



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

**COMPACTACIÓN Y SINTERIZACIÓN DE POLVOS OBTENIDOS POR ALEACIÓN  
MECÁNICA DE Cu-1,2%pAl, Cu-2,3%pTi y Cu-2,7%pV**

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

**CLAUDIO ANDRÉS RIVAS AGUILERA**

**PROFESOR GUÍA:  
RODRIGO PALMA HILLERNS**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES  
ALEJANDRO ZÚÑIGA PÁEZ**

**SANTIAGO DE CHILE  
MARZO 2008**

## Resumen

El presente trabajo se enmarca dentro del proyecto FONDECYT N° 1070294 ejecutado por un equipo de investigación de la Universidad de Chile. El objetivo general es estudiar el efecto de la presión de compactación, la temperatura y el tiempo de sinterización sobre polvos aleados mecánicamente de Cu-1,2%p Al, Cu-2,3%p Ti y Cu-2,7%p V, sobre su densidad y microestructura tras sinterizar.

Se fabricaron las aleaciones a partir de polvos elementales de Cu, Ti, Al y V, mediante molienda reactiva. Los polvos fueron compactados y sinterizados bajo atmósfera reductora. Para cada aleación, se estudió la densidad final y microestructura resultante de 8 condiciones diferentes de compactación y sinterización, de acuerdo con un diseño factorial del tipo  $2^N$ , donde se consideraron los siguientes parámetros: (1) Presión de compactación (200[MPa] y 400[MPa]), (2) Temperatura de sinterización (850[°C] y 950[°C]), (3) Tiempo de sinterización (1[h] y 4[h]). Se realizaron ajustes mediante regresión lineal para describir el efecto de la variación de la presión, temperatura y tiempo sobre la densidad de los materiales obtenidos, y se describió la morfología de la porosidad residual mediante observación en microscopio óptico.

La densidad final máxima obtenida fue, en orden creciente: Cu-V (66%, 400[MPa], 850[°C], 4[h]), Cu-Ti (65%, 400[MPa], 950[°C], 4[h]), y Cu-Al (77%, 400[MPa], 850[°C], 1[h]). El proceso de molienda reactiva dio lugar a partículas con forma de hojuela, endurecidas por deformación, lo cual provocó que las aleaciones obtuviesen una densidad final mucho menor que el cobre puro sinterizado (densidad 87%). Esto se debe a que el polvo endurecido resiste la deformación durante la compactación, lo cual crea menos puntos de contacto entre partículas, hace más lenta la sinterización, y da lugar a una menor densidad.

El elemento aleante influyó en el tamaño de partícula que se obtiene durante la molienda, lo que se atribuye a los diferentes medios de molienda (hexano para Ti y V, metanol para Al) y a la diferente dureza que confiere cada cerámica al formarse en el cobre durante la molienda. A mayor tamaño de partícula, se obtuvo mayor densidad en verde, menor densificación, y mayor densidad final, en correspondencia con la teoría.

Para las tres aleaciones, el aumento de la presión de compactación da lugar a una mayor densidad en verde, una mayor densificación, y una densidad final mayor. Para mayor presión se observa un engrosamiento de la microestructura debido a la mayor densidad de dislocaciones del polvo, lo cual da lugar a una recristalización acelerada durante la sinterización, y un mayor crecimiento del tamaño de grano.

Para las tres aleaciones, el aumento de la temperatura de sinterización produce mayor densificación y una densidad final mayor. La temperatura es un parámetro importante en la densidad final, ya que influye en forma exponencial en el coeficiente de autodifusión del cobre. A mayor temperatura se observa un engrosamiento de la microestructura, con mayor crecimiento del tamaño de grano, y los poros se esferoidizan.

Para las tres aleaciones, el aumento del tiempo de sinterización produce mayor densificación, y una densidad final mayor. El tiempo es un parámetro poco relevante sobre la densidad final, ya que la distancia de difusión depende de la raíz cuadrada del tiempo. No se observan cambios en la microestructura al aumentar el tiempo de sinterización, a pesar de que la densidad aumenta.

# Índice

<b>Capítulo 1: Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo general.....	2
1.2 Objetivos específicos .....	2
<b>Capítulo 2: Antecedentes .....</b>	<b>3</b>
2.1 Trabajos previos del proyecto.....	3
2.2 Mecanismos de endurecimiento.....	4
2.2.1 <i>Endurecimiento por dispersión.....</i>	<i>4</i>
2.3 Aleación mecánica .....	5
2.3.1 <i>Molienda reactiva .....</i>	<i>5</i>
2.3.2 <i>Medio de molienda.....</i>	<i>5</i>
2.3.3 <i>Molino atritor .....</i>	<i>6</i>
2.4 Compactación .....	7
2.4.1 <i>Fenomenología .....</i>	<i>7</i>
2.4.2 <i>Presión de compactación.....</i>	<i>9</i>
2.4.3 <i>Compactación uniaxial.....</i>	<i>10</i>
2.4.4 <i>Influencia de las características del material.....</i>	<i>13</i>
2.5 Sinterización .....	14
2.5.1 <i>Teoría de sinterización .....</i>	<i>15</i>
2.5.2 <i>Fuerza motriz.....</i>	<i>17</i>
2.5.3 <i>Mecanismos de transporte.....</i>	<i>18</i>
2.5.4 <i>Condiciones de sinterización .....</i>	<i>19</i>
2.5.5 <i>Atmósfera.....</i>	<i>19</i>
2.6 Caracterización .....	20
2.6.1 <i>Tamaño de grano .....</i>	<i>20</i>
2.6.2 <i>Porosidad.....</i>	<i>20</i>
2.7 Discusión metodológica.....	21
2.7.1 <i>Diseño factorial .....</i>	<i>21</i>
<b>Capítulo 3: Metodología.....</b>	<b>23</b>
3.1 Diseño factorial.....	23
3.2 Cobre puro .....	24
3.3 Regresión lineal .....	25
3.4 Preparación de polvos .....	25
3.4.1 <i>Proporción másica de polvos .....</i>	<i>25</i>
3.4.2 <i>Procedencia de los polvos .....</i>	<i>27</i>
3.4.3 <i>Procedimiento.....</i>	<i>27</i>
3.5 Molienda reactiva .....	27
3.5.1 <i>Molino atritor .....</i>	<i>27</i>
3.5.2 <i>Procedimiento.....</i>	<i>28</i>
3.5.3 <i>Condiciones de molienda.....</i>	<i>29</i>
3.6 Compactación .....	30
3.6.1 <i>Matriz de compactación.....</i>	<i>30</i>
3.6.2 <i>Prensa de compactación.....</i>	<i>30</i>

3.7	Sinterización .....	31
3.7.1	<i>Montaje experimental</i> .....	31
3.7.2	<i>Atmósfera</i> .....	32
3.7.3	<i>Condiciones de sinterización</i> .....	32
3.8	Medición de densidad .....	33
3.9	Micrografía .....	33
3.9.1	<i>Preparación</i> .....	33
3.9.2	<i>Metalografía</i> .....	33
3.9.3	<i>Medición de tamaño de partículas</i> .....	34
<b>Capítulo 4: Resultados .....</b>		<b>35</b>
4.1	Molienda .....	35
4.2	Compactación .....	36
4.3	Sinterización .....	37
4.4	Resumen .....	38
<b>Capítulo 5: Discusión .....</b>		<b>39</b>
5.1	Regresión Lineal .....	39
5.1.1	<i>Cálculo</i> .....	39
5.1.2	<i>Correlaciones lineales</i> .....	40
5.1.3	<i>Medida del error</i> .....	41
5.2	Ecuación fenomenológica .....	42
5.2.1	<i>Presión</i> .....	42
5.2.2	<i>Temperatura</i> .....	42
5.2.3	<i>Tiempo</i> .....	43
5.2.4	<i>Ecuaciones</i> .....	43
5.2.5	<i>Medida del error</i> .....	45
5.3	Efecto del elemento aleante .....	46
5.3.1	<i>Densidad</i> .....	46
5.3.2	<i>Microestructura</i> .....	53
5.4	Efecto de la presión de compactación .....	55
5.4.1	<i>Densidad en verde</i> .....	55
5.4.2	<i>Densidad final</i> .....	56
5.4.3	<i>Microestructura</i> .....	57
5.4.4	<i>Correlación</i> .....	58
5.5	Efecto de la temperatura de sinterización .....	60
5.5.1	<i>Densidad</i> .....	60
5.5.2	<i>Microestructura</i> .....	61
5.5.3	<i>Correlación</i> .....	63
5.6	Efecto del tiempo de sinterización .....	64
5.6.1	<i>Densidad</i> .....	64
5.6.2	<i>Microestructura</i> .....	65
5.6.3	<i>Correlación</i> .....	66
5.7	Microdureza .....	68
<b>Capítulo 6: Conclusiones .....</b>		<b>69</b>

## Capítulo 1: Introducción

El cobre es uno de los materiales más versátiles de la naturaleza. Su configuración electrónica lo hace uno de los mejores conductores de calor y electricidad que se encuentran disponibles para ingeniería. Su excelente conductividad eléctrica lo hace ideal para aplicaciones eléctricas como: cables, contactos electrónicos, transformadores, circuitos integrados y otros. Por otra parte, su alta conductividad térmica lo hace apropiado para la manufactura de intercambiadores y disipadores de calor para diversas aplicaciones. Para ponerlo en perspectiva, los tres materiales con mejor conductividad térmica y eléctrica son: el cobre, la plata y el oro, en orden ascendente. En este grupo, resulta evidente la ventaja del cobre en cuanto a costo, mientras que sus propiedades son comparables a aquellas de los metales nobles.

Sin embargo, la temperatura de fusión del cobre (1084,6[°C]) es relativamente baja, lo cual excluye al cobre de aplicaciones de alta temperatura. En principio, no es posible utilizar cobre por sobre el 40% de su temperatura absoluta de fusión para evitar la falla mediante mecanismos de termofluencia [1], lo cual hace riesgoso someter el cobre a temperaturas superiores a los 270[°C].

Obtener aleaciones de cobre con mayor resistencia a elevadas temperaturas es la motivación del proyecto FONDECYT N° 1070294 ejecutado por un equipo de investigación de la Universidad de Chile, dentro del cual se enmarca el presente trabajo. El objetivo general del proyecto es estudiar la influencia del refuerzo de cobre mediante dispersoides cerámicos obtenidos in situ mediante molienda reactiva, con miras a obtener una aleación de cobre resistente a altas temperaturas, pero sin perder sus excelentes propiedades de conductividad térmica y eléctrica. Algunas aplicaciones que presentan estos requerimientos incluyen: interruptores de alto rendimiento, electrodos de soldadura por resistencia eléctrica [2], motores eléctricos, intercambiadores de calor, toberas de cohetes [3] y material para confinamiento de plasma en reactores de fusión [4]. Debido a su alta conductividad térmica y eléctrica, el cobre sería idóneo para estas aplicaciones, siempre que soporte las altas temperaturas involucradas. Como beneficio adicional, el cobre tiene un módulo de elasticidad bajo, lo cual reduce los esfuerzos térmicamente inducidos en aplicaciones de enfriamiento activo.

En trabajos previos del proyecto, se han fabricado aleaciones de cobre reforzadas con partículas cerámicas nanométricas, principalmente carburos. Estas aleaciones se hicieron por medio de un proceso de molienda reactiva, donde se forman las cerámicas in situ durante la molienda. Luego de esto, se compactan los polvos al interior de una cápsula, la cual luego se sella al vacío. Finalmente, la cápsula se extruye en caliente, dando origen a una barra sólida del material.

Se espera que la presencia de los dispersoides cerámicos mejore la resistencia a la fluencia del cobre, al dificultar el desplazamiento de dislocaciones y bordes de grano, mejorando la resistencia al creep del material, pero con una reducción lo más pequeña posible de su conductividad térmica y eléctrica. [3]

Uno de los problemas detectados por Palma [3] y Espinoza [5] en estas experiencias, es la complejidad de asegurar un alto vacío en la etapa de encapsulación de los polvos, previo a su extrusión. Si no se obtiene alto vacío en las cápsulas, el aire remanente penetra en las porosidades, y provoca la oxidación del material durante el calentamiento antes de la extrusión. El presente trabajo pretende estudiar el efecto de una nueva etapa de sinterización integrada al proceso, con el objetivo de cerrar la porosidad antes de la extrusión. Si con esta nueva etapa se lograra cerrar la porosidad hasta una densidad relativa del 92% (densidad del compacto en proporción a la densidad del cobre sólido), sería posible extruir posteriormente sin riesgo de oxidación, posiblemente sin necesidad de la etapa de vacío. Hasta el momento de la realización de esta memoria, no se había considerado sinterización como método de fabricación de las aleaciones, y es aquí donde este trabajo aportará conocimiento nuevo.

## 1.1 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es estudiar el efecto de las condiciones de compactación y sinterización en polvos aleados mecánicamente de Cu-Al, Cu-Ti y Cu-V sobre la densidad y microestructura del material resultante. Se estudiarán aleaciones con las siguientes composiciones:

1. Cu-1,2%p Al (Cu-5%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
2. Cu-2,3%p Ti (Cu-5%v TiC)
3. Cu-2,7%p V (Cu-5%v VC)

El contenido en peso de cada elemento se calculó con el objetivo de crear un 5%v de dispersoides de los compuestos indicados entre paréntesis.

## 1.2 Objetivos específicos

1. Estudiar el efecto del tipo de elemento aleante (Ti, Al, y V) sobre la densidad y microestructura de aleaciones de cobre reforzadas por dispersión, con las siguientes composiciones nominales:
  - Cu-5%v TiC
  - Cu-5%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Cu-5%v VC
2. Estudiar el efecto de la presión de compactación sobre la densidad y microestructura tras sinterizar para las mismas aleaciones.
3. Estudiar el efecto de la temperatura de sinterización sobre la densidad y microestructura tras sinterizar para las mismas aleaciones.
4. Estudiar el efecto del tiempo de sinterización sobre la densidad y microestructura tras sinterizar para las mismas aleaciones.

## Capítulo 2: Antecedentes

En el presente capítulo se discuten los antecedentes teóricos de los fenómenos de endurecimiento por dispersión, aleación mecánica, compactación y sinterización, necesarios para una mejor comprensión del trabajo. Cabe destacar que el énfasis se encuentra en las etapas de compactación y sinterización, por lo cual los antecedentes sobre endurecimiento y aleación mecánica serán breves. Para mayor detalle sobre estos fenómenos, se puede consultar los trabajos de Palma [2] y Espinoza [3], o las referencias bibliográficas [11] y [13].

### 2.1 Trabajos previos del proyecto

La presente memoria pretende extender el conocimiento obtenido en trabajos previos que tienen relación con el proyecto FONDECYT N° 1070294 bajo el cual están amparados. Cabe destacar los trabajos de Palma [3] y Espinoza [5], dado que estudian aleaciones muy similares a las que se serán consideradas, y son un antecedente directo del presente trabajo.

Palma [3] estudió el comportamiento a alta temperatura de aleaciones Cu-5%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-5%v TiC y Cu-2,5%v TiC-2,5%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El proceso para obtener estas aleaciones consistió en los siguientes pasos:

1. Molienda reactiva de polvos elementales, con el objetivo de lograr la formación de las cerámicas in situ, y su inclusión en la matriz de cobre en forma de dispersoides.
2. Compactación de los polvos al interior de cápsulas de cobre, las cuales son selladas al vacío para evitar la oxidación durante el calentamiento posterior.
3. Extrusión en caliente de las cápsulas, donde se obtienen barras sólidas de cada aleación.

La conclusión más relevante del trabajo de Palma [3] es que la inclusión de los dispersoides cerámicos en la matriz de cobre mejora notablemente su resistencia al creep, comprobado a través del cálculo experimental del exponente de creep. Además, se comprobó que el cobre con dispersoides presenta mayor dureza que el cobre puro, incluso después de tratamientos de recocido.

Espinoza [4] caracterizó la microestructura de una aleación Cu-2,5%v TiC-2,5%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fabricada mediante el mismo proceso utilizado por Palma [3], y verificó experimentalmente la presencia de dispersoides de carburo de titanio y alúmina, con tamaños inferiores a 10[nm], por medio de microscopía TEM. También encontró que la conductividad eléctrica de esta aleación alcanza un 60% del valor IACS (conductividad del cobre puro sólido). Mediante una correlación de esta conductividad con la conductividad de otras aleaciones comerciales de cobre con 1,1%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 2,5%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Espinoza concluye que la conductividad eléctrica es inversamente proporcional al porcentaje en volumen total de dispersoides [4].

## 2.2 Mecanismos de endurecimiento

El cobre es un material metálico cristalino, y como tal siempre presenta cierta densidad de dislocaciones. El deslizamiento de estas dislocaciones hace posible la deformación plástica del material, determinando de esta forma su resistencia a la fluencia (límite elástico) y su dureza. Cualquier mecanismo que estorbe o impida el deslizamiento de dislocaciones provocará un aumento en el límite de fluencia del material, e incrementará su dureza [1].

El endurecimiento por deformación plástica no es útil para los objetivos del trabajo, puesto que provoca un aumento importante de la densidad de dislocaciones, lo cual promueve la recrystalización y crecimiento de tamaño de grano en condiciones de alta temperatura [6], lo cual es indeseable si se busca un material mecánicamente resistente bajo condiciones de creep.

Por otro lado, el endurecimiento por solución sólida tampoco sirve a los objetivos de este trabajo. Si bien esta técnica produce un efecto de endurecimiento a temperatura ambiente, el material pierde este beneficio a altas temperaturas, por precipitación del soluto y el posterior engrosamiento del precipitado y del tamaño de grano [6]. Además, la presencia de un elemento en solución reduce notoriamente la conductividad eléctrica del cobre, otro efecto indeseado.

### 2.2.1 Endurecimiento por dispersión

Un mecanismo de endurecimiento que es capaz de mantenerse a alta temperatura es el endurecimiento por dispersión, que consiste en lograr precipitados finos de un material distinto en el volumen del material principal [3], [5]. La presencia de dispersoides dificulta el movimiento de las dislocaciones en su vecindad, puesto que éstas deben deslizarse por una red cristalina deformada, requiriendo mayor esfuerzo para moverse. Además, las dislocaciones que se encuentran con una partícula en su camino, se ven obligadas a evadir la partícula mediante mecanismos que requieren mayor esfuerzo para funcionar, ya sea por ascenso o deslizamiento cruzado [1], [6], produciendo un aumento en la dureza y el límite elástico del material.

Además del anclamiento de dislocaciones, la presencia de dispersoides también es efectiva para dificultar el avance de los bordes de grano, disminuyendo en forma importante el crecimiento del tamaño de grano a altas temperaturas [2], lo cual mejora la resistencia al creep del material.

Adicionalmente, los dispersoides nanométricos no producen mayor efecto sobre la movilidad atómica y el movimiento de electrones, siempre que la matriz tenga una red incoherente con la inclusión [6]. Esto permite preservar, hasta cierto grado, la conductividad eléctrica y térmica de la matriz, cuando el volumen total de dispersoides es bajo [5].

Para un porcentaje en volumen fijo de dispersoides, el efecto de endurecimiento es más importante mientras más fino sea el precipitado [6]. En este sentido, la técnica más apropiada para lograr obtener los dispersoides es la precipitación desde una solución sobresaturada, técnica que permite lograr dispersoides con tamaño inferior a 10[nm] [5].

## 2.3 Aleación mecánica

La aleación mecánica es un proceso en el cual se somete una mezcla de polvos a impactos de alta energía al interior de un molino de bolas, donde la acción combinada de un eje rotatorio con paletas y las bolas, ocasionan la deformación, fractura y soldadura repetida y constante de las partículas.

El proceso, desarrollado en los años 60, ha permitido la creación de muchos compuestos nuevos, y proporcionó un método de bajo costo para lograr estructuras que difícilmente pueden obtenerse de otra manera, como por ejemplo: dispersión de cerámicas en una matriz metálica, materiales nanocristalinos, materiales amorfos, aleaciones fuera del equilibrio, aleaciones reforzadas con óxidos y otros. [13]

### 2.3.1 Molienda reactiva

Durante la aleación mecánica, debido a la deformación y fractura de las partículas, quedan expuestas superficies atómicamente libres, con una alta reactividad química. Estas superficies permiten reacciones de oxidación y/o reducción en estado sólido, formando nuevos compuestos si las condiciones de molienda así lo permiten. Cuando la aleación mecánica involucra la formación de nuevos compuestos químicos, el proceso se denomina molienda reactiva. [13]

En el presente trabajo se pretende fabricar mediante molienda reactiva, tres clases de aleaciones de cobre. La primera será cobre con un 5%v de carburo de titanio (TiC), la segunda, cobre con 5%v de alúmina ( $Al_2O_3$ ) y la tercera, cobre con 5%v de carburo de vanadio (VC). Para esto se realizará molienda reactiva a partir de polvos elementales de cobre, titanio, aluminio y vanadio, en las proporciones adecuadas para lograr un 5% en volumen de dispersoides, en cada uno de los compuestos, mientras que el oxígeno y el carbono serán aportados por el medio de molienda, como se explicará a continuación. Durante la molienda reactiva, se espera que los polvos de cada componente reaccionen, formando los compuestos deseados in situ.

