anal., 33, 295 (1990)					52.549	34	0	2	4
					57.496	89	1	1	6
					59.739	1	2	1	1
					61.117	2	1	2	2
					61.298	14	0	1	8
Sys.: Rhombohedral		S.G.: R $\bar{3}c$ (167)			66.519	23	2	1	4
a: 4.7587(1)	b:	c: 12.9929(3)	A:	C: 2.7303	68.212	27	3	0	0
α :	β :	γ :	Z: 6	mp:	70.418	1	1	2	5
Ref: Ibid.					74.297	2	2	0	8
					76.869	29	1	0	10
					77.224	12	1	1	9
					80.419	1	2	1	7
Dx: 3.987	Dm:	SS/FOM: F $_{25}$ = 357(.0028 , 25)			80.698	2	2	2	0
					83.215	1	3	0	6
$\epsilon\alpha$: 1.7604	$\eta\omega\beta$: 1.7686	$\epsilon\gamma$:	Sign: - 2V:		84.356	3	2	2	3
Ref: Ibid.					85.140	<1	1	3	1
					86.360	2	3	1	2
					86.501	3	1	2	8
					88.994	9	0	2	10

The sample is an alumina plate as received from ICDD. Unit cell computed from dobs. Al $_2$ O $_3$ type. Corundum SuperGroup, corundum Group. PSC: hR10. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.81.

Titanium Carbide

Khamrabaevite, syn

Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Mono d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 73 (1981)

35.906	80	1	1	1
41.710	100	2	0	0
60.448	60	2	2	0
72.369	30	3	1	1
76.139	17	2	2	2
90.802	10	4	0	0
101.782	13	3	3	1
105.498	25	4	2	0
121.372	25	4	2	2
135.349	16	5	1	1

Sys.: Cubic

S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)

a: 4.3274 b: c: A: C:

 α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.911 Dm: SS/FOM: F₁₀ = 98(.0103 , 10)

Color: Dark gray

Pattern taken at 25 C. The sample was obtained from Kennametal,

Latrobe, Pennsylvania, USA. CAS #: 12070-08-5. $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.03$.

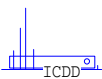
Cl Na type. Halite Group, carbide Subgroup. Also called:

hongquite. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. To

replace 6-614 and 31-1400. See ICSD 22259 (PDF 73-472); See

ICSD 26952 (PDF 74-1219); See ICSD 1546 (PDF 71-298). Mwt:

59.91. Volume[CD]: 81.04.



© 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Titanium Carbide

33.720	900	1	1	1
39.133	999*	2	0	0
56.540	491	2	2	0
67.473	228	3	1	1
70.911	126	2	2	2
84.105	49	4	0	0

Khamrabaevite, syn

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.98

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Becker, K., Ebert, F., Z. Phys., 31, 268 (1925)

Sys.: Cubic

S.G.: F23 (196)

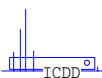
a: 4.6 b: c: A: C:

α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.088 Dm: 4.100 ICSD # : 026952

Peak height intensity. PSC: cF8. See PDF 32-1383. No R value given. At least one TF missing. Calc. density unusual but tolerable. Mwt: 59.91. Volume[CD]: 97.34.



© 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.3

Titanium Oxide

27.526	233	0	0	1
34.129	623	1	0	0
44.392	999*	1	0	1
56.825	85	0	0	2
61.097	193	1	1	0
67.978	113	1	0	2
68.276	83	1	1	1
71.874	45	2	0	0
78.585	118	2	0	1
88.252	102	1	1	2

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.15

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++

Ref: Moehr, S et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 622, 1035 (1996)

Sys.: Hexagonal

S.G.: P6/mmm (191)

a: 3.031(6) b: c: 3.2377(9) A: C: 1.0682

α : β : γ : Z: 1 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 4.119 Dm: ICSD # : 078848

Peak height intensity. R-factor: 0.040. PSC: hP2. Mwt:
63.90. Volume[CD]: 25.76.

Titanium Oxide

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.11

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Akimoto, J et al., J. Solid State Chem., 113, 27 (1994)

Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)

a: 4.9022(14) b: 9.459(14) c: 2.9585(12) A: 0.5183 C: 0.3128

α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.868 Dm: 3.800 ICSD #: 075179

Peak height intensity. R-factor: 0.049. PSC: oP12. See PDF
 49-1433. Calc. density unusual but tolerable. Mwt: 79.90.
 Volume[CD]: 137.19.