### 2.3.2 Medio de molienda

La aleación mecánica de polvos metálicos se realiza en un medio líquido por varias razones. El líquido lubrica el molino, para facilitar el movimiento del eje por parte del motor. También mejora la evacuación del calor generado en la molienda hacia las paredes del molino, y luego hacia el exterior. Además, el líquido protege los polvos de la oxidación y contaminación desde el ambiente. Por último, en el caso de la molienda reactiva, el líquido es un medio a través del cual se pueden aportar elementos para lograr alguna reacción química deseada durante la molienda.

En el caso de los polvos de Cu-Ti, Palma [3] ha encontrado que al realizar la molienda en un medio de hexano ( $C_6H_{14}$ ), el medio de molienda es capaz de aportar el carbono necesario para la formación de TiC, eliminando la necesidad de agregar carbono sólido (polvos de grafito). Dicha molienda se realizó en atmósfera de nitrógeno para prevenir la oxidación de los polvos de titanio, lo cual retendría la formación del carburo. En el caso del carburo de vanadio, que proporcionalmente requiere mayor cantidad de carbono, se puede utilizar tolueno como medio de molienda, dado su mayor contenido de carbono. [11]

Para lograr producir alúmina a partir de polvos de Cu-Al es beneficioso realizar la molienda en un medio oxidante. Palma [3] ha utilizado metanol ( $C_3OH$ ) como medio de molienda, en una atmósfera de nitrógeno. El oxígeno que difunde desde el medio de molienda hacia el polvo es suficiente para la formación del 5% en volumen deseado de alúmina [3], [5].

### **2.3.3 Molino atritor**

La aleación mecánica puede realizarse en distintos tipos de molinos de bolas. Los más comunes son: horizontales, verticales, de agitación, planetarios y atritores. En todos ellos, la molienda se logra gracias a los esfuerzos de compresión y corte que sufren las partículas al ser atrapadas entre las bolas y las superficies internas del molino.

Para el presente trabajo, se dispone de un molino de bolas tipo atritor. En este equipo, un eje vertical con paletas se encuentra sumergido en la mezcla de bolas, polvo y medio de molienda. El giro del eje causa impactos de alta energía entre las bolas y la carga de polvos, y produce la aleación mecánica.

Debido a la alta fricción existente entre el eje, las bolas y las paredes del molino, es esperable una ligera contaminación de la carga de polvos con fragmentos del molino, por ejemplo hierro y cromo. Además, esta fricción genera un alza de temperatura que puede ser superior a los  $100[^\circ C]$ , sin embargo el calor es fácil de remover mediante refrigeración, puesto que el vaso del molino se encuentra estacionario. [11]

## 2.4 Compactación

En el presente trabajo se busca que un volumen de polvos sea procesado hasta una densidad cercana al 92%. La densificación de polvos puede lograrse a través de tres métodos:

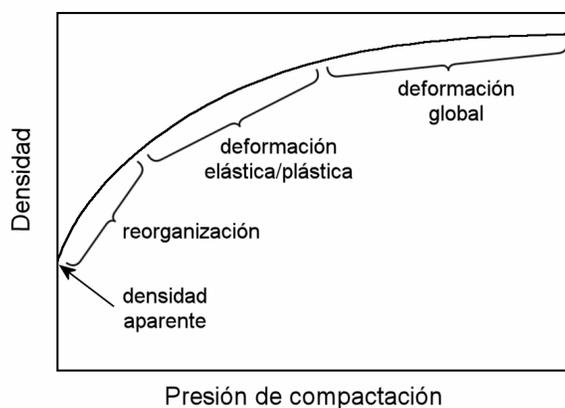
1. **Sinterizar una preforma de baja densidad:** técnica aplicable para polvos que tengan buenas características de densificación, y generalmente se realiza con la ayuda de un aglomerante orgánico. Un ejemplo de este proceso, es el moldeo por inyección.
2. **Compactar a alta presión, y luego sinterizar:** técnica que consiste en deformar los polvos mediante presión, logrando un compacto en verde resistente, el cual luego es sinterizado para obtener la densidad final. La presión de compactación, la temperatura y el tiempo de sinterización, determinan la densidad de la pieza resultante.
3. **Sinterizar y compactar a alta presión simultáneamente.** Esta técnica permite lograr densificación completa, y generalmente se combina con sinterización en estado líquido.

En el presente trabajo, se desea densificar una probeta de cobre, con el objeto de cerrar las porosidades superficiales y evitar la oxidación interna del material. Para estos fines, se debe lograr una densidad relativa superior al 92%, puesto que a este nivel de densificación, los poros internos dejan de estar conectados, y por ende, las superficies internas dejan de estar en contacto con el exterior. [14]

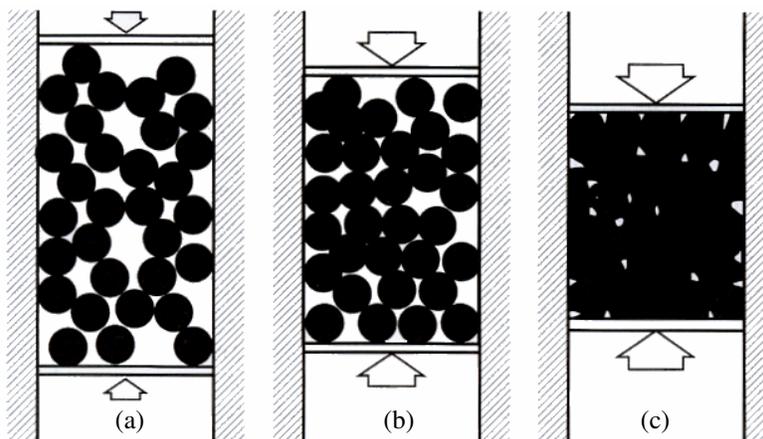
En este sentido, la técnica de preforma no logra una densificación suficiente, ya que el material suele quedar con una porosidad residual importante. Por otra parte, las técnicas de densificación completa no se justifican para este estudio, puesto que requieren una fase líquida para lograr la densificación total del material. La técnica más apropiada para cerrar la porosidad de una aleación de cobre es la compactación seguida de sinterización, la cual se discute a continuación.

### 2.4.1 Fenomenología

Durante la compactación de polvos metálicos, la aplicación de presión produce un aumento en la densidad en la forma representada en la figura 2.1. La tasa de aumento de la densidad es alta al principio. Al aumentar la presión, esta tasa decrece, debido al endurecimiento por deformación del material.



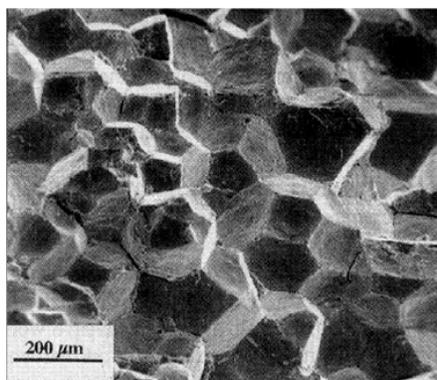
**Figura 2.1:** evolución de la densidad en función de la presión, durante la compactación de una masa de polvos metálicos. [14]



**Figura 2.2:** etapas de la compactación de polvos metálicos: (a) estado inicial con densidad aparente del polvo, (b) reordenamiento sin deformación, (c) deformación de las partículas. [14]

Al inicio de la compactación el polvo se encuentra suelto, sin resistencia mecánica, con una densidad igual a la densidad aparente del polvo, y con un número de coordinación bajo (número promedio de partículas vecinas en contacto con cada partícula). Al comenzar a aplicar presión, se producen los siguientes fenómenos:

1. La primera respuesta del polvo consiste en el **reordenamiento** para ocupar las cavidades, sin deformación, como se muestra en la figura 2.2 (b). La reorganización es más fácil mientras más uniforme y dura sea la superficie de las partículas. Suponiendo partículas esféricas, el número de coordinación alcanza un valor cercano a 8 en esta etapa.
2. **Deformación elástica** de las partículas, logrando que los centros de las partículas se acerquen entre sí, y por lo tanto, aumentando la densidad, como se muestra en la figura 2.2 (c).
3. **Deformación plástica** de las partículas sujetas a mayor esfuerzo. En el caso de materiales frágiles, esta etapa va acompañada de la fractura de las partículas sujetas a los mayores esfuerzos. La densidad sigue aumentando, puesto que los centros de las partículas se acercan entre sí.
4. **Deformación global** de la masa de polvos, a medida que comienza a quedar poco espacio libre entre las partículas. Por razones geométricas, el número de coordinación se acerca a 14 en esta etapa, lo cual provoca que las partículas adquieran forma de tetradecaedros. Éstos son poliedros de 14 caras que permiten rellenar un volumen en forma eficiente, y tienen una baja razón de superficie a volumen (ver figura 2.3).



**Figura 2.3:** superficie de fractura de polvos metálicos compactados hasta la densidad máxima obtenible por compresión: las partículas adquieren forma de poliedros. [14]

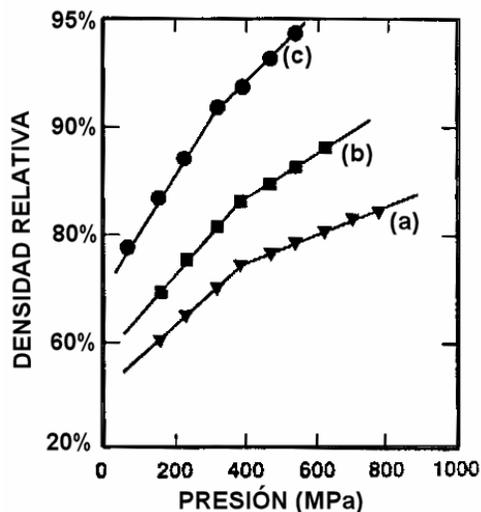
En general, con presiones de compactación por debajo de 0,3[MPa] sólo se produce reorganización, durante la cual puede lograrse una densidad relativa entre 5% y 10% (la densidad relativa es la razón entre la densidad del compacto y la densidad del material sólido). A presiones mayores, la deformación plástica es el principal mecanismo de densificación para polvos metálicos. Sin embargo a presiones entre 50[MPa] y 100[MPa] comienza el endurecimiento por deformación en la mayoría de los metales, lo cual limita la densidad relativa máxima por compresión a un 90% aproximadamente, dependiendo del tamaño y forma de las partículas. [14]

#### **2.4.2 Presión de compactación**

Al aumentar la presión de compactación, se reduce la porosidad del compacto, aumenta su densidad relativa, y aumenta la densidad de dislocaciones en el material debido a la deformación plástica. Si existe menor porosidad en el compacto en verde, la reducción de tamaño o encogimiento será menor durante la sinterización. Una alta densidad de dislocaciones hace más rápida las etapas iniciales de las sinterización, donde el flujo plástico es relevante. En resumen, una mayor presión de compactación contribuye a una mejora en las propiedades mecánicas, una mayor densidad, y un mejor control sobre la forma y dimensiones del producto final.

La selección de la presión de compactación adecuada también permite un compactado poroso, que permite el escape de los gases desde el interior del material durante la sinterización. Una presión demasiado alta tendrá como consecuencia un atrapamiento de gases en el núcleo de la pieza, los cuales forman poros que reducen la resistencia mecánica y proporcionan lugares de nucleación para grietas [7].

Para compactación de secciones delgadas de cobre puro, James [8] recomienda presiones entre 234[MPa] y 276[MPa]. Ahmed [9] utiliza presiones de compactación de 75[MPa] y 300[MPa] para probetas cilíndricas de 18[mm] de alto y 15[mm] de diámetro, aunque cabe destacar que el objetivo de este trabajo era obtener una porosidad alta.

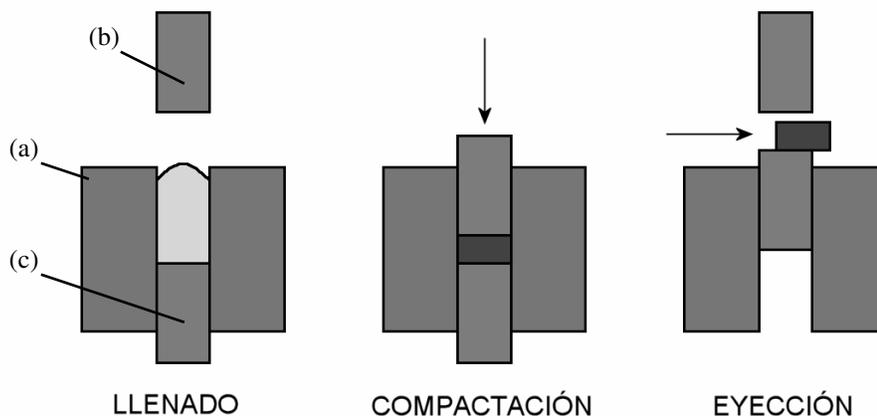


**Figura 2.4:** densidad relativa en función de la presión de compactación para: (a) polvos irregulares de acero inoxidable, (b) hierro en partículas con porosidad interna, (c) partículas esféricas de cobre. Los tamaños de partícula varían entre 106[ $\mu\text{m}$ ] y 125[ $\mu\text{m}$ ]. [14]

La figura 2.4 muestra la porosidad residual en función de la presión de compactación para tres materiales diferentes. Alrededor de 300[MPa] se nota un cambio de pendiente, el cual revela que ha comenzado el endurecimiento por deformación. Cabe destacar el caso del cobre, que por ser un material muy dúctil, logra obtener una densidad relativa mucho mayor.

### 2.4.3 Compactación uniaxial

La compactación uniaxial convencional se realiza aplicando presión a un volumen de polvos a lo largo de un solo eje, por medio de una matriz como la mostrada en la figura 2.5.



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

Hay dos variantes de la compresión uniaxial. Cuando el punzón inferior está fijo durante la compresión, y sólo se mueve el punzón superior, se denomina compresión uniaxial de acción simple. Cuando ambos punzones se desplazan durante la compresión, se denomina compresión uniaxial de doble acción.

La fricción entre el polvo y las paredes de la matriz es el principal problema en la compactación uniaxial. Esta fuerza de fricción causa un fuerte gradiente de presiones en el volumen de la masa de polvos, dando lugar a un compacto con una densidad no uniforme. Muchas características intrínsecas del polvo afectan esta relación, tales como su dureza, endurecimiento por deformación, coeficiente de fricción, y la unión química entre partículas. Otros factores relevantes son la forma y tamaño de las partículas, lubricación de las partes, y el modo de compactación.

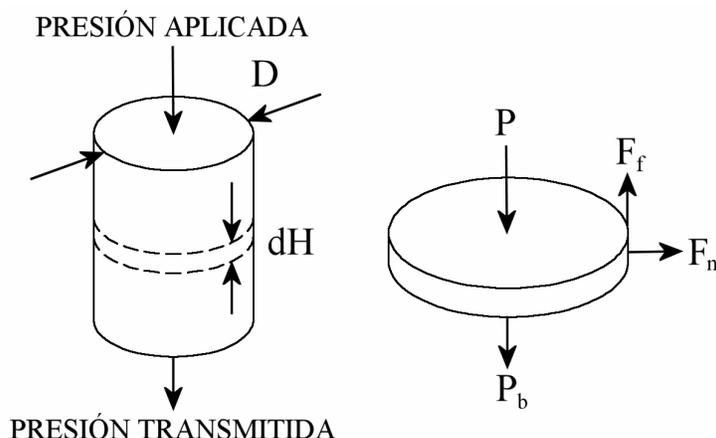
Otra consideración de importancia en la compresión uniaxial es la recuperación elástica. Durante la eyección, el compacto en verde se ve liberado de la presión que ha ejercido sobre la pared de la matriz, y se expande. Durante los instantes en los cuales la probeta se encuentra a medio camino de salir de la matriz, se produce un gradiente de esfuerzos que puede causar la fractura del compacto. Algunos factores que promueven este fenómeno son: presión de compactación muy alta, tamaño de partícula muy pequeño, o material muy duro.

### Base teórica

Consideremos una probeta cilíndrica de diámetro  $D$  y altura  $H$  como la ilustrada en la figura 2.6, sometida a compresión uniaxial de acción simple en su cara superior. Analizando un elemento de volumen correspondiente a un disco de espesor  $dH$ , la diferencia entre la fuerza aplicada en la cara superior y la cara inferior es igual a la fuerza de fricción ejercida contra la pared. Esto se puede expresar como sigue: [14]

$$\sum F = 0 = A(P_b - P) + uF_n \quad (2.1)$$

donde  $F_n$  es la fuerza normal,  $u$  es el coeficiente de fricción ente el polvo y la pared de la matriz, y  $A$  es la sección transversal.



**Figura 2.6:** balance de fuerzas en un elemento de volumen del compactado.

La fuerza normal puede expresarse mediante una constante de proporcionalidad  $z$  que varía con la densidad del compactado, y que representa la razón entre el esfuerzo radial y el esfuerzo axial. La constante  $z$  toma en consideración la fricción interna del polvo.

$$F_n = \pi z P D d H \quad (2.2)$$

Luego, la fuerza de fricción se calcula con la fuerza normal y el coeficiente de fricción con las paredes de la matriz ( $u$ ):

$$F_f = \pi u z P D d H \quad (2.3)$$

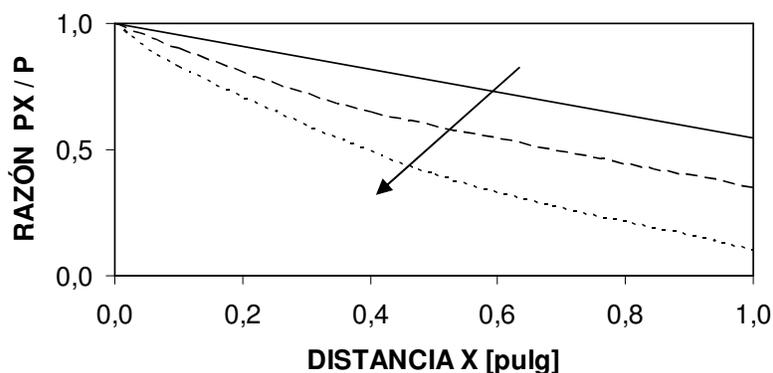
Combinando términos, se obtiene la diferencia de presión entre la cara superior y la inferior del elemento:

$$dP = P - P_b = -F_f / A = -4uzPdH / D \quad (2.4)$$

Integrando la presión respecto de la altura del compacto, se obtiene la presión en cualquier posición  $x$  medida desde la cara del punzón superior:

$$P_x = P \exp(-4uzx / D) \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 muestra que la presión decae en forma importante al alejarse de la cara del punzón, y es aplicable para compresión uniaxial, tanto de acción simple como doble (en el caso de doble acción,  $x$  representa la distancia hasta el punzón más cercano). La caída de presión depende de factor  $uzH / D$  que contiene la geometría del compacto ( $H / D$ ), la distribución entre la presión axial y radial ( $z$ ), y la fricción con la pared de la matriz ( $u$ ), como se ilustra en la figura 2.7.



**Figura 2.7:** caída de presión en función de la distancia desde el punzón. La flecha indica la dirección en la cual crece el factor  $uzH / D$ . [14]

Para igual diámetro, mientras más alto (esbelto) sea el compacto, mayor será la diferencia de presión entre las caras superior e inferior. En consecuencia, para lograr una compactación más homogénea, es preferible tener valores pequeños de  $H/D$ . La fricción con las paredes de la matriz también produce un compacto con una densidad no uniforme. Por ello, es conveniente lubricar la matriz y el polvo para disminuir los coeficientes  $\mu$  y  $\nu$ . Otros factores, como el tamaño relativo y la forma del compacto pueden influir en la distribución de densidad, pero el factor más relevante es la esbeltez. [14]

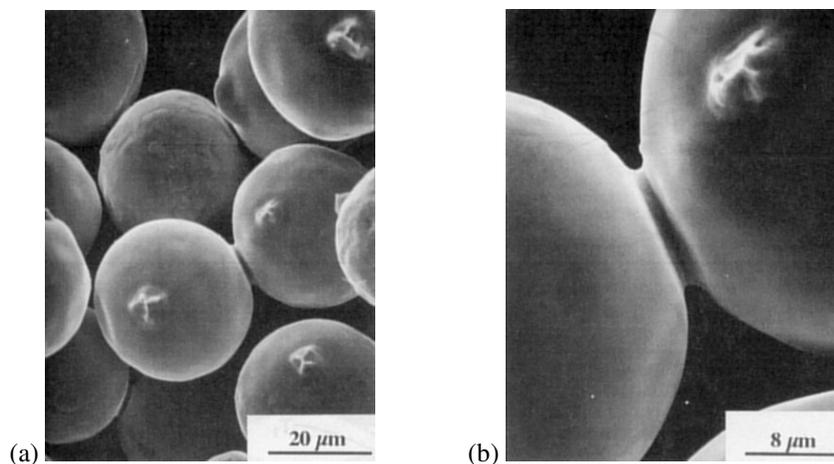
#### **2.4.4 Influencia de las características del material**

El tamaño de partícula afecta la fricción entre partículas, la densidad obtenida por reordenamiento, y el tamaño de los poros. Mientras más pequeñas las partículas, es más difícil densificar por compresión, puesto que los poros más grandes son más fáciles de aplastar que los poros pequeños. Por otro lado, el endurecimiento por deformación se ve retardado en partículas grandes, ya que las distancias de deslizamiento de dislocaciones son mayores. En suma, la tasa de densificación por compresión es mayor para tamaños de partículas más grandes. [14]

Las partículas tipo esponja (con porosidades al interior de las partículas), presentan un comportamiento doble. Al inicio, el colapso de los espacios entre las partículas permite una densificación importante. Una vez que este espacio se ha reducido, se hace muy difícil aumentar más allá la densidad, puesto que implica aplastar las porosidades internas de cada partícula. Además, polvos tipo esponja de tamaño muy fino, o de muy alta dureza, dan lugar a una recuperación elástica de mayor magnitud, siendo más susceptibles a agrietamiento durante la eyección desde la matriz.

## 2.5 Sinterización

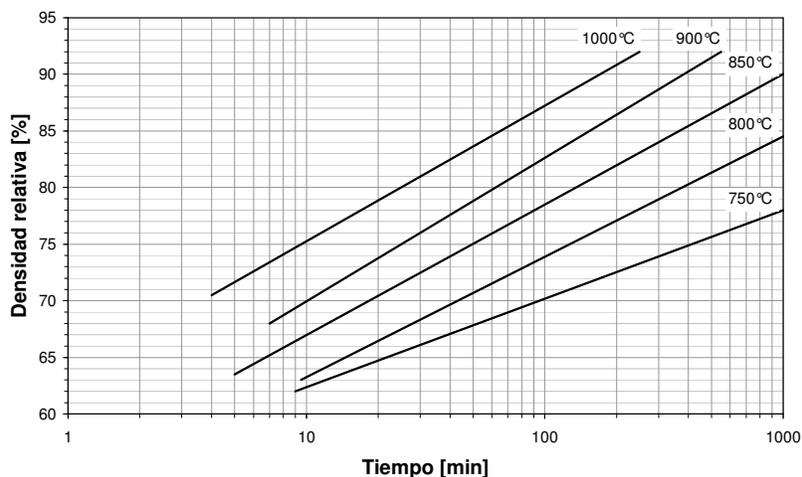
La sinterización es la unión de partículas sólidas a altas temperaturas, por debajo del punto de fusión del material, gracias a fenómenos de transporte de masa en estado sólido. A escala microestructural, la unión de partículas ocurre a medida que crecen “cuellos” en los puntos de contacto entre las partículas, como se observa en la figura 2.8. El crecimiento de estos cuellos, y el transporte de masa hacia los espacios vacíos entre las partículas provocan un aumento en la densidad del material.



**Figura 2.8:** formación de cuellos entre partículas de níquel, sinterizadas a 1030[°C] por 30[min]:  
(a) SEM 1500X, (b) SEM 3000X [14]

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

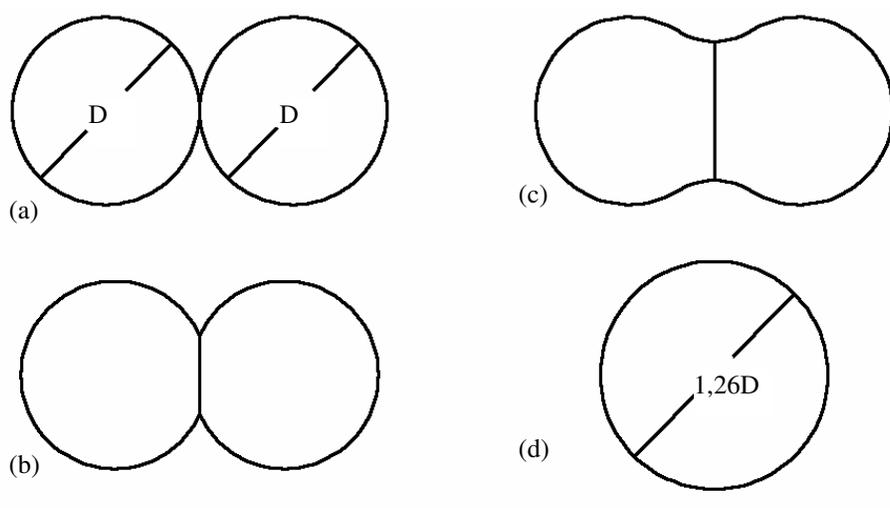
El grado de avance de la sinterización puede medirse a través de la densidad del compacto. Una medida útil es la densidad relativa: la razón entre la densidad de la muestra y la densidad de un material equivalente, totalmente sólido. La figura 2.9 muestra un ejemplo de cómo evoluciona la densidad relativa para un compactado de polvos de cobre, para diferentes condiciones de sinterización. Cabe destacar que en ningún caso se alcanza la densidad completa del cobre sólido, siempre queda una porosidad residual.



**Figura 2.9:** Densificación de polvos de cobre en el tiempo, para diferentes temperaturas de sinterización. La escala de tiempo es logarítmica. [7]

### 2.5.1 Teoría de sinterización

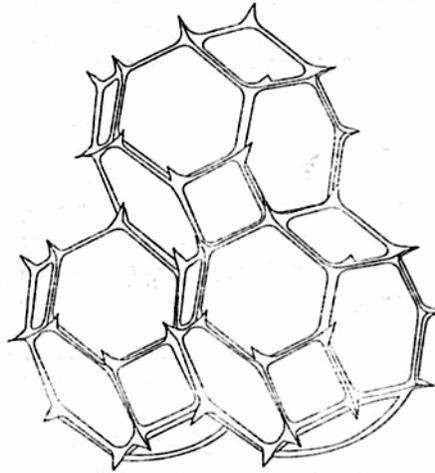
Consideremos dos esferas perfectas e iguales en contacto, como se muestra en la figura 2.10. En un polvo cualquiera, cada partícula tendrá varios puntos de contacto como éste. A medida que progresa la sinterización, cada punto de contacto se agranda, dando origen a un borde de grano que reemplaza la interfaz sólido-gas. La sinterización prolongada de dos esferas da como resultado final, una única esfera con un diámetro igual a 1,26 veces el diámetro original de las partículas. En esta configuración, la energía de superficie es la mínima posible.



**Figura 2.10:** modelo de dos esferas en contacto: (a) contacto puntual inicial, (b) formación del cuello y creación del borde de grano, (c) crecimiento del cuello y acercamiento de los centros, (d) condición final.

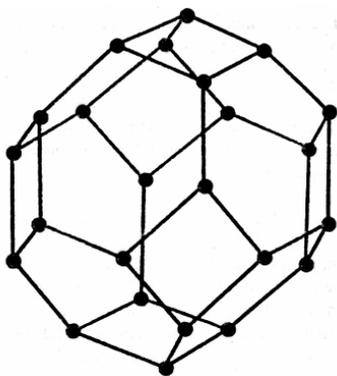
La etapa inicial de la sinterización se caracteriza por la formación y crecimiento rápido de cuellos entre partículas, dando lugar a los primeros enlaces atómicos entre ellas. Por lo general, en esta etapa no hay aumento de densidad, ya que los centros de las partículas no se acercan entre ellos. El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

En la etapa intermedia de la sinterización, la estructura de poros se suaviza, adquiriendo formas redondeadas, pero aún interconectadas entre sí. Impulsado el material a reducir su energía de superficie, los poros adquieren formas cilíndricas, dando lugar a una estructura similar a una red, como la que se ilustra en la figura 2.11. Es común que ocurra crecimiento del tamaño de grano en la última parte de la etapa intermedia, y también es posible que algunos poros queden aislados al interior de los granos, separados de la red de porosidad.



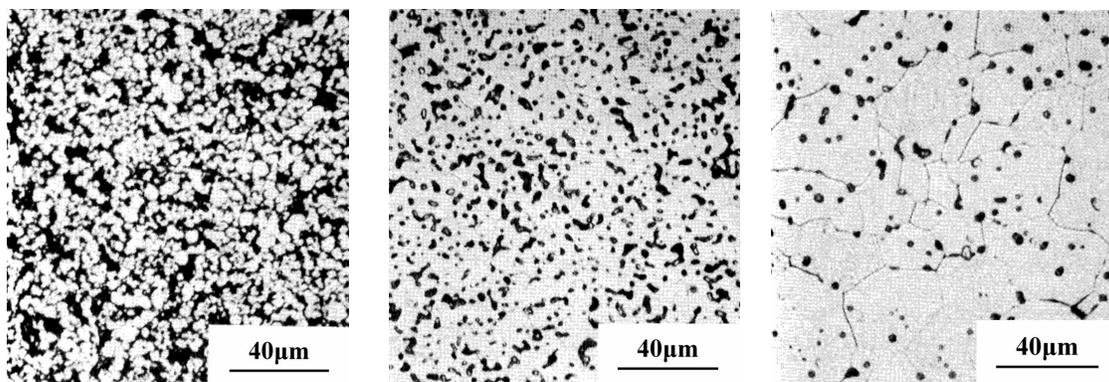
**Figura 2.11:** red interconectada de poros cilíndricos, característica de la etapa intermedia de la sinterización. [14]

La red de porosidad se vuelve geoméricamente inestable cuando se alcanza una densificación cercana al 92%. En ese punto, los poros cilíndricos colapsan hacia esferas aisladas, destruyendo la red y dando lugar a una estructura como la ilustrada en la figura 2.12. La existencia únicamente de poros aislados indica que el material ha ingresado en la etapa final de la sinterización. Como los poros esféricos son mucho menos efectivos que la red interconectada para detener el movimiento de los bordes de grano, el tamaño de grano puede aumentar considerablemente durante la etapa final de la sinterización. Por otro lado, el gas atrapado en los poros aislados limita la densidad máxima alcanzable, por ello es posible alcanzar una mayor densidad si se realiza el proceso en vacío.



**Figura 2.12:** poros esféricos aislados en las esquinas entre granos tetradecaédricos, típicos de la etapa final de la sinterización. [14]

Al observar metalografías de un material real, no existe un límite claro entre las tres etapas de la sinterización. La etapa inicial (ver figura 2.13), se caracteriza por una microestructura tosca, con cambios bruscos de curvatura, puntas afiladas, poros totalmente interconectados, poca o nula densificación, inicio de la formación de cuellos, y un tamaño de grano similar al tamaño inicial de las partículas. La etapa intermedia, presenta poros más suaves (bordes redondeados) pero aún interconectados, una densidad relativa entre 70% y 92%, y un tamaño de grano mayor que el tamaño inicial de las partículas. La etapa final de la sinterización presenta crecimiento del tamaño de grano, con poros esféricos y aislados (sin estar conectados entre sí).



**Figura 2.13:** etapas de la sinterización: izquierda: inicial, centro: intermedia, derecha: final. [14]

### 2.5.2 Fuerza motriz

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

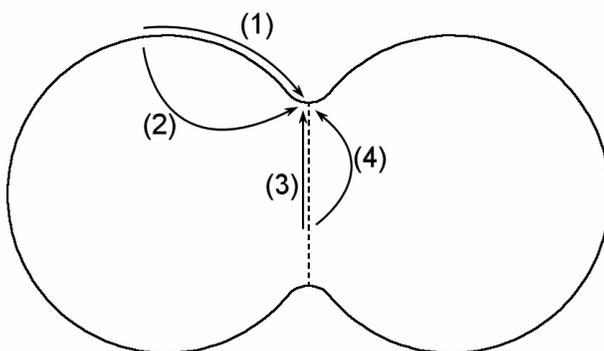
$$\sigma = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \quad (2.6)$$

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

### 2.5.3 Mecanismos de transporte

Al inicio de la sinterización, la deformación plástica por movimiento y generación de dislocaciones contribuye al transporte de materia. En los materiales con una alta presión de vapor a la temperatura de sinterización, también se produce transporte de masa por evaporación y condensación. Sin embargo, estos modos de transporte se consideran despreciables en el caso del cobre, donde es mucho más relevante el flujo difusional. [15]

Los cuatro tipos posibles de flujo difusional se ilustran en la figura 2.14. En todos ellos, el material fluye hacia el cuello, que es una zona altamente cóncava. La diferencia radica en el lugar desde donde proviene la materia, y el mecanismo mediante el cual se mueve.



**Figura 2.14:** los cuatro tipos de flujo difusional, en dos esferas unidas por un cuello y borde de grano. [15]

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

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

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

$$N / N_0 = \exp(-Q / RT) \quad (2.7)$$

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

#### 2.5.4 Condiciones de sinterización

Ahmed [3] utiliza temperaturas de sinterización de 800[°C] y 1000[°C] para una mezcla de cobre con naftaleno. Si bien el objetivo de ese trabajo era obtener cobre con una alta porosidad, se obtuvo una buena unión entre las partículas. Por lo tanto rango dicho rango de temperaturas puede considerarse apropiado para sinterizar cualquier mezcla con alto contenido de cobre. En cuanto a la tasa de calentamiento, Zhang [12] sinterizó una aleación Cu-25%v SiC a tasa de 5[°C/h] con buenos resultados de densificación.

En las experiencias realizadas por James con cobre puro [7], la máxima densificación del cobre fue de 92%, obtenida a 1000[°C] durante 240[min]. Para el mismo tiempo, pero a 850[°C], se logra una densificación de 83%. Estos rangos deberían mostrar de buena forma el efecto de la temperatura y tiempo sobre la densidad y microestructura de los materiales a estudiar en el presente trabajo.

#### 2.5.5 Atmósfera

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

Por esta razón se suele proteger las probetas metálicas mediante circulación de una atmósfera neutra, que desplace al aire y prevenga la oxidación de las partículas durante la sinterización. Los gases más utilizados son el argón y el nitrógeno, por su neutralidad química y bajo costo en el caso del nitrógeno [10]. También es posible utilizar atmósferas reductoras, combinando nitrógeno con un pequeño porcentaje de gases de amoníaco, hidrógeno u otro compuesto reductor. Por ejemplo, Zhang [12] realizó sinterización de una aleación Cu-25%v SiC en atmósfera de argón con 5% de hidrógeno. Es recomendable mantener bajo el porcentaje de hidrógeno, por consideraciones de seguridad, aunque es posible utilizar hidrógeno puro, en caso que la instalación lo permita.

## **2.6 Caracterización**

### **2.6.1 Tamaño de grano**

La observación al microscopio de una sección transversal pulida de un compacto permite obtener mucha información acerca de la estructura de granos y poros. El tamaño de los poros se puede cuantificar midiendo directamente la imagen magnificada de la microestructura, mientras que el tamaño de grano promedio se puede calcular contando la cantidad de bordes de grano que interceptan una línea de prueba en la imagen. El tamaño de grano promedio será la longitud de la línea de prueba, dividida en la cantidad de intersecciones.

Gran parte de las propiedades de un compacto están relacionadas con las características visibles en la metalografía. La combinación de las propiedades del polvo y los procesos a los cuales fue sometido para fabricar el compacto determinan sus características microestructurales. Por ende, un estudio detallado permitirá revelar a qué procesos se sometió un material, y cuales serán sus propiedades. Otras características visibles en la metalografía son inclusiones, partículas de óxido, segundas fases, y productos de las transformaciones de fase.

### **2.6.2 Porosidad**

La densidad relativa es la principal medida de la porosidad, y representa la fracción del volumen total que se encuentra efectivamente ocupada por el material en cuestión. Para geometrías simples, la densidad relativa se determina midiendo las dimensiones y el peso de la pieza, con lo cual se calcula su densidad, y se compara ésta con la densidad del material sólido.

Para una densidad relativa dada, existen muchos tamaños y formas de poros posibles, con diferentes grados de interconexión. Por ejemplo, una densidad de 80% puede deberse a la presencia de cientos de poros pequeños, o a un único poro grande. Esto puede examinarse en mayor detalle a través de micrografía óptica en la mayoría de los materiales.

## 2.7 Discusión metodológica

En esta sección se aborda el método que se utilizará para cumplir con los objetivos del trabajo.

### 2.7.1 Diseño factorial

El diseño factorial  $2^N$  es una metodología aplicable a cualquier campo científico, que permite estudiar el efecto de un conjunto de parámetros cualesquiera, sobre una variable que dependa de esos parámetros. La metodología define en forma precisa la cantidad de experimentos que deben realizarse, y las condiciones que deben utilizarse en cada uno de ellos, como se explica a continuación. [9]

El objetivo del diseño factorial es estudiar una variable  $Y$ , que depende de una serie de parámetros  $X_i$  con  $i = 1 \dots N$ . Para cada parámetro  $X_i$  se deben seleccionar dos niveles de su valor: un nivel inferior (denotado “-”), y un nivel superior (denotado “+”). Los experimentos que deben llevarse a cabo corresponden a todas las combinaciones posibles de los dos valores de cada uno de los  $N$  parámetros, vale decir,  $2^N$  experimentos. A modo de ejemplo, si se tuviesen 2 parámetros, se obtiene la matriz de experimentos mostrada en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1:** Matriz de experimentos para el caso  $N=2$  parámetros.

Experimento	Parámetro $X_1$	Parámetro $X_2$	Resultado
1	+	+	$Y_1$
2	+	-	$Y_2$
3	-	+	$Y_3$
4	-	-	$Y_4$

Este enfoque experimental asume que la dependencia de la variable con los parámetros es lineal. Si bien puede que el fenómeno no presente un comportamiento lineal, este modelo permite comprender en primera aproximación, el comportamiento de cualquier fenómeno físico. [9] Como resultado de utilizar el diseño factorial, se puede deducir una fórmula empírica que describe el comportamiento de la variable estudiada en función de cualquier subconjunto deseado de los parámetros. Como ejemplo, en el caso  $N=2$  esta expresión tiene la siguiente forma:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot \bar{X}_1 + a_2 \cdot \bar{X}_2 \quad (2.8)$$

donde:

- $Y$  variable estudiada
- $a_i$  coeficientes constantes
- $\bar{X}_i$  código X del parámetro i

Con los resultados de todos los experimentos, se pueden calcular los coeficientes de esta correlación por medio de un sistema de ecuaciones, obteniéndose un modelo de correlación lineal entre los parámetros y la variable.

Los códigos X son una forma de adimensionalizar los parámetros, cuyo objetivo es hacer comparables entre sí los coeficientes de la correlación, sin importar la proporción entre los valores absolutos de los parámetros. La relación entre el código X de un parámetro y su valor real es la siguiente: [9]

$$\bar{X}_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_i} \quad (2.9)$$

donde:

- $\bar{X}_i$  código X del parámetro i
- $X_i$  valor real del parámetro i
- $X_0$  promedio entre ambos niveles del parámetro i
- $\Delta X_i$  intervalo del parámetro i; la diferencia entre el valor superior y el promedio

Utilizando los códigos X, el nivel inferior de cada parámetro vale -1 en la ecuación, mientras que el nivel superior vale 1. Con esto, se puede comparar la influencia de cada parámetro con los demás directamente, a través de la comparación de sus coeficientes respectivos.

## Capítulo 3: Metodología

En el presente capítulo, se detalla la metodología que se utilizó para el procesamiento de los polvos de las aleaciones en estudio, así como las mediciones y análisis que se realizaron para caracterizar la porosidad y microestructura de los materiales resultantes.

### 3.1 Diseño factorial

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la presión de compactación y condiciones de sinterización en polvos aleados mecánicamente de Cu-Ti, Cu-Al y Cu-V, sobre la densidad y microestructura tras sinterizar. Se buscó cumplir con este objetivo por medio de un diseño factorial  $2^N$ , donde la variable a medir es la densidad final después de sinterizar. Los parámetros a considerar son:

$X_1 = P$       presión de compactación

$X_2 = T$       temperatura de sinterización

$X_3 = t$       tiempo de sinterización

La tabla 3.1 muestra los valores superior e inferior que fueron considerados para cada parámetro, los cuales se seleccionaron en base a los antecedentes. Se intentó usar una diferencia amplia entre los niveles superior e inferior, para que se produzca un efecto notorio en la densidad y microestructura.

**Tabla 3.1:** parámetros del diseño factorial.

Símbolo	Parámetro	Valor inferior (-)	Valor superior (+)
$P$	Presión de compactación	200[MPa]	400[MPa]
$T$	Temperatura de sinterización	850[°C]	950[°C]
$t$	Tiempo de sinterización	1[h]	4[h]

De acuerdo con el diseño factorial, la cantidad de experimentos a realizar son 8 para cada aleación, es decir se requirió realizar 24 experimentos en total. La tabla 3.2 muestra las condiciones de compactación y sinterización que se tuvieron en cada uno de estos experimentos, para cada una de las tres aleaciones consideradas.

**Tabla 3.2:** matriz de experimentos.

Experimento	Aleación	Presión de Compactación	Temperatura de Sinterización	Tiempo de Sinterización
		[MPa]	[°C]	[h]
1	Cu-Ti	200	850	1
2	Cu-Ti	200	850	4
3	Cu-Ti	200	950	1
4	Cu-Ti	200	950	4
5	Cu-Ti	400	850	1
6	Cu-Ti	400	850	4
7	Cu-Ti	400	950	1
8	Cu-Ti	400	950	4
9	Cu-Al	200	850	1
10	Cu-Al	200	850	4
11	Cu-Al	200	950	1
12	Cu-Al	200	950	4
13	Cu-Al	400	850	1
14	Cu-Al	400	850	4
15	Cu-Al	400	950	1
16	Cu-Al	400	950	4
17	Cu-V	200	850	1
18	Cu-V	200	850	4
19	Cu-V	200	950	1
20	Cu-V	200	950	4
21	Cu-V	400	850	1
22	Cu-V	400	850	4
23	Cu-V	400	950	1
24	Cu-V	400	950	4

### 3.2 Cobre puro

En forma paralela a las aleaciones de cobre, se realizó una experiencia análoga, con cobre puro. Esto permitió tener un punto de referencia para comparar con las aleaciones, tanto en propiedades como en microestructura. La tabla 4.3 muestra la matriz de experimentos que se realizaron con cobre puro.