18.747	33	0	2	0	61.761	6	1	6	0
20.388	999*	1	1	0	61.907	33	2	5	0
26.160	194	1	2	0	62.762	61	0	0	2
33.772	254	1	3	0	62.955	33	2	4	1
35.408	42	1	0	1	64.137	7	3	3	0
35.770	236	0	2	1	65.165	65	3	0	1
36.699	150	1	1	1	65.999	22	3	1	1
37.887	19	2	1	0	66.131	12	0	2	2
38.020	28	0	4	0	66.731	36	1	1	2
40.360	186	1	2	1	67.234	63	0	6	1
41.459	25	2	2	0	68.472	1	3	2	1
42.403	8	1	4	0	69.191	13	1	2	2
45.919	131	1	3	1	69.917	4	3	4	0
46.912	86	2	3	0	70.270	2	1	6	1
49.183	30	2	1	1	70.407	4	2	5	1
49.291	31	0	4	1	71.033	1	2	6	0
51.753	6	1	5	0	72.498	17	1	7	0
52.131	117	2	2	1	72.498		3	3	1
52.927	30	1	4	1	73.205	31	1	3	2
53.823	68	2	4	0	74.920	4	2	0	2
56.802	95	2	3	1	75.705	5	2	1	2
58.497	4	0	6	0	75.789	7	0	4	2
59.832	36	3	2	0	77.055	3	3	5	0
61.088	122	1	5	1	78.007	16	3	4	1

2 θ	Int	h	k	l
78.007		2	2	2
78.658	12	4	1	0
78.658		1	4	2
79.080	6	2	6	1
80.493	1	1	7	1
80.974	3	4	2	0
81.304	10	0	8	0
81.905	18	2	3	2
84.158	6	1	8	0
84.804	2	4	3	0
85.519	17	3	6	0
86.498	20	4	1	1
87.250	21	2	4	2
89.025	7	2	7	1

Titanium Oxide

					27.492	999*	1	1	0
					36.149	442	1	0	1
					39.271	65	2	0	0
Rutile					41.321	171	1	1	1
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54060	Filter:		d-sp: Calculated	44.135	60	2	1	0
Cut off: 17.7	Int.: Calculated			I/Icor.: 3.60	54.434	479	2	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)					56.748	139	2	2	0
Ref: Shintani, H., Sato, S., Saito, Y., Acta Crystallogr., Sec. B, 31, 1981 (1975)					62.885	66	0	0	2
					64.189	65	3	1	0
					65.653	5	2	2	1
					69.158	154	3	0	1
Sys.: Tetragonal		S.G.: P4 ₂ /mnm (136)			69.949	78	1	1	2
a: 4.5845(1)	b:	c: 2.9533(1)	A:	C: 0.6442	72.582	8	3	1	1
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:	74.573	2	3	2	0
Ref: Ibid.					76.707	17	2	0	2
					80.010	9	2	1	2
					82.533	30	3	2	1
					84.455	20	4	0	0
					87.698	7	4	1	0
Dx: 4.275	Dm: 4.264	ICSD # : 064987			89.765	48	2	2	2

Peak height intensity. R-factor: 0.016. PSC: tP6. Calc. density unusual but tolerable. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.07.

Titanium Oxide

			27.434	999*	1	1	0
			36.076	436	1	0	1
			39.187	65	2	0	0
Rutile, syn			41.235	171	1	1	1
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54060	Filter:					
							d-sp: Calculated
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Icor.: 3.64	44.039	60	2	1	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)			54.315	480	2	1	1
Ref: Grey, I.E et al., J. Solid State Chem., 127, 240 (1996)			56.621	142	2	2	0
			62.752	64	0	0	2
			64.041	65	3	1	0
			65.503	5	2	2	1
			68.997	157	3	0	1
Sys.: Tetragonal		S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	69.795	77	1	1	2
a: 4.594(1)	b:	c: 2.9589(2)	72.411	9	3	1	1
		A:	74.392	2	3	2	0
α :	β :	γ :	76.530	16	2	0	2
		Z: 2	79.822	9	2	1	2
Ref: Ibid.		mp:	82.327	31	3	2	1
			84.240	21	4	0	0
			87.470	8	4	1	0
Dx: 4.249	Dm:	ICSD # : 082656	89.540	49	2	2	2

Peak height intensity. R-factor: 0.037. PSC: tP6. Mwt:
79.90. Volume[CD]: 62.45.