**Tabla 4.3:** matriz de experimentos con cobre puro.

Experimento	Presión de compactación	Tiempo de sinterización	Temperatura de sinterización
	[MPa]	[h]	[°C]
C1	100	1	900
C2	100	1	975
C3	100	4	900
C4	100	4	975
C5	400	1	900
C6	400	1	975
C7	400	4	900
C8	400	4	975

Los niveles de temperatura utilizados para el cobre puro y para las aleaciones son diferentes, puesto que se realizó primero la experiencia con cobre puro. Como se detectó que todas las probetas de cobre puro alcanzaron la etapa final de sinterización, se escogió un rango menor y más amplio para las aleaciones, de modo de ver mejor la influencia de la temperatura en la densidad y microestructura. Por otro lado, el valor inferior de la presión de compactación debió aumentarse para las aleaciones, ya que su forma de hojuelas les confería una resistencia mecánica muy baja, y no se podían manejar las probetas sin destruirlas.

### 3.3 Regresión lineal

Como resultado de los experimentos, se obtuvo una correlación matemática lineal entre los parámetros y la densidad de los materiales obtenidos. Esto permitió entender el efecto de la variación de cada parámetro sobre la densidad final obtenida, para cada aleación estudiada. Esta etapa será descrita en mayor detalle en la sección de discusión de resultados.

### 3.4 Preparación de polvos

El presente trabajo busca estudiar tres aleaciones de cobre, fabricadas a partir de polvos de Cu, Ti, Al y V, en la proporción necesaria para formar las siguientes aleaciones:

1. Cu-5%v TiC
2. Cu-5%v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
3. Cu-5%v VC

#### 3.4.1 Proporción másica de polvos

Puesto que el objetivo es lograr 5% *en volumen* de los dispersoides, se requiere calcular la proporción en términos de *masa* de cada elemento para poder preparar las mezclas de polvos.

Las siguientes ecuaciones permiten calcular los porcentajes en masa de cobre y los dispersoides respectivamente:

$$X_{Cu} = \frac{0,95 \cdot \rho_{Cu}}{0,95 \cdot \rho_{Cu} + 0,05 \cdot \rho_D} \quad (3.1)$$

$$X_D = \frac{0,05 \cdot \rho_D}{0,95 \cdot \rho_{Cu} + 0,05 \cdot \rho_D} \quad (3.2)$$

Donde:

- $X_{Cu}$  porcentaje en masa de cobre
- $X_D$  porcentaje en masa del dispersoide (TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó VC)
- $\rho_{Cu}$  densidad del cobre
- $\rho_D$  densidad del dispersoide (TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó VC)

Con lo anterior se puede calcular el porcentaje en masa de cada elemento como sigue:

$$X_{Ti} = X_{TiC} \cdot \frac{PM_{Ti}}{PM_{Ti} + PM_C} \quad (3.3)$$

$$X_{Al} = X_{Al_2O_3} \cdot \frac{2 \cdot PM_{Al}}{2 \cdot PM_{Al} + 3 \cdot PM_O} \quad (3.4)$$

$$X_V = X_{VC} \cdot \frac{PM_V}{PM_V + PM_C} \quad (3.5)$$

$$X_{C(TiC)} = X_{TiC} \cdot \frac{PM_C}{PM_{TiC}} \quad (3.6)$$

$$X_{C(VC)} = X_{VC} \cdot \frac{PM_C}{PM_V + PM_C} \quad (3.7)$$

$$X_O = X_{Al_2O_3} \cdot \frac{3 \cdot PM_O}{2 \cdot PM_{Al} + 3 \cdot PM_O} \quad (3.8)$$

donde:

- $X_i$  porcentaje en masa de la especie (Ti, Al, V, C, O, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó VC)
- $PM_i$  masa atómica del elemento i (Ti, Al, V, C ó O)

Los datos utilizados para los cálculos se muestran en la tabla 3.3, mientras que la tabla 3.4 muestra el resultado: el porcentaje en masa de cada elemento, en cada aleación. Considerando que el carbono y el oxígeno serán aportados por el medio de molienda, se han incluido entre paréntesis los porcentajes en masa, sin considerar estos elementos. Estos porcentajes entre paréntesis son los que serán considerados en la preparación de las mezclas de polvos para la molienda.

**Tabla 3.3:** propiedades de las especies que componen las aleaciones estudiadas.

Especie	Densidad a 300[K] [g/cm <sup>3</sup> ]	Masa atómica [g/mol]
Cu	8,92	63,55
Al	2,70	26,98
Ti	4,51	47,87
V	6,11	50,94
O	-	16,00
C	-	12,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97	101,96
TiC	4,93	59,88
VC	5,77	62,95

**Tabla 3.4:** porcentajes en masa de cada componente de las aleaciones en estudio. Se indican entre paréntesis los porcentajes sin considerar carbono ni oxígeno (éstos serán aportados por el medio de molienda).

<b>Aleación</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>O</b>	<b>C</b>
Cu-5%v Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,71 (98,78)	1,21 (1,22)	-	-	1,08	-
Cu-5%v TiC	97,17 (97,73)	-	2,26 (2,27)	-	-	0,57
Cu-5%v VC	96,71 (97,32)	-	-	2,66 (2,68)	-	0,63

### 3.4.2 Procedencia de los polvos

Los polvos de cobre fueron adquiridos a ECKA Granules, Alemania, y su proceso de fabricación es electrolítico. Los polvos de aluminio, vanadio y titanio fueron adquiridos a la empresa Alfa Aesar, y proceden de Estados Unidos. Todos los polvos tienen una granulometría 99% por debajo de la malla 325, equivalente a un tamaño máximo de 44[ $\mu$ m].

### 3.4.3 Procedimiento

Los polvos fueron masados y mezclados en una balanza de precisión Ohaus, modelo S200 (precisión  $\pm 0,005$ [g]), al interior de una cámara de guantes con atmósfera neutra de argón, para prevenir la oxidación y contaminación. Las mezclas de polvos se envasaron en recipientes de plástico con doble tapa para su manejo.

Al verter polvos de cada elemento en los frascos, los polvos quedan segregados. Antes de realizar la molienda, se debe homogeneizar la mezcla. Para ello se monta el frasco con los polvos en un torno, con la ayuda de un atril que permite sujetar el frasco en un ángulo de 45° respecto del eje de rotación, y se hace rotar la mezcla por una hora a 40[rpm]. Los frascos se seleccionaron de tal forma que el polvo ocupase el 50% del volumen, para permitir un movimiento de cascada que distribuya uniformemente los componentes de la mezcla.

## 3.5 Molienda reactiva

En esta sección se describen los equipos y el procedimiento utilizado para realizar la etapa de molienda reactiva del trabajo.

### 3.5.1 Molino atritor

Para todas las moliendas, se utilizó un molino atritor de alta energía tipo Szegvari de acero inoxidable, con un diámetro interno de 100[mm] y un volumen de 1,5[ $\ell$ ] (figura 3.1). La instalación permite circular una atmósfera de nitrógeno al interior del molino, desde un cilindro de gas equipado con regulador y flujómetro.



**Figura 3.1:** molino atritor utilizado para molienda reactiva.

El accionamiento del eje es mediante un motor eléctrico, el cual lleva anexado un cronómetro que mide el tiempo de molienda. El cuerpo del molino es enfriado por una chaqueta de agua, que se mantiene en circulación por medio de un circuito que comprende una bomba centrífuga y un estanque de agua.

### 3.5.2 Procedimiento

A continuación se detallan los pasos para la utilización del molino atritor, los cuales se basan en el procedimiento utilizado en experiencias previas por Espinoza [11]:

1. **Limpieza del vaso y bolas:** se coloca la carga de bolas dentro del molino, junto con 1[ℓ] de metanol, y se acciona el molino durante 1[h] a 500[rpm]. Luego se vacía el vaso y se filtran las bolas, removiendo el líquido sucio. En caso de ser necesario, se repite el proceso hasta que tanto el vaso como las bolas estén visiblemente limpias y libres de óxido.
2. **Sellado del vaso:** se coloca la tapa, en conjunto con el eje del molino, verificando que el sello de goma esté centrado, de manera tal que se logre un sello entre el agua de refrigeración y el exterior. La tapa se asegura apretando tres pernos de sujeción.
3. **Llenado del vaso:** se destapa el acceso ubicado en la tapa del molino, y se agrega la mitad de la carga de bolas con la ayuda de un embudo. Luego se carga la totalidad de los polvos, y después el resto de las bolas. A continuación se rellena con el líquido de molienda correspondiente, hasta alcanzar 5[cm] por debajo del límite superior del vaso. Para finalizar, se cierra el acceso atornillando la tapa.
4. **Sistema de refrigeración:** una vez lleno y sellado el vaso, se puede accionar la bomba de agua, para iniciar el flujo de refrigerante por la chaqueta de agua.
5. **Control de atmósfera:** se abre la válvula del cilindro de nitrógeno, y se ajusta el regulador y/o el flujómetro hasta lograr un flujo de 0,5[ℓ/min].

6. **Molienda:** para iniciar el proceso de molienda, se reinicia el cronómetro en cero para medir el tiempo transcurrido, y se enciende el motor eléctrico del molino. Se ajusta el regulador de voltaje para mantener una velocidad de giro de 500[rpm], lo cual puede verificarse por medio de un tacómetro digital.
7. **Vaciado del material:** una vez completa la molienda, se remueve la tapa del molino, y se vierte el contenido del vaso en un recipiente con colador, de tal modo que las bolas quedan retenidas en el colador, y el líquido (que contiene el polvo) caiga en el recipiente. Para recuperar el polvo que queda pegado en las bolas, éstas pueden lavarse agregando una pequeña cantidad de líquido de molienda adicional sobre el colador.
8. **Secado de los polvos:** el líquido con los polvos se deja decantar por algunos minutos, y se remueve la mayor parte posible del líquido vertiéndolo en otro recipiente. La pasta que así resulta, se esparce sobre una hoja de papel bond, de una cucharada por vez, y se expone a una lámpara halógena por algunos minutos para provocar la evaporación del líquido restante. Una vez que se ha removido todo el líquido, se almacenan los polvos en un contenedor plástico con doble tapa.

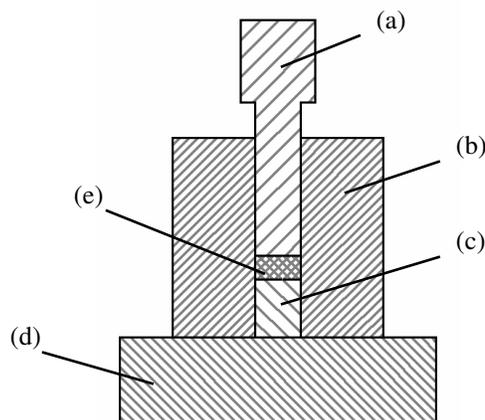
### 3.5.3 Condiciones de molienda

Todas las moliendas se realizaron con 150[g] de polvos. Las moliendas tuvieron una duración de 20[h], con bolas de acero inoxidable de diámetro 4,8[mm], una razón de bolas a polvo de 10:1, y una velocidad de rotación de 500[rpm]. Al interior del molino se hizo circular una atmósfera de nitrógeno, a una tasa de 0,5[l/min]. El medio de molienda fue metanol para la aleación Cu-Al y tolueno para las aleaciones Cu-V y Cu-Ti, de acuerdo con lo discutido en los antecedentes. Después de cada molienda, los polvos fueron sometidos a análisis químico para determinar la composición presente en cada aleación, y para descartar posible contaminación.

## 3.6 Compactación

### 3.6.1 Matriz de compactación

Para la compactación de los polvos se utilizó una matriz de compactación uniaxial, de acción simple, que se muestra esquemáticamente en la figura 3.2.



**Figura 3.2:** matriz de compactación: (a) punzón superior, (b) matriz, (c) punzón inferior, (d) base, (e) compactado de polvos.

La matriz fue fabricada especialmente para este trabajo. Las piezas fueron maquinadas en acero AISI 2344, y bonificadas a través de las siguientes etapas:

1. Calentamiento hasta 1050[°C] a 110[°C/h], templado al aire
2. Primer revenido: 500[°C] por 1[h], enfriado en aceite
3. Segundo revenido: 400[°C] por 1[h], enfriado en aceite
4. Tercer revenido: 400[°C] por 1[h], enfriado en aceite

Las etapas de calentamiento se realizaron en un horno eléctrico Nabertherm modelo N21/H, con control automático de la tasa de calentamiento. Posterior al tratamiento, se utilizó un durómetro Instrom, con indentador de diamante, y se encontró que la dureza de las partes alcanzó un promedio de 32 HRC, lo cual es suficiente para la compactación en frío que se requería.

### 3.6.2 Prensa de compactación

Para accionar la matriz, se utilizó una prensa hidráulica con capacidad de 50[kN], la cual cuenta con un manómetro que indica la presión hidráulica en el cilindro que acciona la mordaza. Para saber la presión efectiva que se está aplicando sobre los polvos, es necesario conocer la relación entre el área del cilindro hidráulico y el área de la cara del punzón, como sigue:

$$P_{ef} = P_h \cdot \frac{A_c}{A_p} \quad (3.9)$$

donde:

- $P_{ef}$  presión efectiva sobre el polvo
- $P_h$  presión del líquido hidráulico
- $A_c$  área de la cara del pistón hidráulico
- $A_p$  área de la cara del punzón

Para el equipamiento utilizado, la cara del pistón hidráulico tiene un área igual a  $9,62[\text{cm}^2]$ , mientras que el área de la cara del punzón es  $1,13[\text{cm}^2]$ . Considerando estos datos y la ecuación 3.9, se elaboró la tabla 3.5, que permite conocer la presión efectiva que se está aplicando a la masa de polvos, mirando el manómetro de la prensa.

**Tabla 3.5:** conversión de presión hidráulica en presión efectiva.

Presión hidráulica [bar]	Fuerza [kg]	Presión efectiva [MPa]
59	565	50
118	1131	100
176	1696	150
235	2262	200
294	2827	250
353	3393	300
411	3958	350
470	4524	400
529	5089	450

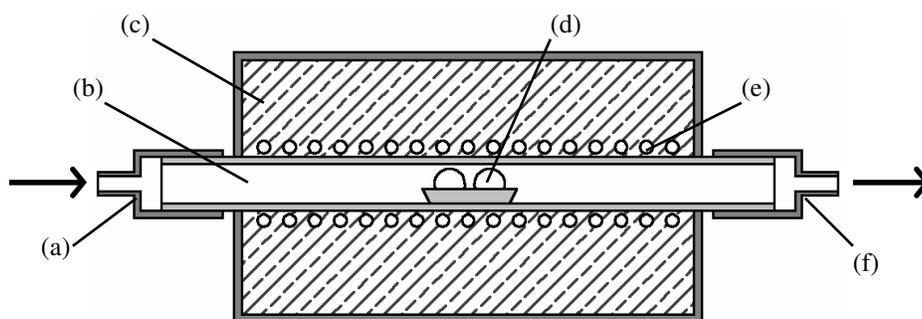
## 3.7 Sinterización

### 3.7.1 Montaje experimental

Para realizar las experiencias de sinterización se utilizó un horno tubular eléctrico Lindberg tipo 59344, con un controlador electrónico PID BrainChild modelo BTC-9090, mostrado en la figura 3.3. El control electrónico del horno permite un control preciso de la tasa de calentamiento, tiempo y temperatura de sinterización.



**Figura 3.3:** fotografía del montaje experimental para sinterización.



**Figura 3.4:** esquema del montaje experimental para sinterización: (a) tapa con entrada para atmósfera, (b) tubo de alúmina, (c) aislamiento térmico, (d) bote de alúmina con las probetas, (e) elemento calefactor, (f) tapa con salida para atmósfera

El montaje experimental para sinterización se ilustra esquemáticamente en la figura 3.4. Las probetas son introducidas en un bote de alúmina, al interior del tubo de alúmina. Las puntas del tubo sobresalen por ambos extremos del horno, y van cerradas mediante tapas de aluminio con un sello de goma. Estas tapas llevan conectadas las mangueras para circulación de atmósfera, por medio de fittings de bronce. Todos los fittings utilizados en la instalación se apertan mediante hilos cónicos, y fueron sellados con teflón.

### 3.7.2 Atmósfera

Durante las experiencias de sinterización, se utilizó una atmósfera compuesta por 10% de hidrógeno ( $H_2$ ), y 90% de nitrógeno ( $N_2$ ). El objetivo de esta mezcla es tener una atmósfera reductora, pero no inflamable, ya que el laboratorio requería que el gas fuese liberado a la atmósfera luego de pasar por el horno. El gas se adquirió en un cilindro de  $6,5[m^3]$ , y se administró al horno a través de una válvula reguladora de presión y un flujómetro.

La cámara de sinterización tiene un volumen de  $190[cm^3]$ . El caudal de gases utilizado se calculó de tal forma que refresque por completo la atmósfera dentro la cámara del horno cada 10 minutos, lo cual equivale a un flujo de  $19,0[m\ell/min]$ .

### 3.7.3 Condiciones de sinterización

Las temperaturas de sinterización consideradas son  $850[^\circ C]$  y  $950[^\circ C]$ , mientras que los tiempos de sinterización son  $1[h]$  y  $4[h]$ , de acuerdo a la matriz de experimentos. En todos los casos, se utilizó una tasa de calentamiento de  $10[^\circ C/h]$ , mientras que el enfriamiento consistió en dejar las probetas dentro del tubo de alúmina, con la atmósfera circulando, hasta que se alcanzara la temperatura ambiente en forma natural.

### **3.8 Medición de densidad**

Para cada probeta, las mediciones de densidad se realizaron en dos momentos: después de la compactación y después de la sinterización. Conocer estos dos valores permite estudiar: la densificación obtenida durante la sinterización, la densidad final resultante y la reducción del volumen o “encogimiento”.

La forma de las probetas es cilíndrica, por lo tanto la medición de densidad consistió en una medición de diámetro y altura con pie de metro, y medición de masa en una balanza de precisión. Conocidas estas variables, se puede calcular la densidad promedio de cada probeta.

### **3.9 Micrografía**

Para cada probeta, se realizó un estudio metalográfico para determinar la morfología de la porosidad residual luego de la sinterización. El procedimiento seguido se explica a continuación.

#### **3.9.1 Preparación**

Para su observación, las probetas se cortaron utilizando una sierra circular de 0,8[mm] de grosor, refrigerada por agua, y que gira a 3200[rpm]. El corte se realizó en un plano paralelo al eje del cilindro, de modo que la superficie expuesta por el corte fuese la sección transversal de la probeta.

Luego, las probetas cortadas se montaron en resina para facilitar su pulido y observación. Para ello, se ubican boca abajo en un molde, se rellena con resina encima, y se compacta a 200[psi] por 30[min], con un calefactor eléctrico para curar la resina.

Las muestras montadas en resina luego son pulidas. Se utilizó lija al agua, montada sobre una tornamesa eléctrica, y con flujo constante de agua. A medida que se logra alisar la superficie, se va disminuyendo el tamaño de grano de la lija, para lo cual se utilizaron lijas de 800, 1000 y 1200 granos por pulgada. El pulido final se realiza con una suspensión de partículas de alúmina de 0,05[ $\mu\text{m}$ ] en agua destilada, en una tornamesa de pulido.

#### **3.9.2 Metalografía**

La observación se realizó en un microscopio óptico, equipado con una cámara digital para capturar las imágenes. El computador contiene un programa que permite realizar mediciones en las imágenes que provienen del microscopio, el cual requirió ser calibrado. La calibración se realizó fotografiando una muestra patrón que tiene dibujado encima una regla de 1[mm] de largo, con subdivisiones cada 10[ $\mu\text{m}$ ]. El patrón se fotografía en forma horizontal y vertical, para cada uno de los lentes objetivo del microscopio, y con esto se realiza la calibración del programa.

En una primera etapa, se observaron las probetas sin ataque químico, a diferentes aumentos. Sin ataque químico, los poros son claramente visibles, con lo cual puede estudiarse la estructura, tamaño y forma de la porosidad. Además, observar la morfología de la porosidad residual permite evaluar qué etapa de la sinterización se alcanzó durante la fabricación de la probeta.

En una segunda etapa, se atacaron las probetas con una solución de cloruro férrico y ácido clorhídrico en alcohol metílico. En la observación de las probetas atacadas, se destacan las porosidades, sin embargo, no se pueden observar claramente los bordes de grano, dada la alta deformación del material durante la molienda. Por esto, no se pudo realizar medición del tamaño de grano.

El microscopio óptico utilizado permite resolver características de hasta  $1[\mu\text{m}]$  de diámetro. Los polvos elementales utilizados tienen un tamaño máximo de  $44[\mu\text{m}]$ , por lo tanto no hubo problemas en identificar la microestructura y porosidad utilizando el microscopio óptico. Sin embargo, los dispersoides cerámicos son de tamaño nanométrico, por lo cual no pudieron ser observados.

### **3.9.3 Medición de tamaño de partículas**

Para el cobre puro y para cada aleación, se vertió una pequeña cantidad de los polvos metálicos sobre una placa de vidrio, y se fotografió con el microscopio a 150 aumentos. En la micrografía, se trazó una línea diagonal, de esquina a esquina de la imagen, y se midió la longitud de todas las partículas que intersectan la línea. Como se trataba principalmente de hojuelas, se midió su longitud más larga. El valor promedio de estas mediciones representa el tamaño promedio de partícula para cada material.

## Capítulo 4: Resultados

En este capítulo, se detallan los resultados numéricos y mediciones realizadas durante la realización del trabajo, los cuales serán analizados en el capítulo siguiente.

### 4.1 Molienda

Luego de la molienda se realizó análisis químico de los polvos, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.1. Los valores representan el porcentaje en masa de cada elemento en la aleación, sin importar su estado de oxidación. También se incluyen entre paréntesis, los porcentajes de cada elemento aleante en proporción a lo que debiese haber de acuerdo con la composición nominal de la aleación.

**Tabla 4.1:** análisis químico de los polvos molidos. Se indica entre paréntesis la cantidad de cada elemento que se encuentra presente, con respecto a la composición nominal de cada aleación.

Mezcla	Ti [%p]	Al [%p]	V [%p]	Fe [%p]	Cr [%p]
Cu-Ti	1,82 (81%)			0,048	< 5 ppm
Cu-Al		0,96 (79%)		0,170	< 5 ppm
Cu-V			2,20 (83%)	0,059	< 5 ppm

Como se esperaba, parte de los elementos aleantes se perdieron durante la molienda, quedando en el líquido de molienda, en el molino y las bolas. Pero el análisis permite comprobar que los elementos aleantes quedaron en proporciones suficientes, en las tres aleaciones. En caso que reaccione la totalidad de los elementos aleantes, darán lugar al porcentaje de dispersoides indicado en la tabla 4.2, que es un 4%v en promedio.

**Tabla 4.2:** porcentaje en volumen de dispersoides que se obtendría si reaccionase la totalidad de los elementos aleantes.

Mezcla	TiC [%v]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%v]	VC [%v]
Cu-Ti	4,03		
Cu-Al		3,97	
Cu-V			4,14

Por otro lado, se solicitó analizar el contenido de hierro y cromo (ver tabla 4.1) ya que la atrición de las bolas de acero inoxidable y las paredes del molino, contaminan la aleación. Se encontró que los niveles de hierro son muy bajos para las moliendas realizadas en tolueno (titanio y vanadio), mientras que la contaminación es mayor para la molienda con metanol (aluminio) pero aún así es pequeña. El contenido de cromo por otro lado, resultó ser inferior a la sensibilidad del análisis realizado, que corresponde a 5[ppm], por lo tanto es despreciable.

## 4.2 Compactación

La compactación de cobre puro entregó los resultados que se muestran en la tabla 4.4, mientras que para las aleaciones, se muestran los resultados en la tabla 4.5. El detalle de las mediciones de las probetas se incluye como anexo, al final de este documento.

**Tabla 4.4:** resultados de la compactación de cobre puro.

Experimento	Presión de compactación	Densidad en verde	
	[MPa]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
C1	100	5,4	61,0
C2	100	5,3	58,6
C3	100	5,1	56,6
C4	100	5,3	59,0
C5	400	5,2	57,5
C6	400	5,2	57,7
C7	400	5,5	60,8
C8	400	5,1	57,1

**Tabla 4.5:** resultados de la compactación de aleaciones de cobre.

Aleación	Experimento	Presión de compactación	Densidad en verde	
		[MPa]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
Cu-Ti	1	200	5,1	56,8
	2	200	5,0	56,2
	3	200	5,0	55,6
	4	200	5,1	56,4
	5	400	5,8	64,9
	6	400	5,7	63,9
	7	400	5,8	65,0
	8	400	5,9	65,3
Cu-Al	9	200	5,2	57,9
	10	200	5,2	58,2
	11	200	5,2	57,9
	12	200	5,2	57,6
	13	400	5,7	63,0
	14	400	5,5	61,7
	15	400	5,6	62,7
	16	400	5,6	62,0
Cu-V	17	200	5,5	61,0
	18	200	5,4	60,1
	19	200	5,5	61,7
	20	200	5,5	61,4
	21	400	6,0	66,3
	22	400	5,9	66,3
	23	400	5,9	66,3
	24	400	6,0	67,4

### 4.3 Sinterización

Luego de realizada la sinterización, se lijaron las caras de las probetas hasta dejarlas totalmente planas, para lograr una medida precisa de las dimensiones. Los resultados para el cobre puro se muestran en la tabla 4.6, mientras que los resultados para las aleaciones se observan en la tabla 4.7. El detalle de las mediciones de las probetas se incluye como anexo, al final de este documento.

**Tabla 4.6:** resultados de la sinterización de cobre puro.

Exp.	Presión de compactación	Tiempo de sinterización	Temperatura de sinterización	Densidad final	
	[MPa]	[h]	[°C]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
C1	100	1	900	6,0	66,9
C2	100	1	975	7,5	83,8
C3	100	4	900	7,5	84,0
C4	100	4	975	7,8	87,2
C5	400	1	900	7,5	83,4
C6	400	1	975	7,5	83,4
C7	400	4	900	7,6	84,6
C8	400	4	975	7,2	79,9

**Tabla 4.7:** resultados de la sinterización para las aleaciones.

Aleación	Exp.	Presión de compactación	Temperatura de sinterización	Tiempo de sinterización	Densidad final	
		[MPa]	[°C]	[h]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
Cu-Ti	1	200	850	1	4,9	55,0
	2	200	850	4	5,0	56,0
	3	200	950	1	5,1	57,2
	4	200	950	4	5,4	59,8
	5	400	850	1	6,0	66,7
	6	400	850	4	6,3	70,0
	7	400	950	1	6,3	70,1
	8	400	950	4	6,8	75,7
Cu-Al	9	200	850	1	6,1	68,1
	10	200	850	4	6,1	68,5
	11	200	950	1	6,3	70,5
	12	200	950	4	6,4	71,7
	13	400	850	1	6,9	76,7
	14	400	850	4	6,8	76,3
	15	400	950	1	6,9	76,5
	16	400	950	4	6,8	76,0
Cu-V	17	200	850	1	4,3	47,6
	18	200	850	4	4,3	48,5
	19	200	950	1	4,7	52,4
	20	200	950	4	4,5	49,6
	21	400	850	1	4,5	50,0
	22	400	850	4	5,8	64,8
	23	400	950	1	5,3	58,9
	24	400	950	4	5,1	57,6

#### 4.4 Resumen

La tabla 4.8 resume los resultados para las aleaciones en estudio. Se muestra la densidad en verde y densidad final para cada combinación de los parámetros, incluyendo la diferencia entre estos valores, que representa la densificación lograda durante la sinterización.

**Tabla 4.8:** resumen de densidad en verde, densificación y densidad final.

Alea- ción	Exp.	Presión [MPa]	Tempera- tura [°C]	Tiempo [h]	Densidad verde [%]	Densifica- ción [%]	Densidad final [%]
Cu-Ti	1	200	850	1	56,8	-1,7	55,0
	2	200	850	4	56,2	-0,1	56,0
	3	200	950	1	55,6	1,5	57,2
	4	200	950	4	56,4	3,5	59,8
	5	400	850	1	64,9	1,8	66,7
	6	400	850	4	63,9	6,1	70,0
	7	400	950	1	65,0	5,0	70,1
	8	400	950	4	65,3	10,5	75,7
Cu-Al	9	200	850	1	57,9	10,2	68,1
	10	200	850	4	58,2	10,2	68,5
	11	200	950	1	57,9	12,6	70,5
	12	200	950	4	57,6	14,0	71,7
	13	400	850	1	63,0	13,7	76,7
	14	400	850	4	61,7	14,6	76,3
	15	400	950	1	62,7	13,8	76,5
	16	400	950	4	62,0	14,0	76,0
Cu-V	17	200	850	1	61,0	-13,4	47,6
	18	200	850	4	60,1	-11,6	48,5
	19	200	950	1	61,7	-9,3	52,4
	20	200	950	4	61,4	-11,7	49,6
	21	400	850	1	66,3	-16,3	50,0
	22	400	850	4	66,3	-1,5	64,8
	23	400	950	1	66,3	-7,3	58,9
	24	400	950	4	67,4	-9,9	57,6

## Capítulo 5: Discusión

### 5.1 Regresión Lineal

#### 5.1.1 Cálculo

Se obtuvieron tres correlaciones para la densidad en función de los parámetros de compactación y sinterización, una para cada aleación en estudio. Los parámetros fueron adimensionalizados mediante los códigos X, como se discutió en los antecedentes, con lo cual la forma de la ecuación es la siguiente:

$$\rho = a_0 + a_1 \cdot \left( \frac{P - P_0}{\Delta P} \right) + a_2 \cdot \left( \frac{T - T_0}{\Delta T} \right) + a_3 \cdot \left( \frac{t - t_0}{\Delta t} \right) \quad (5.1)$$

donde:

- $P$  presión de compactación
- $T$  temperatura de sinterización
- $t$  tiempo de sinterización
- $P_0, T_0, t_0$  promedio entre el valor superior y el inferior
- $\Delta P, \Delta T, \Delta t$  intervalo: diferencia entre el valor superior y el promedio

Para evitar confusión con los porcentajes, se calculó la correlación para la densidad relativa expresada como un valor entre 0 y 1, donde 1 corresponde a la densidad del cobre sólido (8,96[g/cm<sup>3</sup>]). Los niveles de cada parámetro se resumen en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1:** niveles de los parámetros estudiados.

Nivel	Presión de compactación	Temperatura de sinterización	Tiempo de sinterización
	[MPa]	[°C]	[h]
<b>Superior (+)</b>	400	950	4
<b>Inferior (-)</b>	200	850	1
<b>Promedio</b>	300	900	2,5
<b>Intervalo</b>	100	50	1,5

Para calcular las constantes de la regresión, se utilizó el módulo Solver de Excel, con una aproximación lineal por método de mínimos cuadrados. La solución se encontró mediante el método de Newton, con 100 iteraciones y una precisión de 10<sup>-5</sup>. La tabla 5.2 muestra los resultados para cada aleación.

**Tabla 5.2:** constantes de la regresión lineal.

Constante	Cu-Al	Cu-Ti	Cu-V
$a_0$	0,730	0,638	0,537
$a_1$ (P)	0,033	0,068	0,042
$a_2$ (T)	0,007	0,019	0,009
$a_3$ (t)	0,001	0,016	0,014

### 5.1.2 Correlaciones lineales

Por lo tanto, el efecto de la presión de compactación, temperatura de sinterización y tiempo de sinterización sobre la densidad, en las aleaciones estudiadas, se aproxima linealmente mediante las siguientes correlaciones empíricas:

$$\rho_{Cu-Al} = 0,730 + 0,033 \cdot \left( \frac{P[MPa] - 300}{100} \right) + 0,007 \cdot \left( \frac{T[^\circ C] - 900}{50} \right) + 0,001 \cdot \left( \frac{t[h] - 2,5}{1,5} \right) \quad (5.2)$$

$$\rho_{Cu-Ti} = 0,638 + 0,068 \cdot \left( \frac{P[MPa] - 300}{100} \right) + 0,019 \cdot \left( \frac{T[^\circ C] - 900}{50} \right) + 0,016 \cdot \left( \frac{t[h] - 2,5}{1,5} \right) \quad (5.3)$$

$$\rho_{Cu-V} = 0,537 + 0,042 \cdot \left( \frac{P[MPa] - 300}{100} \right) + 0,009 \cdot \left( \frac{T[^\circ C] - 900}{50} \right) + 0,014 \cdot \left( \frac{t[h] - 2,5}{1,5} \right) \quad (5.4)$$

La presión es el parámetro más relevante sobre la densidad final en las tres aleaciones estudiadas. El parámetro que sigue en importancia es la temperatura para las aleaciones Cu-Al y Cu-Ti, y el tiempo para la aleación Cu-V.

Extrapolando las correlaciones para encontrar los valores con los cuales se obtiene un 92% teórico de densidad, se obtienen los valores indicados en la tabla 5.3. Dado que hay infinitas combinaciones que entregan la misma densidad, se escogieron los valores más altos para presión y temperatura que se encontraron en la literatura, y luego se aumentó el tiempo hasta alcanzar la densidad, ya que el tiempo es el único parámetro que puede crecer indefinidamente.

**Tabla 5.3:** valores de los parámetros para obtener 92% densidad teórica, según correlación lineal.

Aleación	Presión [MPa]	Temperatura [ $^\circ C$ ]	Tiempo [h]
Cu-Al	500	1000	195
Cu-Ti	500	1000	13
Cu-V	500	1000	32

Se observa que las correlaciones predicen obtener 92% de densidad para tiempos demasiado largos, especialmente en el caso del Cu-Al, donde se predice un tiempo de 195[h]. Claramente, no se obtienen buenos resultados al extrapolar el modelo lineal; la aproximación lineal sólo es válida en la vecindad inmediata de los valores de los parámetros utilizados.

### 5.1.3 Medida del error

Para evaluar la fidelidad de la regresión, la tabla 5.4 muestra una comparación entre los valores experimentales (en la columna “Densidad experimental”) y aquellos calculados con la correlación (en la columna “Densidad teórica”).

**Tabla 5.4:** comparación de los valores experimentales con la correlación lineal.

Aleac.	Presión	Temp.	Tpo.	Densidad experimental	Densidad teórica	Desviación	Media cuadrática del error
	[MPa]	[°C]	[h]			[%]	
Cu-Al	200	850	1	0,681	0,689	+1,2	0,008
	200	850	4	0,685	0,691	+0,9	
	200	950	1	0,705	0,703	-0,4	
	200	950	4	0,717	0,704	-1,7	
	400	850	1	0,767	0,756	-1,3	
	400	850	4	0,763	0,758	-0,6	
	400	950	1	0,765	0,769	0,6	
	400	950	4	0,760	0,771	1,4	
Cu-Ti	200	850	1	0,550	0,535	-2,7	0,009
	200	850	4	0,560	0,567	+1,2	
	200	950	1	0,572	0,573	+0,3	
	200	950	4	0,598	0,605	+1,1	
	400	850	1	0,667	0,672	+0,7	
	400	850	4	0,700	0,703	+0,5	
	400	950	1	0,701	0,709	+1,2	
	400	950	4	0,757	0,741	-2,2	
Cu-V	200	850	1	0,476	0,471	-1,0	0,035
	200	850	4	0,485	0,500	+3,1	
	200	950	1	0,524	0,490	-6,4	
	200	950	4	0,496	0,519	+4,4	
	400	850	1	0,500	0,554	+9,8	
	400	850	4	0,648	0,583	-10,0	
	400	950	1	0,589	0,573	-2,7	
	400	950	4	0,576	0,602	+4,4	

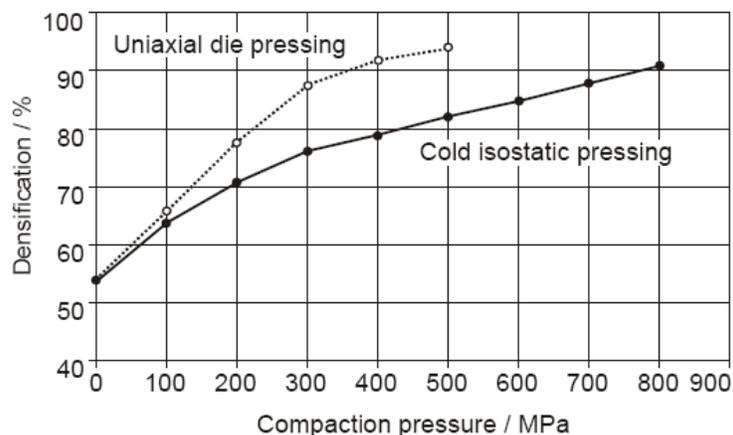
Se observa que la correlación es muy exacta para las tres aleaciones, presentando desviaciones pequeñas. La aleación Cu-V presenta mayor dispersión de los errores, sin embargo el error cuadrático medio aun es aceptable. Para las tres aleaciones, se puede considerar las correlaciones calculadas como un buen modelo teórico para predecir la densidad que se obtiene de un conjunto de condiciones de compactación y sinterización, en la vecindad de los valores utilizados en este trabajo.

## 5.2 Ecuación fenomenológica

Basándose en la naturaleza de los fenómenos de compactación y sinterización, se buscó una ecuación no lineal que represente en forma más exacta la influencia que cada parámetro tiene sobre la densidad final.

### 5.2.1 Presión

La influencia de la presión en la densidad en verde de polvos de cobre puro es de la forma que se muestra en la figura 5.1.



**Figura 5.1:** densidad en verde en función de la presión de compactación para polvos de cobre puro. [17]

Se modeló la compactación mediante la ecuación 5.5, obtenida desde los datos obtenidos por Eksi para compactación uniaxial de cobre puro [17], mediante un ajuste por minimización del error cuadrático medio:

$$\rho = 54,35 + 0,797 \cdot P^{0,635} \quad (5.5)$$

Con esto se modeló la influencia de la presión de compactación sobre la densidad como sigue:

$$\rho_p = A \cdot P^{0,635} \quad (5.5)$$

donde  $K_p$  es la constante a determinar mediante regresión,  $P$  es la presión de compactación, y el exponente de la presión proviene de los datos experimentales obtenidos por Eksi [17].

### 5.2.2 Temperatura

De acuerdo con la teoría atómica de difusión, el coeficiente de difusión de un material varía con la temperatura de la siguiente forma [16]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.6)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $D_0$  y  $Q$  dependen del material. Kuper [18] obtuvo experimentalmente estas constantes en el caso de autodifusión en el cobre, y su resultado es:

$$D = 0,468 \cdot \exp\left(-\frac{47'140[J/mol]}{RT}\right) \quad (5.7)$$

Entonces, se modeló la influencia de la temperatura sobre la densidad como sigue:

$$\rho_T = K_T \cdot \exp\left(-\frac{47'140}{RT}\right) \quad (5.8)$$

donde  $K_T$  es la constante a determinar por regresión,  $R$  es la constante de los gases ( $R = 8,314[J/K \cdot mol]$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta de sinterización.

### 5.2.3 Tiempo

Como se explicará más adelante, la distancia máxima que recorren los átomos mediante difusión, durante un tiempo  $t$  es aproximadamente [16]:

$$x \approx 4\sqrt{Dt} \quad (5.9)$$

La densidad alcanzada en la sinterización del cobre es proporcional a esta distancia, ya que la reducción de la porosidad se logra a través de la difusión. Por lo tanto, se modeló la influencia del tiempo como sigue:

$$\rho_t = K_t \cdot \sqrt{t} \quad (5.10)$$

donde  $K_t$  es la constante a determinar por regresión, y  $t$  es el tiempo de sinterización.

### 5.2.4 Ecuaciones

Tomando en cuenta la influencia de los tres parámetros antes discutidos, la densidad final de la probeta sinterizada tiene la siguiente forma:

$$\rho = K_0 + \rho_p + \rho_T + \rho_t \quad (5.11)$$

$$\rho = K_0 + K_p \cdot P^{0,635} + K_T \cdot \exp\left(-\frac{47'140}{RT}\right) + K_t \cdot \sqrt{t} \quad (5.12)$$

Se obtuvieron tres ecuaciones para la densidad en función de los parámetros de compactación y sinterización, una para cada aleación en estudio. Para calcular las constantes de la ecuación, se utilizó el módulo Solver de Excel, con una aproximación lineal por método de mínimos cuadrados. La solución se encontró mediante el método de Newton, con 100 iteraciones y una precisión de  $10^{-5}$ . La tabla 5.5 muestra los resultados para cada aleación.

**Tabla 5.5:** constantes de la ecuación fenomenológica.

Constante	Cu-Al	Cu-Ti	Cu-V
$K_0$	0,395	-0,235	0,044
$K_p$	0,004	0,009	0,005
$K_T$	0,075	0,215	0,109
$K_t$	0,002	0,032	0,029

Entonces, el efecto de la presión de compactación, temperatura de sinterización y tiempo de sinterización sobre la densidad, en las aleaciones estudiadas, se aproxima mediante las siguientes ecuaciones fenomenológicas:

$$\rho_{Cu-Al} = 0,395 + 0,004 \cdot P^{0,635} + 0,075 \cdot \exp(T') + 0,002 \cdot \sqrt{t} \quad (5.13)$$

$$\rho_{Cu-Ti} = -0,235 + 0,009 \cdot P^{0,635} + 0,215 \cdot \exp(T') + 0,032 \cdot \sqrt{t} \quad (5.14)$$

$$\rho_{Cu-Al} = 0,044 + 0,005 \cdot P^{0,635} + 0,109 \cdot \exp(T') + 0,029 \cdot \sqrt{t} \quad (5.15)$$

Extrapolando las ecuaciones para encontrar los valores con los cuales se obtiene un 92% teórico de densidad, se obtienen los valores indicados en la tabla 5.6. Dado que hay infinitas combinaciones que entregan la misma densidad, se escogieron los valores más altos para presión y temperatura que se encontraron en la literatura, y luego se aumentó el tiempo hasta alcanzar la densidad, ya que el tiempo es el único parámetro que puede crecer indefinidamente.