Vanadium Carbide

37.366	991	1	1	1
43.417	999*	2	0	0
63.080	449	2	2	0
75.669	216	3	1	1
79.682	115	2	2	2

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.90

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Nowotny, H., Kieffer, R., Metallforschung, 2, 257 (1947)

Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)

a: 4.165 b: c: A: C:

α : β : γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

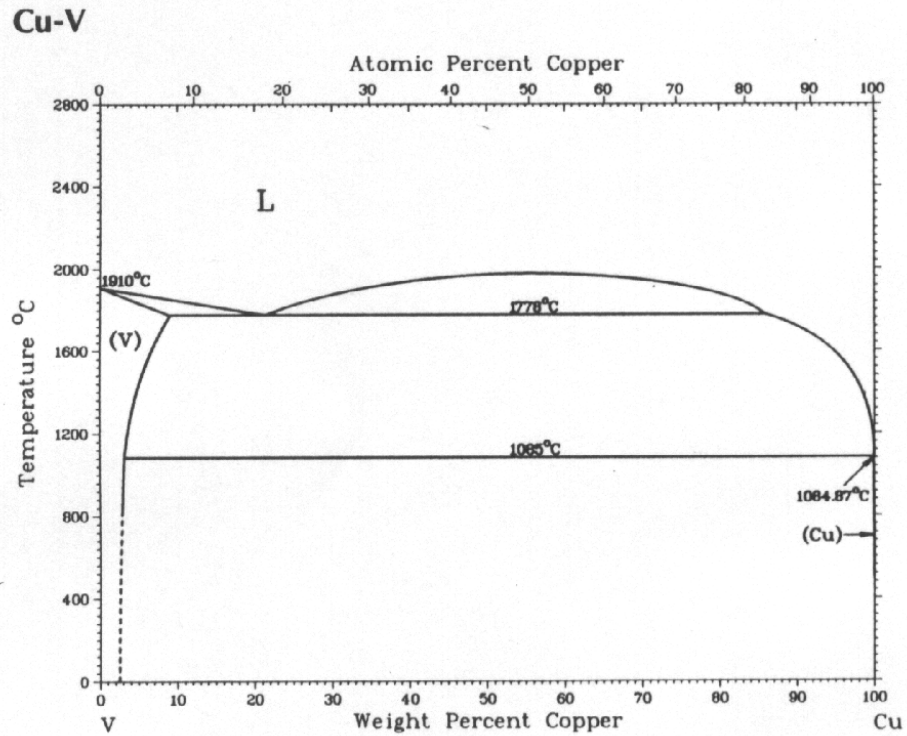
Dx: 5.787 Dm: ICSD # : 022263

Peak height intensity. Cl Na type. PSC: cF8. No R value given.

At least one TF missing. Mwt: 62.95. Volume[CD]: 72.25.

Anexo C

Diagrama de Fase en Equilibrio de las Aleaciones

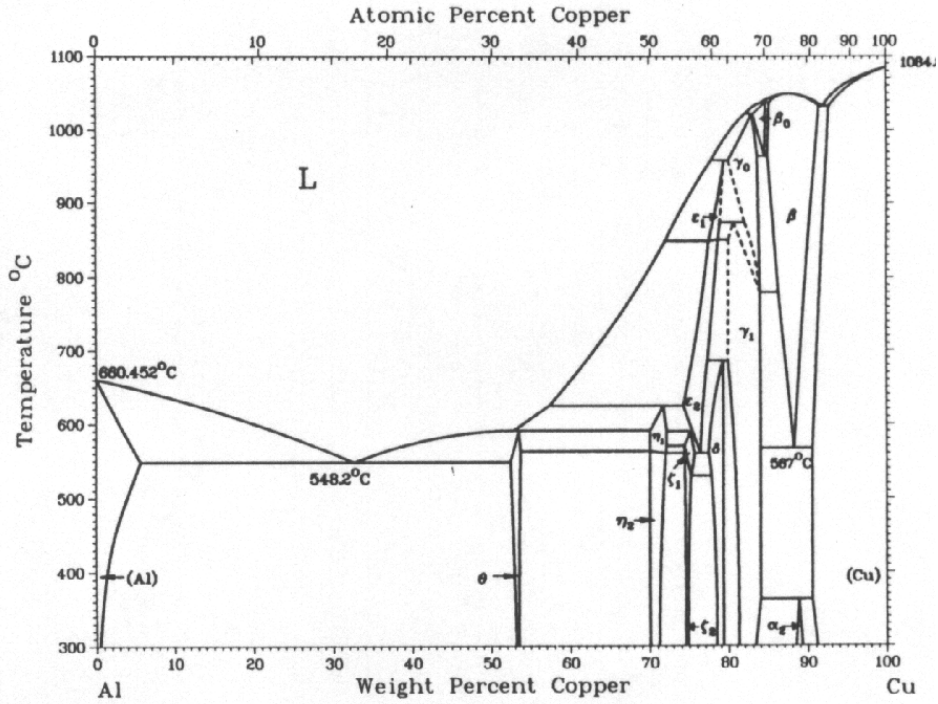


J.F. Smith and O.N. Carlson, 1989

Phase	Composition, wt% Cu	Pearson symbol	Space group
(V)	0 to 9.2	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
(Cu)	99.9 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>

Figura C.1: Diagrama de fases de CuV [34]

Al-Cu



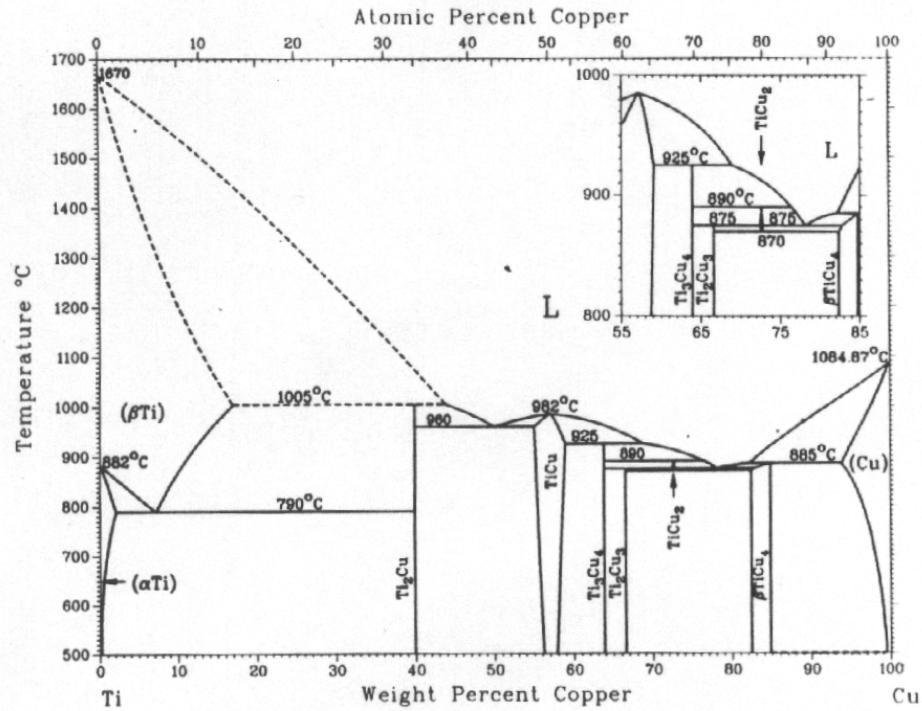
J.L. Murray, 1985

Phase	Composition, wt% Cu	Pearson symbol	Space group
(Al)	0 to 5.65	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
θ	52.5 to 53.7	<i>tI12</i>	<i>I4/mcm</i>
η_1	70.0 to 72.2	<i>oP16</i> or <i>oC16</i>	<i>Pban</i> or <i>Cmmm</i>
η_2	70.0 to 72.1	<i>mC20</i>	<i>C2/m</i>
ζ_1	74.4 to 77.8	<i>hP42</i>	<i>P6/mmm</i>
ζ_2	74.4 to 75.2	(a)	...
ϵ_1	77.5 to 79.4	(b)	...
ϵ_2	72.2 to 78.7	<i>hP4</i>	<i>P6$\bar{3}/mmc$</i>
δ	77.4 to 78.3	(c)	<i>R$\bar{3}m$</i>
γ_0	77.8 to 84	(d)	...
γ_1	79.7 to 84	<i>cP52</i>	<i>P$\bar{4}3m$</i>
β_0	83.1 to 84.7	(d)	...
β	85.0 to 91.5	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
α_2	88.5 to 89	(e)	...
(Cu)	90.6 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Metastable phases			
θ'	...	<i>tP6</i>	...
β'	...	<i>cF16</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Al_3Cu_2	61 to 70	<i>hP5</i>	<i>P$\bar{3}m1$</i>