**Tabla 5.6:** valores de los parámetros para obtener 92% densidad teórica, según ecuación fenomenológica.

Aleación	Presión [MPa]	Temperatura [°C]	Tiempo [h]
Cu-Al	500	1000	4700
Cu-Ti	500	1000	25
Cu-V	500	1000	127

Se observa que las ecuaciones predicen obtener 92% de densidad para tiempos muy largos, en forma análoga a las correlaciones lineales, pero aumentado por la menor influencia del tiempo en este caso. Si bien las ecuaciones fenomenológicas describen mejor el proceso de sinterización en el rango de los parámetros utilizados, no son adecuadas para extrapolarse más allá de los valores considerados en este trabajo.

### 5.2.5 Medida del error

Para evaluar la fidelidad de las ecuaciones fenomenológicas, la tabla 5.7 muestra una comparación entre los valores experimentales (en la columna “Densidad experimental”) y aquellos calculados con la ecuación (en la columna “Densidad teórica”).

**Tabla 5.7:** comparación de los valores experimentales con las ecuaciones fenomenológicas.

Aleac.	Presión	Temp.	Tpo.	Densidad experimental	Densidad teórica	Desviación	Media cuadrática del error
	[MPa]	[°C]	[h]			[%]	
Cu-Al	200	850	1	0,681	0,689	+1,2	0,008
	200	850	4	0,685	0,691	+1,0	
	200	950	1	0,705	0,703	-0,4	
	200	950	4	0,717	0,704	-1,7	
	400	850	1	0,767	0,756	-1,3	
	400	850	4	0,763	0,758	-0,6	
	400	950	1	0,765	0,769	0,6	
	400	950	4	0,760	0,771	1,4	
Cu-Ti	200	850	1	0,550	0,535	-2,7	0,009
	200	850	4	0,560	0,567	+1,2	
	200	950	1	0,572	0,573	+0,3	
	200	950	4	0,598	0,605	+1,1	
	400	850	1	0,667	0,672	+0,7	
	400	850	4	0,700	0,703	+0,5	
	400	950	1	0,701	0,709	+1,2	
	400	950	4	0,757	0,741	-2,2	
Cu-V	200	850	1	0,476	0,471	-1,0	0,035
	200	850	4	0,485	0,500	+3,2	
	200	950	1	0,524	0,490	-6,4	
	200	950	4	0,496	0,519	+4,6	
	400	850	1	0,500	0,554	+10,9	
	400	850	4	0,648	0,583	-10,0	
	400	950	1	0,589	0,573	-2,7	
	400	950	4	0,576	0,602	+4,6	

Se observa que las ecuaciones fenomenológicas son precisas para las tres aleaciones, presentando desviaciones pequeñas. La aleación Cu-V presenta mayor dispersión, sin embargo el error cuadrático medio aun es bajo. Comparadas con las correlaciones lineales discutidas anteriormente, las ecuaciones fenomenológicas predicen valores de densidad que difieren de la correlación lineal en apenas  $10^{-5}$  en promedio, lo cual indica que no hay ventaja en usar las correlaciones fenomenológicas. Es decir, ambos enfoques son igualmente válidos para describir la densidad final en función de los parámetros, y la aproximación lineal es tan buena como la ecuación fenomenológica, en el rango considerado de los parámetros.

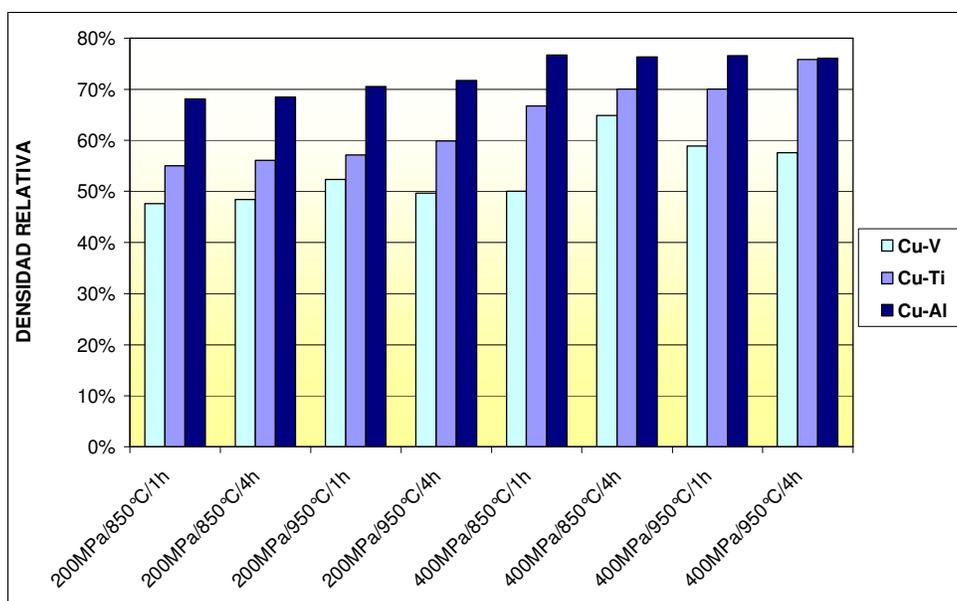
## 5.3 Efecto del elemento aleante

### 5.3.1 Densidad

La tabla 5.8 muestra la densidad final obtenida en cada aleación para cada combinación de presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización. Los datos se presentan gráficamente en la figura 5.2.

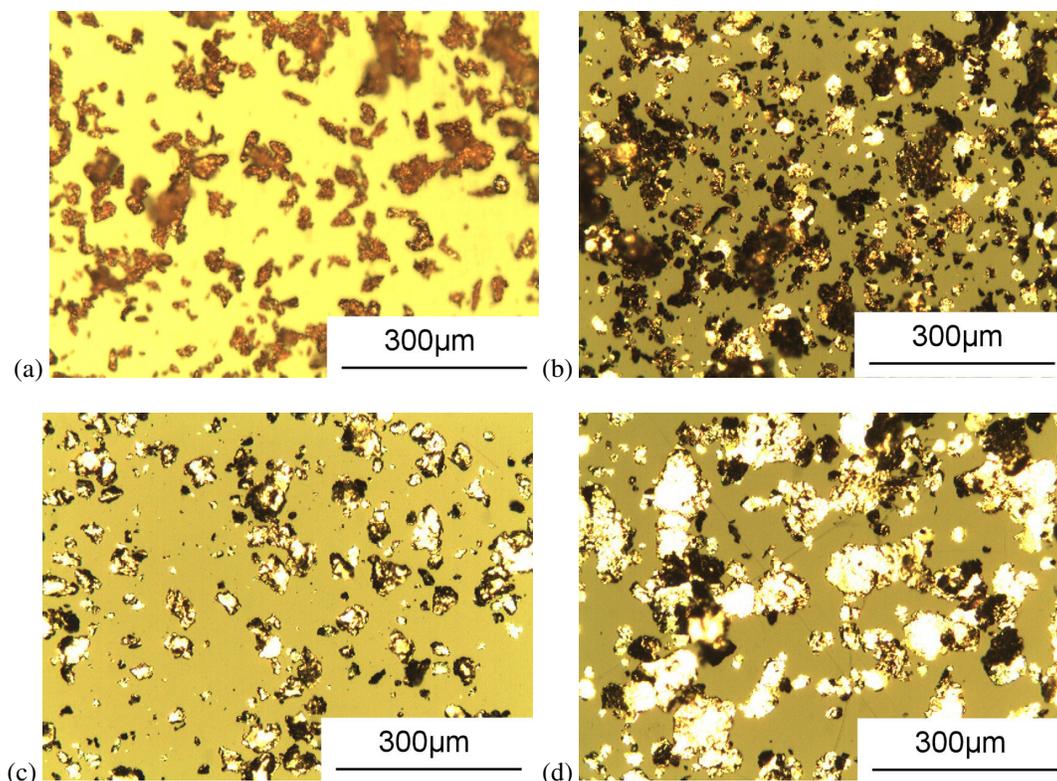
**Tabla 5.8:** densidad final de cada aleación, para cada condición de fabricación.

Condición	Presión	Tempera- tura	Tiempo	Cu-Ti	Cu-Al	Cu-V
	[MPa]	[°C]		[h]	[%]	[%]
1	200	850	1	55,0	68,1	47,6
2	200	850	4	56,0	68,5	48,5
3	200	950	1	57,2	70,5	52,4
4	200	950	4	59,8	71,7	49,6
5	400	850	1	66,7	76,7	50,0
6	400	850	4	70,0	76,3	64,8
7	400	950	1	70,1	76,5	58,9
8	400	950	4	75,7	76,0	57,6
<b>Promedios</b>				<b>63,8</b>	<b>73,0</b>	<b>53,7</b>



**Figura 5.2:** densidad final de cada probeta, asociadas según las condiciones de compactación y sinterización.

En todas las condiciones estudiadas, la aleación Cu-Al alcanza la mayor densidad final, seguido por la aleación Cu-Ti, y finalmente la aleación Cu-V. Se cree que el elemento aleante influye en la densidad final a través del tamaño y forma de las partículas que resultan de cada molienda, como se explica a continuación.

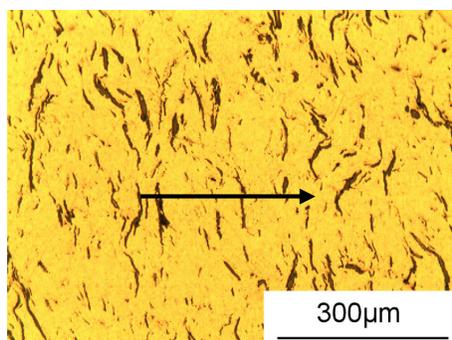


**Figura 5.3:** micrografías ópticas, 125X: (a) polvos de cobre puro, (b) polvos molidos de Cu-Al, (c) polvos molidos de Cu-Ti, (d) polvos molidos de Cu-V.

El polvo inicial de cobre puro se observa en la figura 5.3 (a). Presenta un tamaño de partícula máximo de  $44[\mu\text{m}]$  de acuerdo con el fabricante, y una forma dendrítica, alargada en un eje. En cambio después de la molienda, los polvos de las tres aleaciones presentaron forma de hojuelas bidimensionales, aplanadas, de longitudes máximas que oscilan entre  $30[\mu\text{m}]$  y  $200[\mu\text{m}]$ , como se observa en las figuras 5.3 (b) (c) y (d).

La forma de hojuela resultante de la molienda, es característica de los materiales dúctiles como el cobre, ya que durante la molienda de un material dúctil, dominan los mecanismos de soldadura por sobre los mecanismos de fractura. Combinado con la atrición que sufren las partículas entre las bolas al interior del molino, se originan partículas de forma aplanada, mediante la soldadura sucesiva de muchas partículas más pequeñas.

La técnica de compactación uniaxial utilizada en este trabajo, provoca que las partículas aplanadas tiendan a ordenarse en un plano perpendicular al eje de compresión, dando lugar a una estructura de “torta de milhojas” como la mostrada en la figura 5.4.



**Figura 5.4:** aleación Cu-V, probeta 17, 125X; las hojuelas se alinean preferentemente en sentido perpendicular al eje de compactación. El eje de compactación representado por la flecha.

En esta estructura de hojuelas apiladas, se reduce el número de coordinación, dejando cada partícula prácticamente en contacto solamente con la superior y la inferior. Esto causa una reducción importante de los sitios para formación de cuellos, lo cual hace difícil que los poros reduzcan de tamaño mediante difusión. Se encontró que este efecto es proporcional al tamaño de las hojuelas, como se observa en la tabla 5.9.

**Tabla 5.9:** efecto del tamaño de partícula sobre la densificación de las aleaciones de cobre.

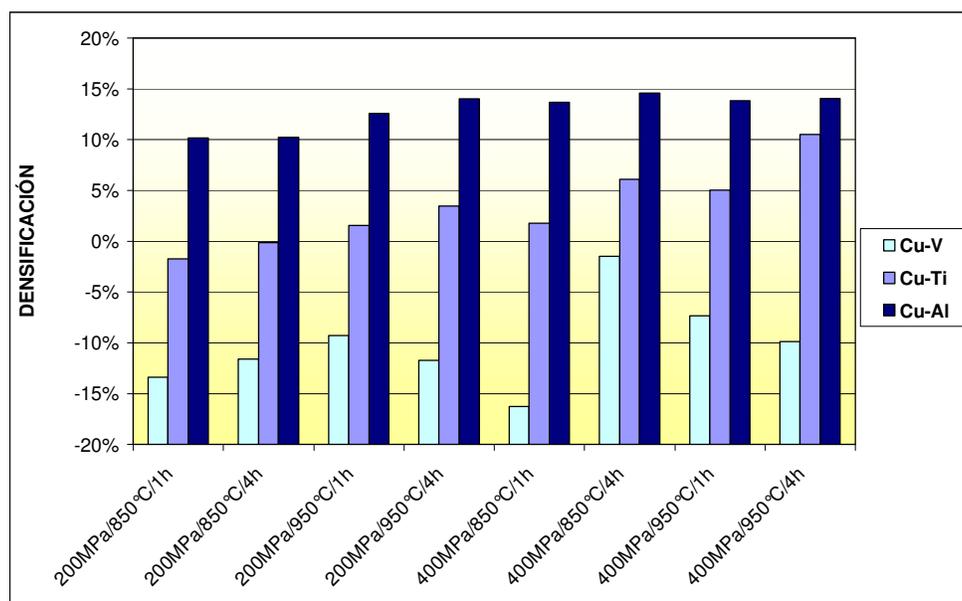
Aleación	Tamaño de partícula promedio	Densidad en verde	Densificación	Densidad final
	[ $\mu\text{m}$ ]	[%]	[%]	[%]
Cu-Al	40,4	60,1	12,9	73,0
Cu-Ti	56,5	60,5	3,3	63,8
Cu-V	104,3	63,8	-10,1	53,7

Como puede comprobarse en las mediciones experimentales, mientras más grande el tamaño de hojuela, se obtiene menor densificación y una densidad final más baja. Se atribuye este efecto al mecanismo de la densificación del cobre. Los átomos de cobre necesitan moverse a través de materia para contribuir a la densificación. Mientras más pequeño del tamaño de hojuela, existen más puntos de contacto entre las partículas, lo cual permite mayor transporte de masa por difusión, y permite obtener una mayor densidad final. Por el contrario, en un compacto formado por hojuelas grandes, hay menor cantidad de puntos de contacto entre partículas (a pesar de haber menos espacio vacío), lo cual determina un menor transporte de masa, y una menor densidad final. El único mecanismo que pudiese contribuir a la difusión a través del vacío es la evaporación-condensación, pero este mecanismo es despreciable en el cobre. [16]

Es importante destacar que el efecto del apilamiento de las hojuelas sobre la densidad se debe a la técnica de compactación utilizada en este trabajo en particular. Para el llenado de la matriz, los polvos fueron vertidos dejándolos caer libremente al interior de la cavidad de la matriz, lo cual causó que las hojuelas se apilasen en forma perpendicular al fondo de la matriz. Posteriormente, al comprimir en un solo eje, las posiciones relativas entre las partículas no cambiaron, dando lugar a la estructura observada. Sería posible eliminar este efecto de apilamiento usando otras técnicas de compactación, las cuales no fueron consideradas en el presente trabajo. Por ejemplo, podría diseñarse una matriz que permita verter los polvos estando de costado, para luego enderezarla y comprimir uniaxialmente. Técnicas como ésta permitirían ver con más claridad el efecto del elemento aleante sobre la densidad y microestructura, y permitirían también en principio, alcanzar mayores densidades finales.

### Densificación

La figura 5.5 ilustra el cambio en la densidad relativa (densificación) de cada probeta durante la sinterización, agrupados por condiciones de presión, temperatura y tiempo.



**Figura 5.5:** densificación de cada probeta, asociadas según las condiciones de compactación y sinterización.

La aleación Cu-Al obtuvo una densificación superior a las otras aleaciones, mejorando su densidad en un 12,9% en promedio. Le siguió la aleación Cu-Ti, con una densificación promedio del 3,3%. Los niveles de densificación obtenidos son consecuentes con las densidades en verde; los materiales con menor densidad en verde alcanzaron mayor densificación, dado que la porosidad de mayor tamaño, es más fácil de reducir que la porosidad pequeña.

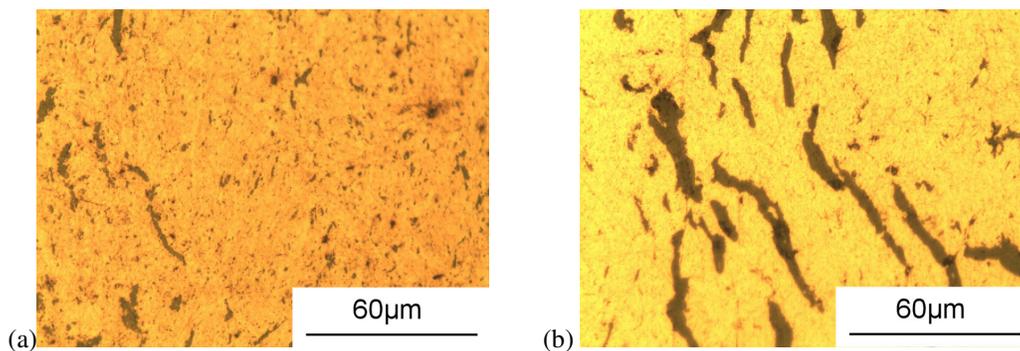
### Densificación negativa (hinchamiento)

Todas las probetas de Cu-V, y dos de las probetas de Cu-Ti mostraron un comportamiento anómalo, reduciendo su densidad durante la sinterización. La tabla 5.10 muestra el cambio en las dimensiones de las probetas de Cu-V durante la sinterización.

**Tabla 5.10:** cambio en las dimensiones de las probetas de Cu-V.

Exp.	Diámetro en verde	Altura en verde	Densidad en verde	Diámetro final	Altura final	Densidad final
	[mm]	[mm]	[%]	[mm]	[mm]	[%]
17	12,10	3,15	61,0	11,80	4,20	47,6
18	12,10	3,20	60,1	11,60	4,25	48,5
19	12,10	3,10	61,7	11,10	4,25	52,4
20	12,10	3,10	61,4	11,05	4,55	49,6
21	12,10	2,90	66,3	11,95	3,90	50,0
22	12,10	2,90	66,3	10,75	3,70	64,8
23	12,10	2,90	66,3	11,40	3,60	58,9
24	12,10	2,85	67,4	11,30	3,75	57,6
<b>Promedio</b>	<b>12,10</b>	<b>3,01</b>	<b>63,8</b>	<b>11,37</b>	<b>4,03</b>	<b>53,7</b>

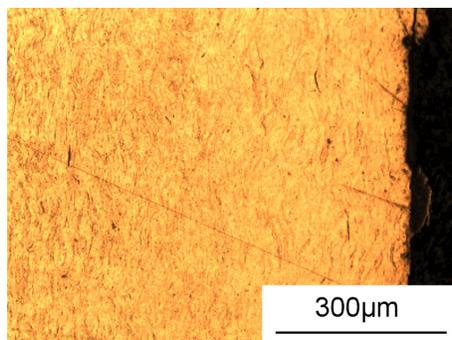
Se observa que, si bien las probetas de Cu-V disminuyeron su diámetro, la altura de las mismas aumentó en lugar de disminuir como sucedió con el resto de las probetas. Lo mismo se observó en las probetas 1 y 2 de Cu-Ti. Es decir, el material se expandió en sentido perpendicular a la orientación preferente de las hojuelas. La expansión de los poros se puede observar en la figura 5.6, donde las paredes de los poros se encuentran más separadas en la aleación Cu-V, comparada con una probeta de Cu-Ti que obtuvo una densificación positiva para las mismas condiciones de compactación y sinterización. Debido a la forma de hojuela del polvo, las porosidades tienen forma aplanada (como lentejas), la expansión de las cuales permite explicar el efecto observado: una reducción del diámetro, y un aumento de la altura.



**Figura 5.6:** engrosamiento de la porosidad, 625X:  
(a) Cu-Ti (probeta 4), (b) Cu-V (probeta 20).

Se cree que el líquido de molienda que queda en los polvos es una de las causas de la hinchazón de los poros. A pesar de la etapa de secado, es inevitable que quede una cantidad de líquido en los polvos, el cual se evapora durante la sinterización. Esto significa que el tolueno posiblemente haya quedado atrapado en los poros durante la sinterización, y a medida que la temperatura aumentaba, el líquido se evaporó, elevando la presión a tal grado que se expandieron plásticamente los poros. El hinchamiento se observó sólo en las aleaciones molidas en tolueno; la aleación Cu-Al molida en metanol no mostró este comportamiento en ningún caso. Considerando que la temperatura de ebullición del metanol (64,7[°C]) es considerablemente más baja que la del tolueno (110,6[°C]), el metanol es capaz de escapar desde el compacto mucho antes que el tolueno.

El atrapamiento del líquido al interior de las probetas puede explicarse por el calentamiento desigual. Los compactados de Cu-V y Cu-Ti alcanzaron las mayores densidades en verde, dado su mayor tamaño de partícula tras la molienda. Por lo tanto, las probetas de Cu-V y Cu-Ti tenían la menor porosidad al inicio de la sinterización. La rápida tasa de calentamiento utilizada (10[°C/min]) provocó un calentamiento no uniforme, que permitió una sinterización más rápida cerca de la superficie de las probetas. En la figura 5.7 se observa cómo la porosidad se reduce al acercarse a los bordes de la probeta. Esto sucedió en todas las experiencias, en mayor o menor grado, y puede explicar el atrapamiento de gases en los poros.