(a) Monoclinic? (b) Cubic? (c) Rhombohedral. (d) Unknown. (e) $D0_{22}$ -type long-period superlattice

Figura C.2: Diagrama de fases de CuAl[34]

Cu-Ti



J.L. Murray, 1987

Phase	Composition, wt% Cu	Pearson symbol	Space group
(αTi)	0 to 2.1	<i>hP2</i>	<i>P6₃/mmc</i>
(βTi)	0 to 17.2	<i>cI2</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>
Ti ₂ Cu	39.9	<i>tI6</i>	<i>I4/mmm</i>
TiCu	55 to 59	<i>tP4</i>	<i>P4/nmm</i>
Ti ₃ Cu ₄	63.9	<i>tI14</i>	<i>I4/mmm</i>
Ti ₂ Cu ₃	67	<i>tP10</i>	<i>P4/nmm</i>
TiCu ₂	72.7	<i>oC12</i>	<i>Amm2</i>
TiCu ₄	83 to 84.9	<i>oP20</i>	<i>Pnma</i>
αTiCu ₄	~83 to 84.9	<i>tI10</i>	<i>I4/m</i>
(Cu)	94 to 100	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
Metastable phases			
TiCu ₃	...	<i>oP8</i>	<i>Pmnm</i>
β''	...	<i>tP2</i>	<i>P4/mmm</i>

Figura C.3: Diagrama de fases de CuTi[34]

Anexo D

Guía para al Operación del Calorímetro Q20

Los pasos de operación del calorímetro DSC Q20, mostrado en la figura D.1 son los siguientes:

1. Sacar sistema de enfriamiento automático del equipo. Esto debe realizarse para alcanzar las temperaturas requeridas en el ensayo.
2. Enchufar el equipo
3. Conectar el N_2
4. Prender el switch de corriente
5. Prender el computador
6. Esperar media hora
7. Colocar las muestras en el portamuestras. La muestra de referencia se coloca en la posición mas alejada del operador, mientras la muestra a ser analizada se pone en el portamuestras mas cercano.
8. Dar paso de N_2
9. Abrir y setear el software controlador del calorímetro.
10. Realizar el ensayo
11. Esperar que la temperatura del calorímetro descienda a 40 [°C]
12. Retirar las muestras. Dado que el ambiente del ensayo se encuentra protegido por nitrógeno, es posible ocupar la muestra de referencia en más de un ensayo (se recomienda que no sean mas de 2)
13. Si se desea realizar otro ensayo: repetir los pasos 7 en adelante.



Figura D.1: Calorímetro Q20

El calorímetro DSC Q20 es controlado completamente por el software Advantage for Q Series Version 2.7 (QSeries), al cual se accede a través del TA Instrument Explorer. Para realizar el experimento, el QSeries debe ser trabajado en el módulo Experiment. En este módulo deben ser seteadas las lengüetas Summary, Procedure y Notes.

- Summary: En esta lengüeta se setea el tipo de ensayo a realizarse y las características de la muestra. Los items deben estar seteados tal como se muestra en la figura D.2. Deben ser modificados los campos Sample Name, en donde se debe escribir el nombre de la muestra a estudiar; Pan Type, en donde se especifica el material del portamuestras (canastillo); Sample Size, donde se indica la masa de la muestra (en miligramos). En el campo Data File Name debe indicarse en que archivo se guardaran los datos obtenidos en el ensayo.
- Procedure: En esta lengüeta se setean parámetros del ensayo. En el Heating Rate se establece la velocidad de calentamiento del ensayo (en °C/min) y en Final Temperature se indica la temperatura máxima a la que se llegue en el ensayo. Esta ventana se puede apreciar en la figura D.3

- Notes: En esta lengüeta se indica el gas inerte que se utiliza en el calorímetro y su flujo. Por lo general estos valores no deben ser variados, y se muestran en la figura D.4

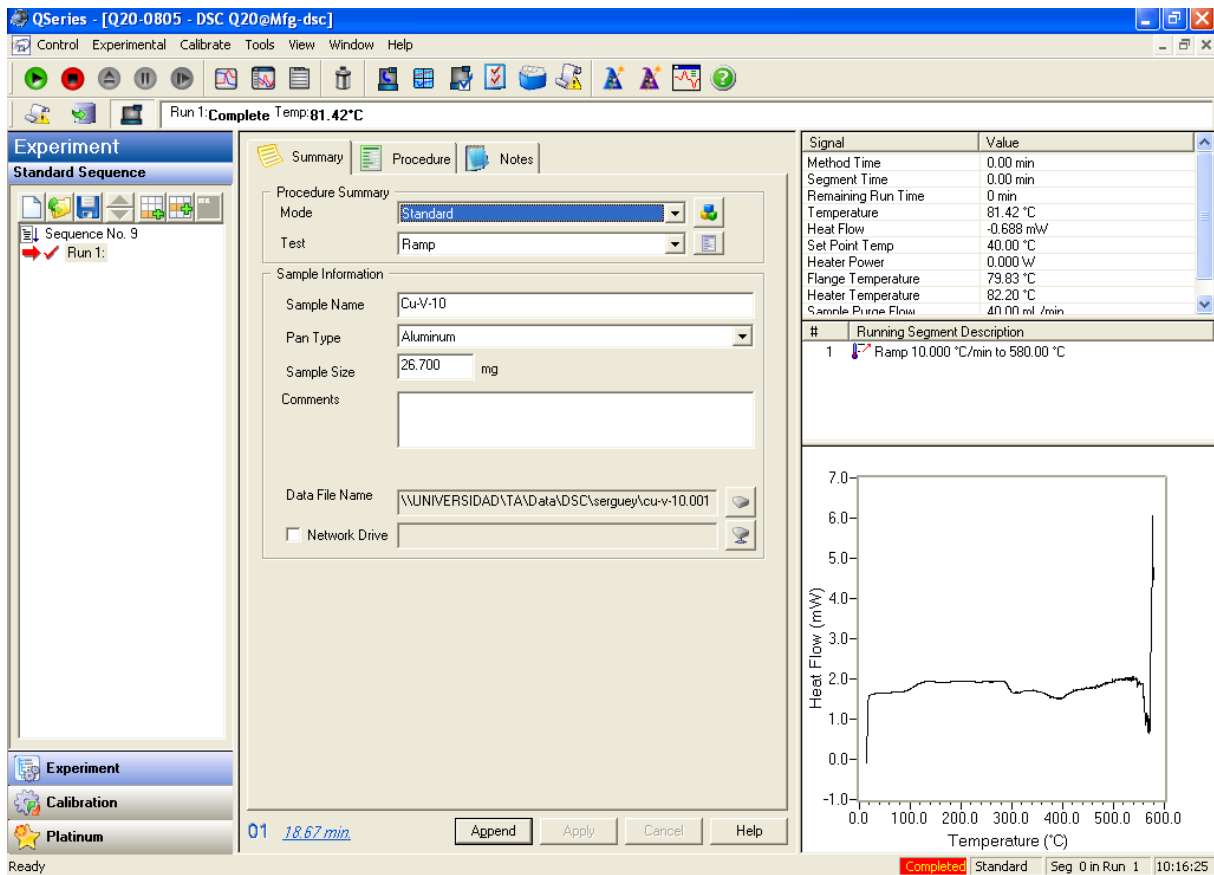