**Figura 5.7:** reducción de porosidad cerca de los bordes de las probetas, 125X.

Otro factor que pudo contribuir a la deformación de los poros es la formación de  $\text{CO}_2$ . El vanadio y el titanio pueden formar carburos no estequiométricos con distintas proporciones de carbono, y podría perder parte del carbono a las temperaturas de sinterización. Alrededor de los 900[°C], basta una pequeñísima presión parcial de oxígeno para que se oxidase a  $\text{CO}_2$ , lo cual produciría un aumento importante de la presión al interior de los poros [19]. Si bien la sinterización se realizó en atmósfera neutra, es probable que el oxígeno que había al interior de los poros antes de introducirlos en el horno sea suficiente para provocar esta reacción.

Para averiguar si hubo formación de  $\text{CO}_2$ , se realizó un análisis químico de carbono, nitrógeno y oxígeno a los polvos molidos, y a la probeta más densa obtenida para cada aleación; los resultados se muestran en la tabla 5.11.

**Tabla 5.11:** análisis químico del polvo molido y sinterizado, porcentajes en masa de C, N y O.

Aleación	Elemento	Polvo molido	Probeta sinterizada	Cambio durante sinterización
		%	%	%
Cu-Al	C	0,19	0,03	-0,16
	N	0,02	0,02	+0,00
	O	2,84	0,55	-2,29
Cu-Ti	C	0,64	0,66	+0,02
	N	0,02	0,01	-0,01
	O	0,36	1,41	+1,05
Cu-V	C	0,26	0,15	-0,11
	N	0,01	0,05	+0,04
	O	0,81	1,27	+0,46

En primer lugar, se observa que el contenido de nitrógeno es muy bajo, tanto antes como después de la sinterización, con lo cual se descarta la formación de nitruros u otros compuestos que compitan con la formación de carburos. Por otra parte, el contenido de carbono en las probetas disminuyó durante la sinterización de las aleaciones Cu-Al y Cu-V, lo cual apoya la hipótesis de formación de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, queda en duda por qué el gas dio lugar a hinchamiento en la aleación Cu-V y no así en la aleación Cu-Al.

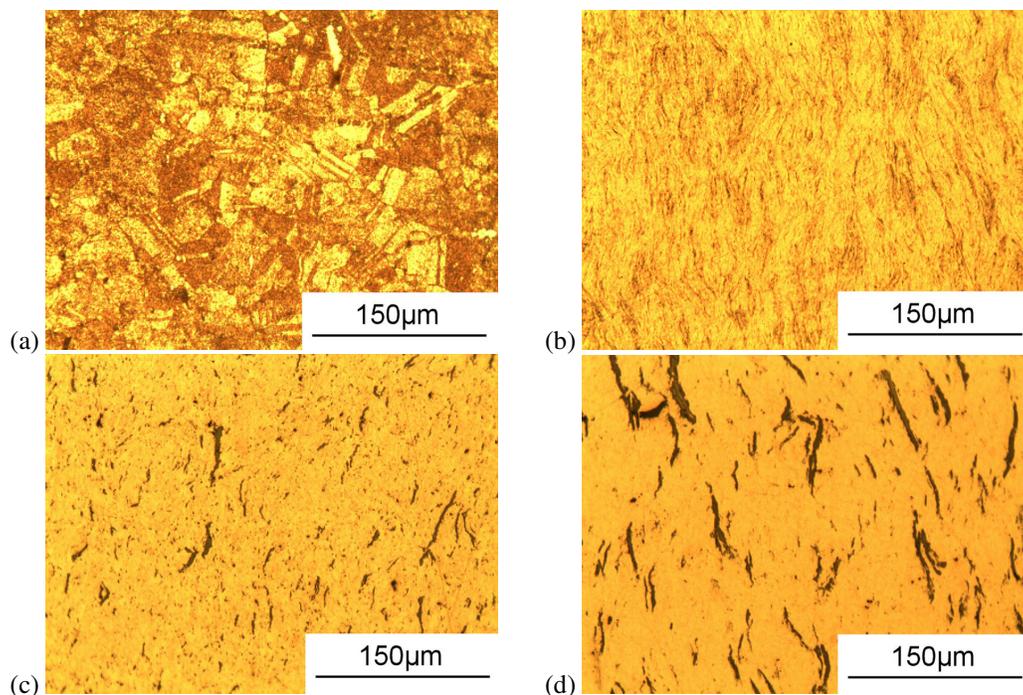
Se observa un contenido importante de oxígeno en el polvo de Cu-Al, puesto que fue molido en un medio abundante en oxígeno. El contenido de oxígeno se reduce drásticamente durante la sinterización, promovido por la atmósfera reductora que fue utilizada. En las aleaciones Cu-Ti y Cu-V en cambio, el contenido de oxígeno aumentó, lo cual refleja oxidación del cobre. Sin embargo, el aumento es pequeño, por lo cual se concluye que la atmósfera reductora fue efectiva para evitar la oxidación extensiva de las probetas.

En resumen, se atribuye la densificación negativa de las probetas de Cu-V y Cu-Ti, a la expansión de poros aplanados, causada por una elevación importante de la presión al interior de los poros durante la sinterización. La elevación de presión se debió a vaporización de líquido de molienda residual (tolueno), y a la formación de  $\text{CO}_2$  a partir de oxígeno presente en las porosidades y carbono perdido por carburos no estequiométricos. Esto explica la densificación negativa de la aleación Cu-V, y la baja densificación promedio de la aleación Cu-Ti. Es muy probable que con un proceso de secado más efectivo, se pueda reducir o eliminar el hinchamiento durante la sinterización, aunque sigue estando presente el fenómeno de formación de  $\text{CO}_2$ .

La aleación Cu-Al tuvo la mejor densificación de las tres aleaciones, puesto que no tiene carbono disponible para la formación de  $\text{CO}_2$ , y el metanol utilizado para su molienda pudo escapar más fácilmente desde los poros, dado su menor punto de ebullición. En cuanto a la microestructura (ver figura 5.8), se ve claramente que no hubo expansión de los poros en la aleación Cu-Al, ya que sus poros son mucho más pequeños que los de las otras dos aleaciones.

### 5.3.2 Microestructura

La figura 5.8 muestra micrografías de las probetas de mayor densidad obtenidas para cada material, tanto para las aleaciones como para el cobre puro.

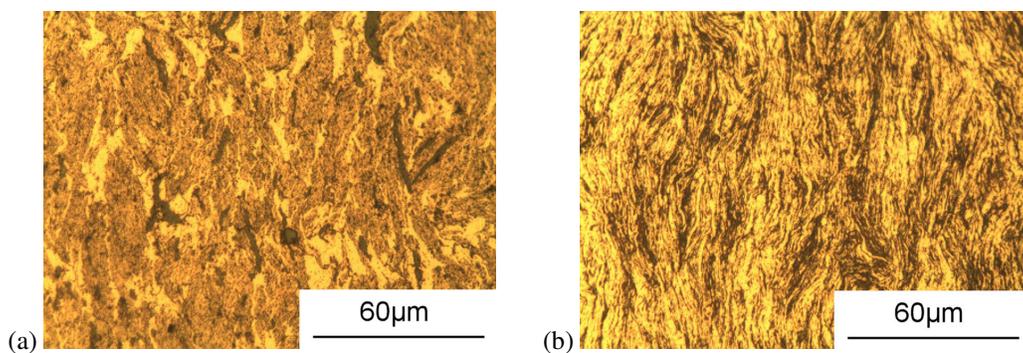


**Figura 5.8:** probetas más densas obtenidas para cada material, 250X: (a) cobre puro con ataque químico (probeta C4), (b) Cu-Al (probeta 13), (c) Cu-Ti (probeta 8), (d) Cu-V (probeta 22).

En el cobre puro (figura 5.8 (a)), se observa una porosidad residual mínima, con poros aislados de forma esférica, indicando que se alcanzó la etapa final de la sinterización. La densidad relativa de este material resultó ser de 87,2%. A pesar de ser inferior al valor teórico de 92%, la densificación fue suficiente para que la red de porosidad se cierre.

En la aleación Cu-V (figura 5.8 (d)), la porosidad residual es muy importante; los poros son alargados, reflejando la forma de hojuelas de los polvos molidos. Los poros tienen una longitud promedio alrededor de 100[ $\mu\text{m}$ ]. Dado el tamaño de los poros, y el bajo nivel de densidad alcanzado (64,8% en el mejor de los casos), se puede deducir que en este material aun existe una red interconectada de porosidad. Sin embargo, también ha de existir una cantidad importante de poros cerrados, los cuales dieron lugar al hinchamiento discutido anteriormente.

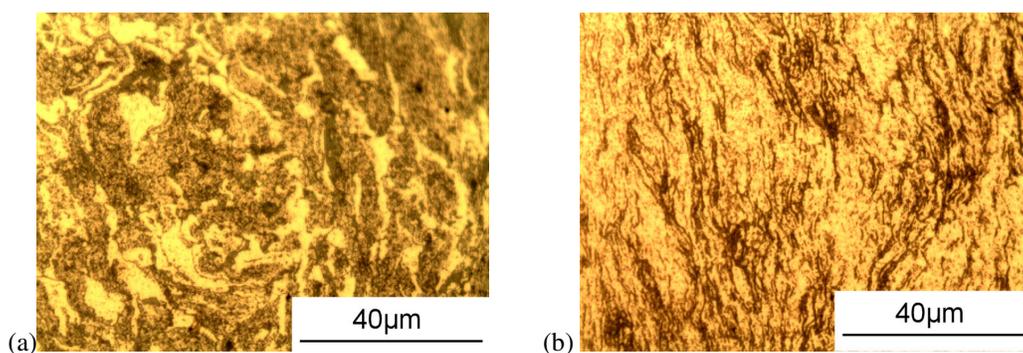
En las aleaciones Cu-Al y Cu-Ti (figuras 5.8 (b) y (c)), la densidad máxima alcanzada fue cercana al 76%. Se observan poros de forma alargada, pero de menor tamaño y más uniformemente distribuidos que en el Cu-V. No se puede deducir directamente de las micrografías si existe interconexión entre los poros, pero considerando la baja densidad, lo más probable es que aun existan poros conectados con el exterior.



**Figura 5.9:** micrografías a 625X con ataque químico de las probetas más densas:  
(a) probeta 8 (Cu-Ti), (b) probeta 13 (Cu-Al).

En las micrografías con ataque químico de la figura 5.9 se destacan más notoriamente los poros en las aleaciones Cu-Ti y Cu-Al. Es claro que existe una cierta cantidad de poros totalmente cerrados en la aleación Cu-Ti, la expansión de los cuales dio lugar a hinchamiento en algunas de las probetas. En la aleación Cu-Al en cambio, no se observan poros hinchados, sino una distribución uniforme de poros muy pequeños, lo cual explica su mayor densidad en todas las condiciones de compactación y sinterización.

La alta deformación que sufren las partículas durante la molienda, hacen imposible distinguir los bordes de grano en las micrografías, incluso con ataque químico. Por esta razón no pudo realizarse medición del tamaño de grano promedio en ninguna aleación. Sin embargo, aún en las probetas sometidas a los niveles más altos de tiempo y temperatura, se observa una estructura muy fina (figura 5.10). La longitud más larga que puede medirse en las micrografías es de 10[µm], lo cual permite deducir que el tamaño de grano es por lo menos inferior a ese valor. En consecuencia, la microestructura no se engrosó en forma significativa durante la sinterización, para ninguna aleación ni condición de fabricación, lo cual se atribuye al tamaño de grano nanométrico que resulta de la molienda reactiva, y a la presunta presencia de dispersoides cerámicos, los cuales dificultan el avance de los bordes de grano.



**Figura 5.10:** micrografías en 1000X, con ataque químico, probetas sinterizadas a 950[°C] durante 4[h]: (a) probeta 16 (Cu-Al), (b) probeta 4 (Cu-Ti).

Por los bajos niveles de densidad alcanzados, y la microestructura observada, se deduce que las tres aleaciones sólo alcanzaron el nivel intermedio de sinterización. La presencia de porosidades interconectadas hace a estos materiales inapropiados para extrusión, puesto que durante el calentamiento el aire provocaría oxidación en los poros conectados con el exterior, degradando el material final. La única forma de extruir exitosamente estos materiales sería bajo una atmósfera neutra, con el consiguiente costo y gasto de tiempo.

## 5.4 Efecto de la presión de compactación

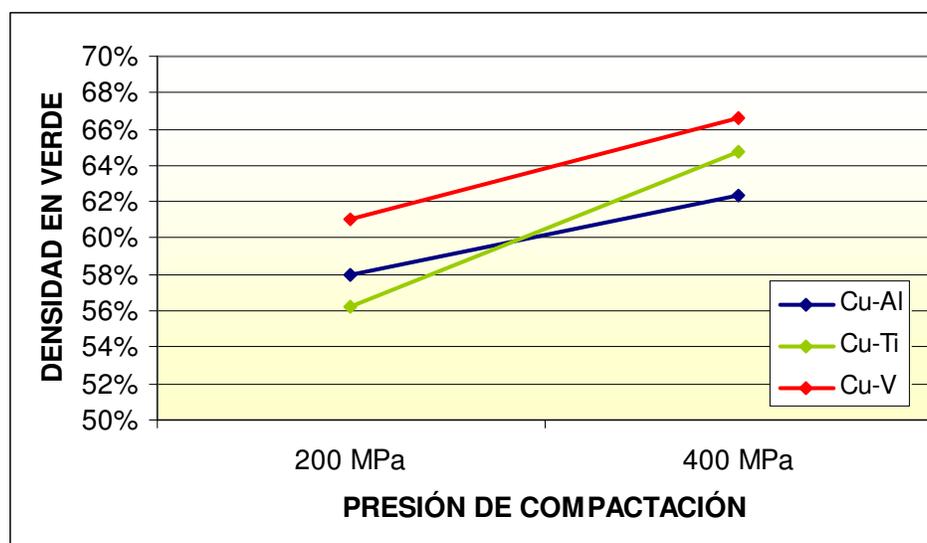
### 5.4.1 Densidad en verde

La tabla 5.12 muestra la microdureza de los polvos molidos de cada aleación, antes de la compactación. Se observa que los polvos con mayor dureza alcanzaron una mayor densidad en verde, lo cual es contrario a lo esperado. La teoría indica que los polvos más duros alcanzan menor densidad en verde cuando tienen forma equiaxiada, lo cual no es cierto en este caso, ya que todos los polvos tienen forma de hojuelas.

**Tabla 5.12:** densificación promedio en función de la presión de compactación.

Aleación	Microdureza	Densidad en verde (200MPa)	Densidad en verde (400MPa)	Endurecimiento
	HV 100g	[%]	[%]	[%]
Cu-Al	13	57,9	62,3	4,4
Cu-Ti	27	56,2	64,8	8,6
Cu-V	48	61,0	66,6	5,6

La figura 5.11 muestra en forma gráfica las densidades alcanzadas para cada presión de compactación. Estas curvas representan el endurecimiento por deformación que se produce en cada aleación durante la compactación, donde una mayor pendiente indica mayor endurecimiento. Se encontró que la aleación Cu-Ti se endurece en mayor proporción a las otras dos aleaciones, en el rango entre 200[MPa] y 400[MPa].



**Figura 5.11:** endurecimiento por deformación durante la compactación.

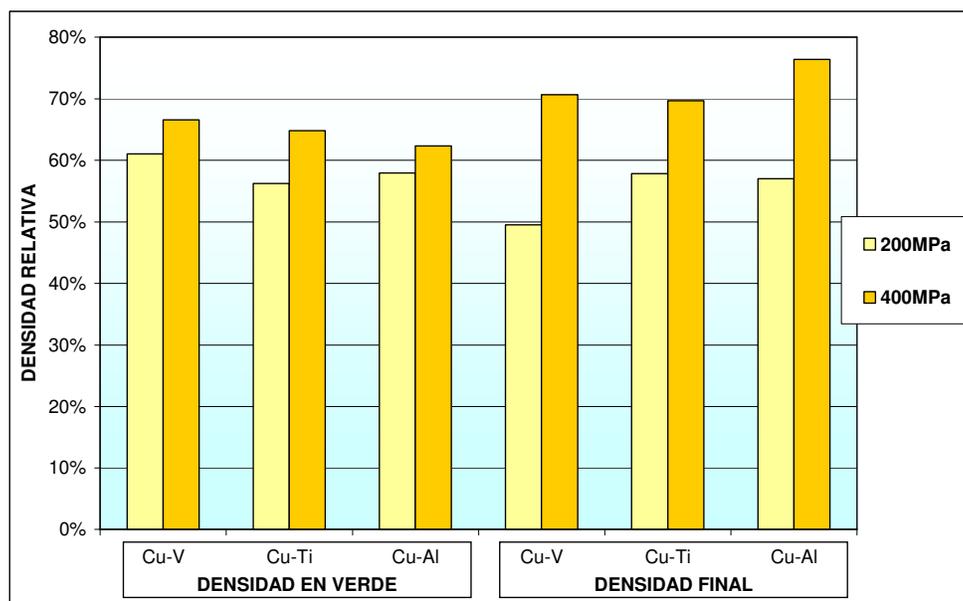
Puesto que las mediciones de microdureza y endurecimiento por deformación no permiten explicar las densidades en verde observadas, se concluye que la densidad en verde depende principalmente de la forma de las partículas, y no de sus propiedades mecánicas. Se observó consistentemente que las partículas más grandes alcanzan mayor densidad en verde, en todos los experimentos. Esto concuerda con el efecto del tamaño sobre la densidad en partículas equiaxiadas [14], y se observó que la teoría también es válida para partículas con forma de hojuela como las que se obtuvieron de la molienda en el presente trabajo.

#### 5.4.2 Densidad final

La tabla 5.13 muestra los valores promedio de densificación para cada aleación, en función de la presión de compactación. La figura 5.12 presenta la densidad en verde y final de cada aleación, en forma gráfica.

**Tabla 5.13:** densificación promedio en función de la presión de compactación.

Presión de compactación [MPa]	Aleación	Densidad en verde [%]	Densificación [%]	Densidad final [%]
200	Cu-Ti	56,2	0,8	57,0
	Cu-Al	57,9	11,7	69,7
	Cu-V	61,0	-11,5	49,5
400	Cu-Ti	64,8	5,8	70,6
	Cu-Al	62,3	14,0	76,4
	Cu-V	66,6	-8,7	57,8



**Figura 5.12:** densidades en verde y final promedio de cada aleación, en función de la presión de compactación.

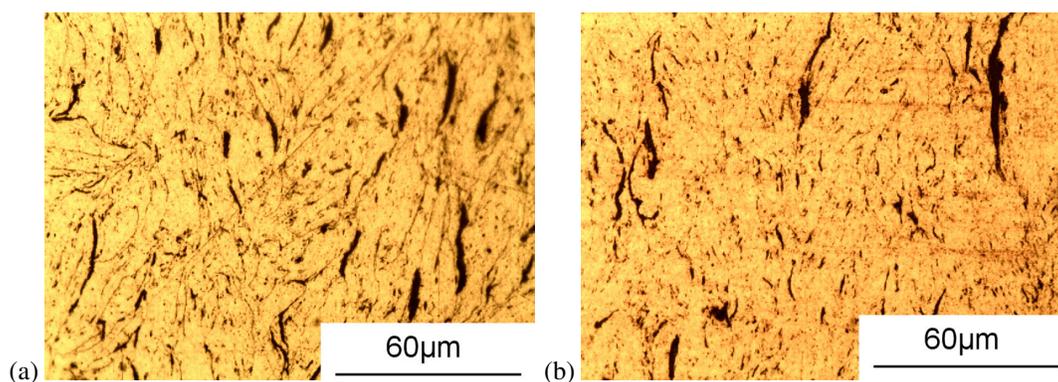
En las tres aleaciones se observa que, al aumentar la presión de compactación, se logra una mayor densidad en verde, lo cual es predicho por la teoría de compactación. Esto se debe a que la mayor presión impone una mayor deformación plástica a las partículas, lo que permite reducir el tamaño de los poros en el compacto en verde.

Por otro lado, el nivel superior de presión de compactación dio lugar a densidades finales mayores para las tres aleaciones. Esto está directamente ligado con la mayor densidad en verde, ya que los sitios de formación de cuellos son más numerosos, y la sinterización es más rápida, especialmente en la etapa inicial.

También se comprobó experimentalmente que los compactos con mayor densidad en verde logran una menor densificación. Esto está de acuerdo con la teoría, ya que un material con mayor densidad en verde tiene menos porosidad, por lo cual el aumento de densidad es menor durante la sinterización ya que hay menos espacio que rellenar. La aleación Cu-V mostró un comportamiento anómalo, y redujo su densidad durante la sinterización, pero aun así sigue las tendencias descritas.