Figura D.2: Lengüeta Summary de QSeries

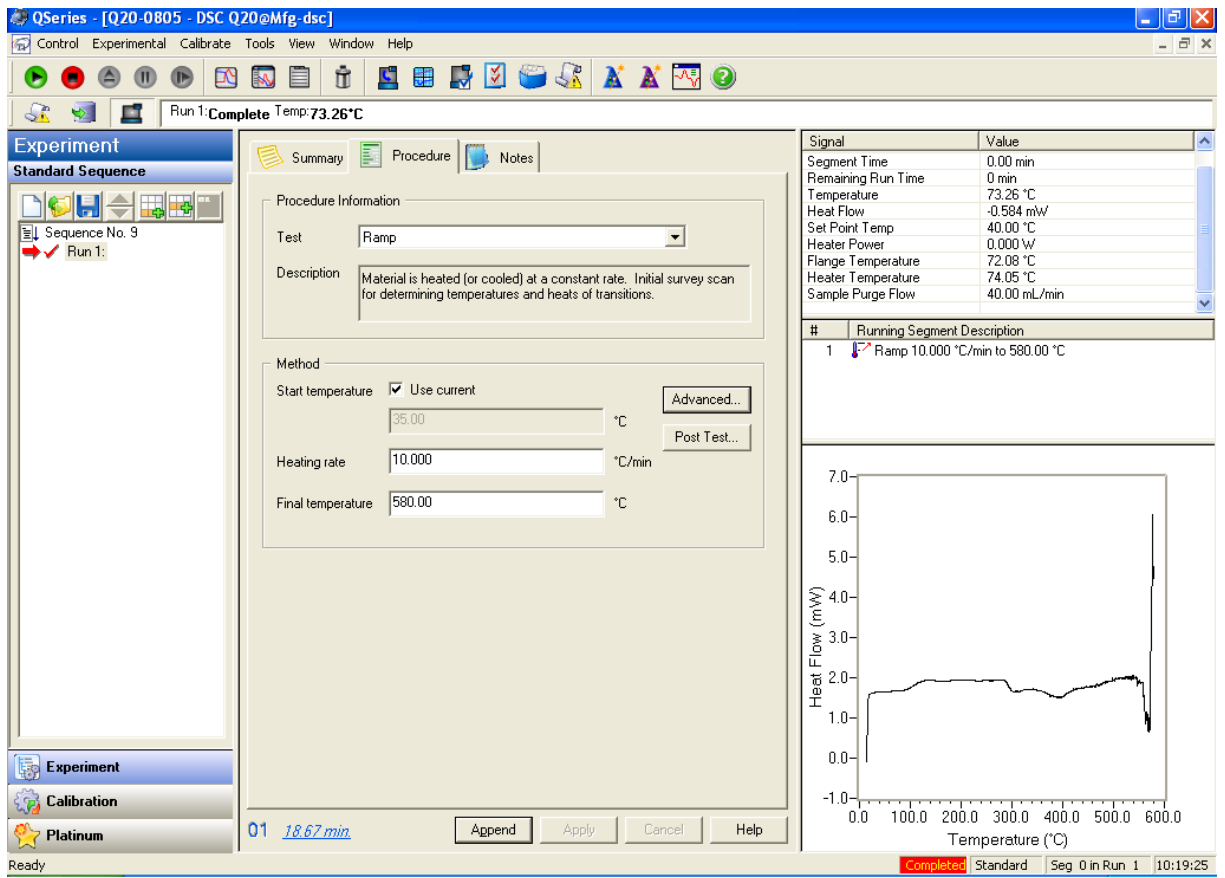


Figura D.3: Lengüeta Procedure de QSeries

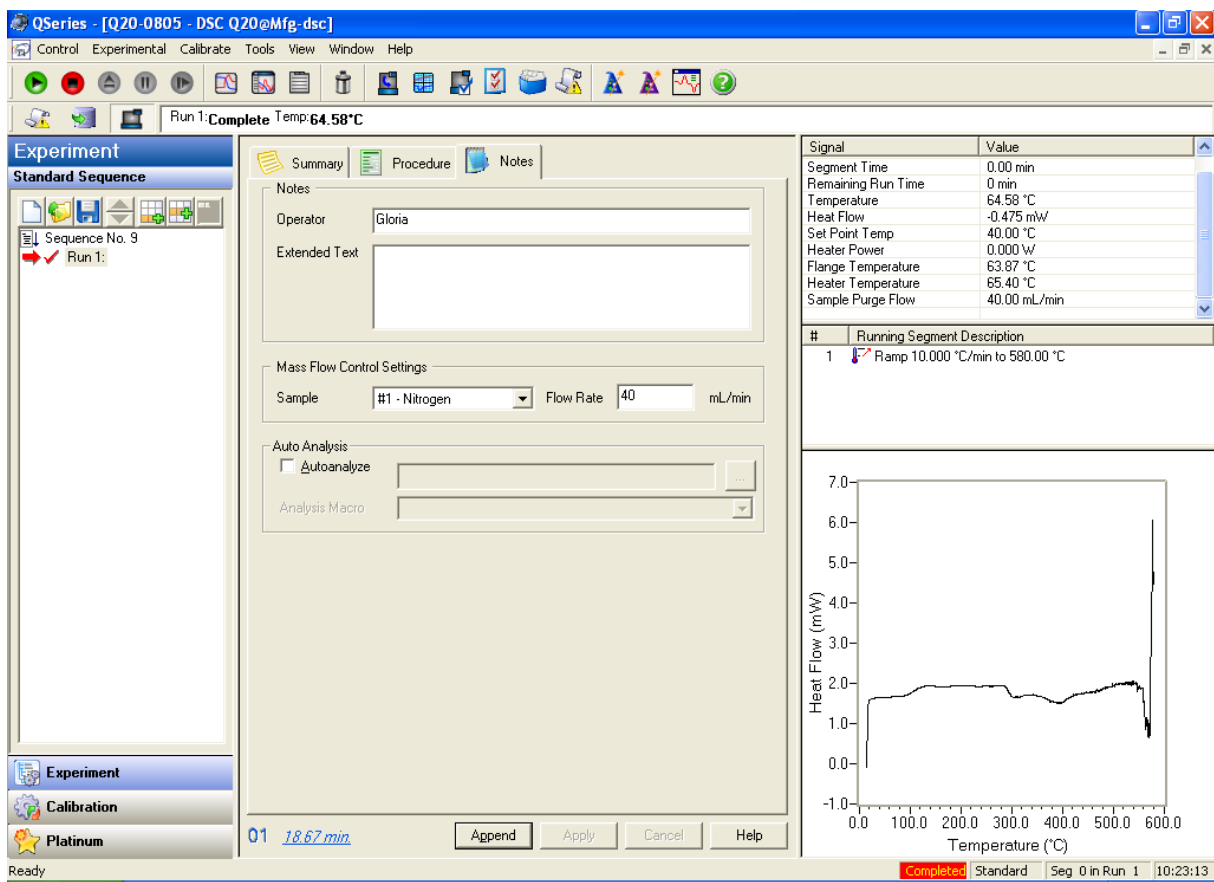


Figura D.4: Lengüeta Notes de QSeries

Anexo E

Resultados de microdureza de Egaña [29], Estay[30] y Figueroa[28]

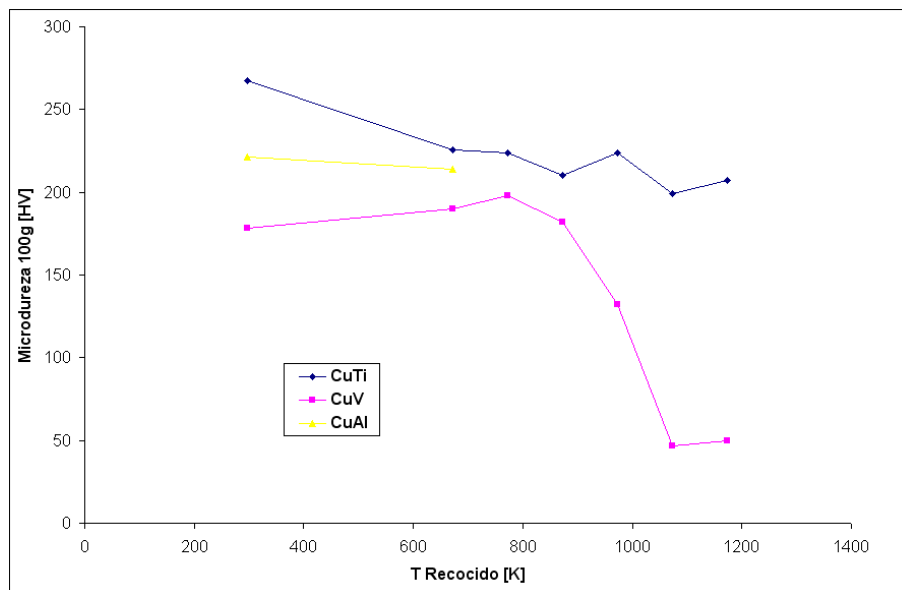


Figura E.1: Gráfico de microdurezas para distintas temperaturas de recocido