### 5.4.3 Microestructura

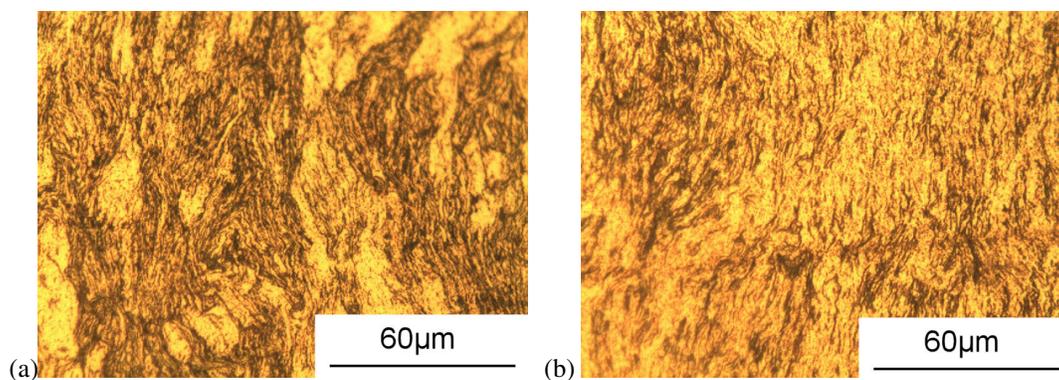
La figura 5.13 muestra micrográficas de la aleación Cu-Ti, sinterizada en las condiciones inferiores (850[°C] por 1[h]), para las dos presiones de compactación estudiadas.



**Figura 5.13:** micrográficas en 625X, aleación Cu-Ti sinterizada a 850[°C] durante 1[h]:  
(a) compactada a 200[MPa] (probeta 1), (b) compactada a 400[MPa] (probeta 5).

En el nivel inferior de presión (figura 5.13 (a)), se obtuvo una densidad del 55,0%. Se observa una porosidad importante, principalmente de forma alargada, orientada perpendicular al eje de compresión. En el nivel superior de presión (figura 5.13 (b)) se obtuvo una densidad del 66,7%. En comparación se observa menor porosidad, presencia de poros redondeados y de tamaño promedio más pequeño, y menor proporción de poros alargados. A pesar de que la densificación se hace más lenta para mayor densidad en verde, la densidad final es superior para el polvo compactado a mayor presión.

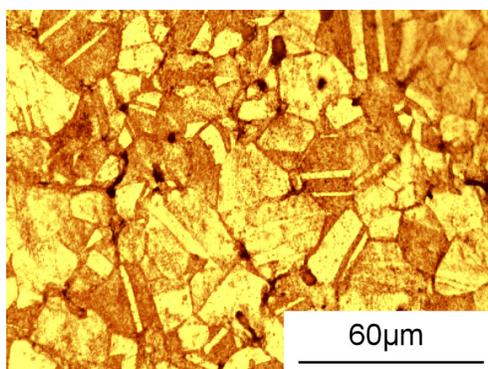
Para las condiciones superiores de sinterización, se observa otro efecto adicional; las micrográficas de la figura 5.14 muestran la aleación Cu-Al, sinterizada en las condiciones superiores (950[°C] por 4[h]), y con ataque químico.



**Figura 5.14:** aleación Cu-Al sinterizada a 950[°C] durante 4[h], con ataque químico, 625X:  
 (a) compactada a 200[MPa] (probeta 12), (b) compactada a 400[MPa] (probeta 16).

En este caso, la densidad creció desde 71,7% hasta 76,0% al aumentar la presión. Dadas las condiciones de sinterización más intensas, se observa además un engrosamiento de la microestructura en la probeta compactada a mayor presión. Si bien no es posible distinguir con claridad los bordes de grano, se puede deducir que hubo mayor crecimiento del tamaño de grano en la segunda probeta. Esto se debe a que la mayor presión generó una mayor deformación del polvo, elevando su densidad de dislocaciones. Al someter los materiales a temperatura, es más fácil que recrystalice el material sometido a la mayor presión, permitiendo el crecimiento del tamaño de grano.

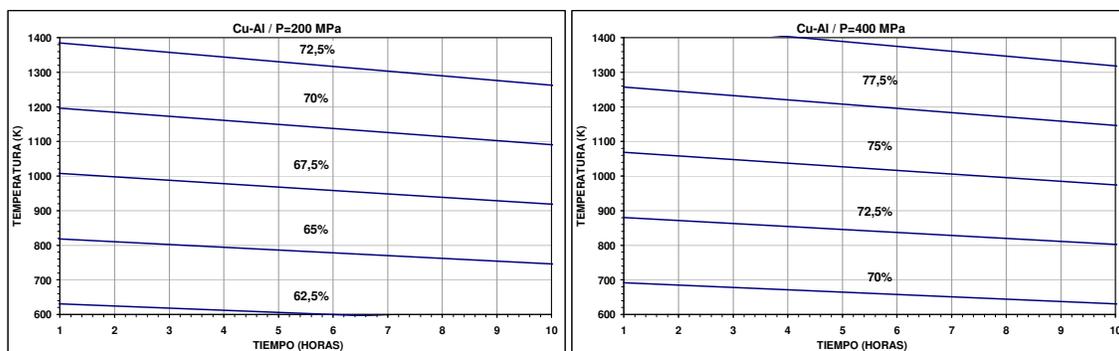
A pesar de lo anterior, la presencia de porosidad y los dispersoides cerámicos impidieron un crecimiento de grano de la magnitud observada en el cobre puro, que se ilustra en la figura 5.15 para comparación.



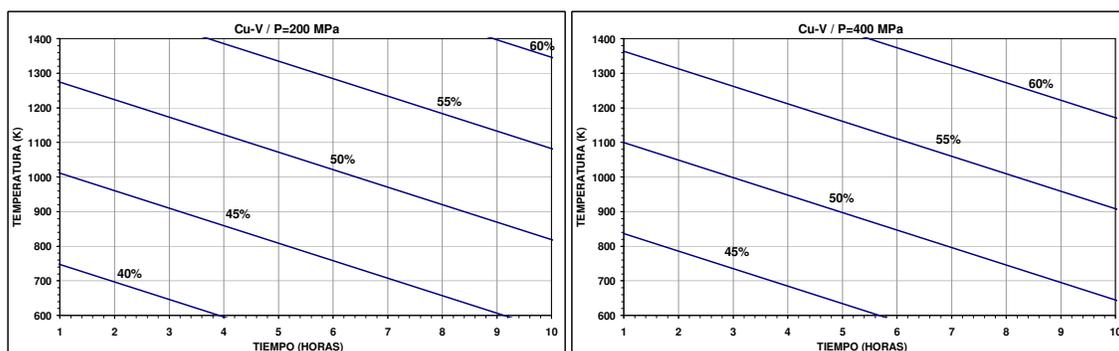
**Figura 5.15:** cobre puro, sinterizado a 900[°C] durante 4[h], con ataque químico, 625X.

#### 5.4.4 Correlación

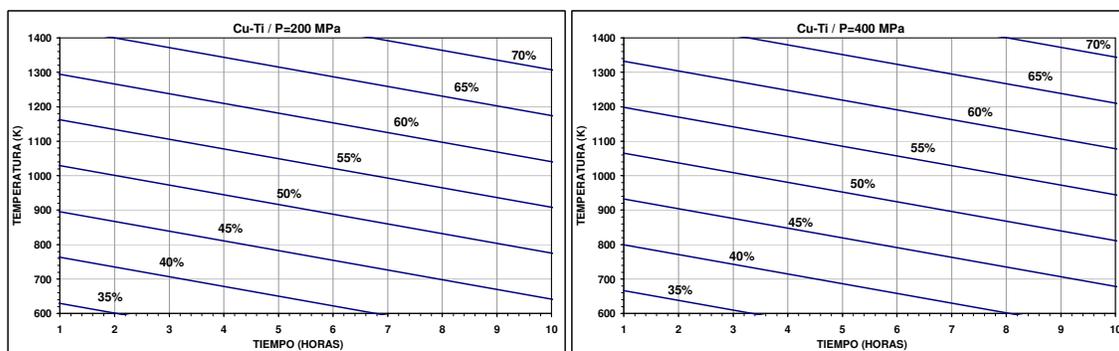
La figuras 5.16, 5.17 y 5.18 muestran las curvas de nivel de densidad obtenidas de las correlaciones lineales calculadas anteriormente. Se muestran dos gráficos para cada aleación, uno para cada nivel de presión de compactación, cada uno de los cuales indica la densidad que se obtiene en función de la temperatura y tiempo de sinterización.



**Figura 5.16:** efecto de la presión de compactación sobre la densidad final, en función de la temperatura y tiempo de sinterización, para la aleación Cu-Al.



**Figura 5.17:** efecto de la presión de compactación sobre la densidad final, en función de la temperatura y tiempo de sinterización, para la aleación Cu-V.



**Figura 5.18:** efecto de la presión de compactación sobre la densidad final, en función de la temperatura y tiempo de sinterización, para la aleación Cu-Ti.

Se observa que las curvas de densidad se trasladan al aumentar la presión, permitiendo alcanzar mayor densidad para cada combinación de temperatura y tiempo. La magnitud de este desplazamiento es constante para cada aleación, dada la linealidad del modelo. Vale decir, para las mismas condiciones de sinterización, aumentar la presión de compactación aumenta la densidad final en una cantidad fija, cuyo valor numérico se indica en la tabla 5.14.

**Tabla 5.14:** aumento de densidad al aumentar la presión de compactación (valores promedio).

Aleación	Nivel inferior	Nivel superior	Aumento de densidad	
	presión	presión	[%]	[%/MPa]
	[MPa]	[MPa]		
Cu-Al	200	400	6,7	0,068
Cu-V	200	400	8,3	0,033
Cu-Ti	200	400	13,6	0,041

Si se deja de lado la aleación Cu-V por su comportamiento extraño, el aumento de densidad fue más notorio en la aleación Cu-Ti comparada con Cu-Al, lo cual significa que la presión tuvo mayor influencia en el material con el mayor tamaño de partícula. Esto es esperable, puesto que la compactación logra mayor densidad en verde para partículas más grandes, como ya se ha discutido. A mayor densidad en verde se logra mayor densidad final, luego la presión de compactación da lugar a un mayor aumento de la densidad para materiales con partículas más grandes. [14]

## 5.5 Efecto de la temperatura de sinterización

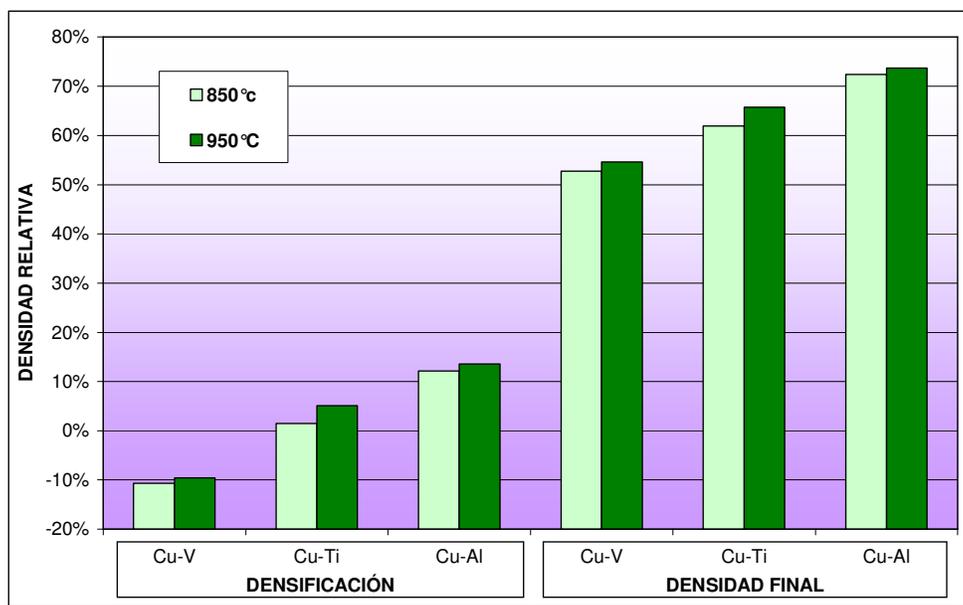
### 5.5.1 Densidad

La tabla 5.15 muestra valores promedio de densificación para cada aleación, en función de la temperatura de sinterización; la figura 5.19 muestra los datos gráficamente.

**Tabla 5.15:** densificación en función de la temperatura de sinterización.

Temperatura de Sinterización	Aleación	Densidad en verde	Densificación	Densidad final
[°C]		[%]	[%]	[%]
850	Cu-V	63,4	-10,7	52,7
	Cu-Ti	60,4	1,5	61,9
	Cu-Al	60,2	12,2	72,4
950	Cu-V	64,2	-9,6	54,6
	Cu-Ti	60,6	5,1	65,7
	Cu-Al	60,1	13,6	73,7

Se observa que a mayor temperatura de sinterización, se obtiene una mayor densificación, y una mayor densidad final, para las tres aleaciones. A pesar de que hubo densificación negativa en la aleación Cu-V, ésta sigue la tendencia de las otras dos.



**Figura 5.19:** densificación y densidad final de cada aleación, en función de la temperatura de sinterización.

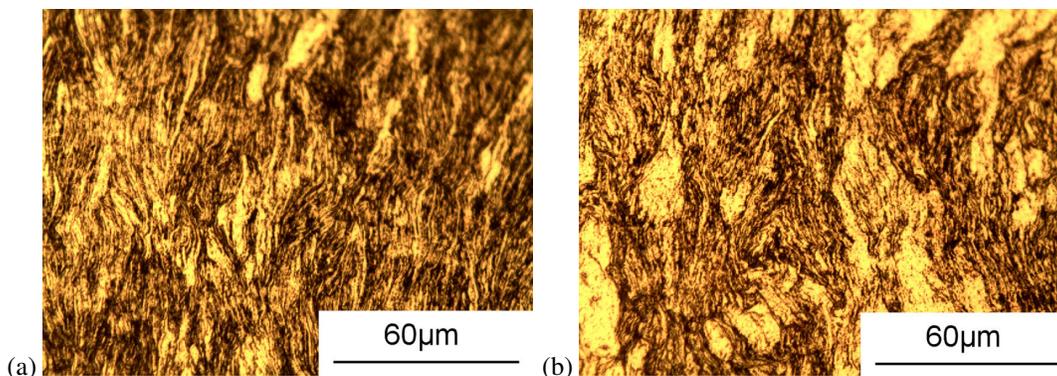
La explicación de este comportamiento se encuentra en la difusión, el principal mecanismo de transporte de masa en el cobre. De acuerdo con la teoría atómica de difusión, el coeficiente de difusión de un material varía con la temperatura de la siguiente forma: [16]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5.16)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $D_0$  y  $Q$  dependen del material. Esta relación implica que el flujo de masa debido a difusión depende de la temperatura en forma exponencial. Por ello, un aumento en la temperatura de sinterización produce un aumento importante en el transporte de masa. Como el aumento de densidad, por crecimiento de cuellos y reducción del tamaño de poros, depende del transporte de masa, entonces la elevación de temperatura aumenta la densificación y la densidad final alcanzada.

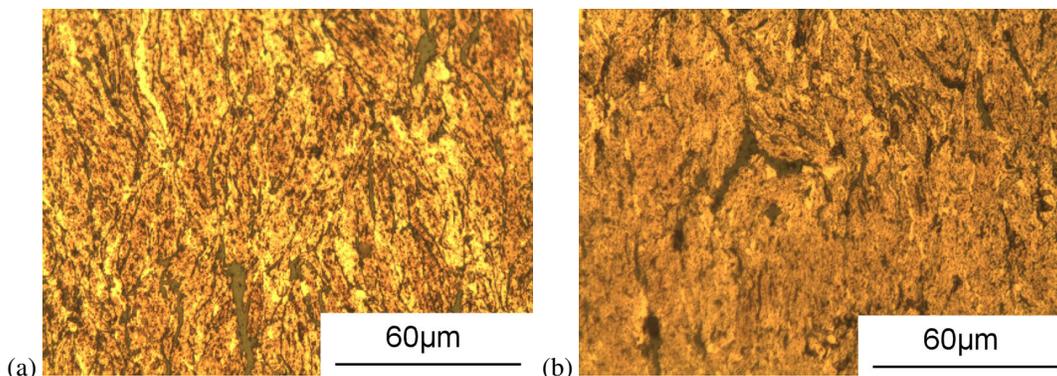
### 5.5.2 Microestructura

Las micrografías de la figura 5.20, muestran la aleación Cu-Al para los dos niveles de temperatura estudiados, con iguales condiciones de compactación e igual tiempo de sinterización.

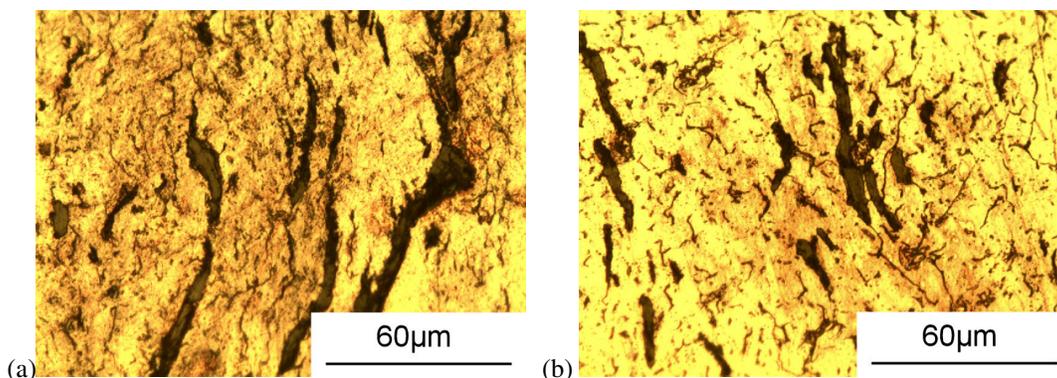


**Figura 5.20:** aleación Cu-Al compactada a 200[MPa] y sinterizada durante 4[h], 625X con ataque químico: (a) sinterizada a 850[°C] (probeta 10), (b) sinterizada a 950[MPa] (probeta 12).

Se observa que a mayor temperatura, se obtiene una microestructura más gruesa, probablemente con mayor crecimiento del tamaño de grano. La densidad alcanzada por la primera probeta es de 68,5%, y la segunda 71,7%, mostrando una diferencia en la porosidad residual. Es decir, la temperatura aumenta la densificación y la densidad final, pero promueve el crecimiento del tamaño de grano. El engrosamiento de la microestructura también es evidente en la aleación Cu-Ti (figura 5.21) y en la aleación Cu-V (figura 5.22).



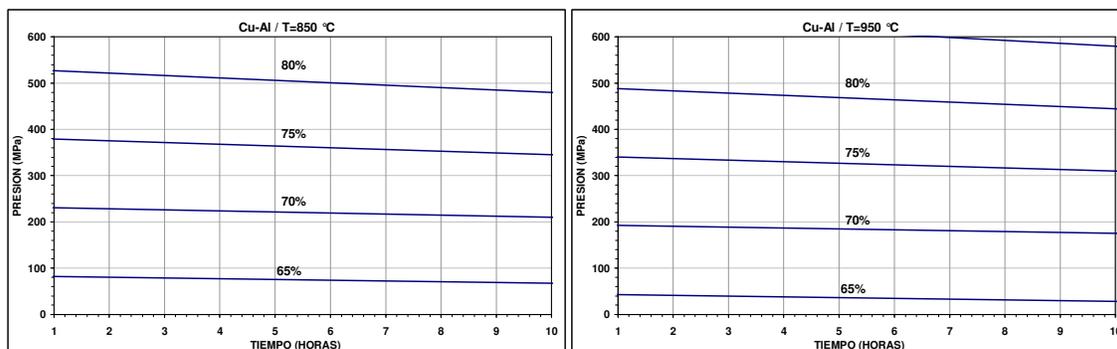
**Figura 5.21:** aleación Cu-Ti compactada a 400[MPa] y sinterizada durante 1[h], 625X con ataque químico: (a) sinterizada a 850[°C] (probeta 5), (b) sinterizada a 950[MPa] (probeta 7).



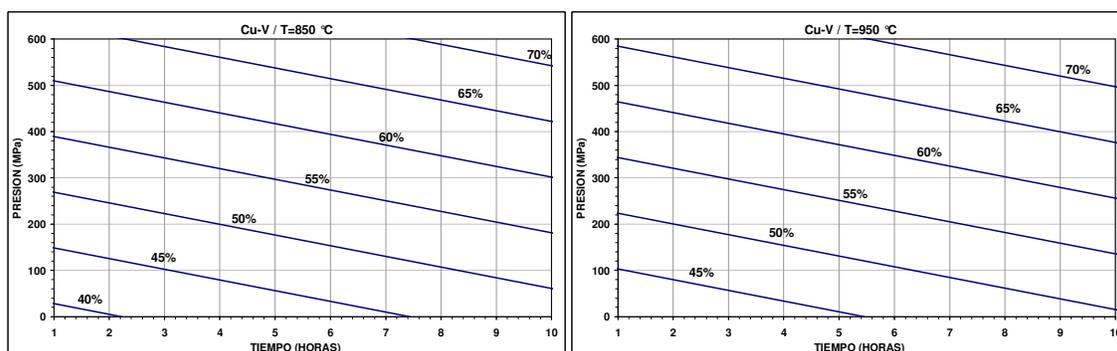
**Figura 5.22:** aleación Cu-V compactada a 200[MPa] y sinterizada durante 4[h], 625X con ataque químico: (a) sinterizada a 850[°C] (probeta 18), (b) sinterizada a 950[MPa] (probeta 20).

### 5.5.3 Correlación

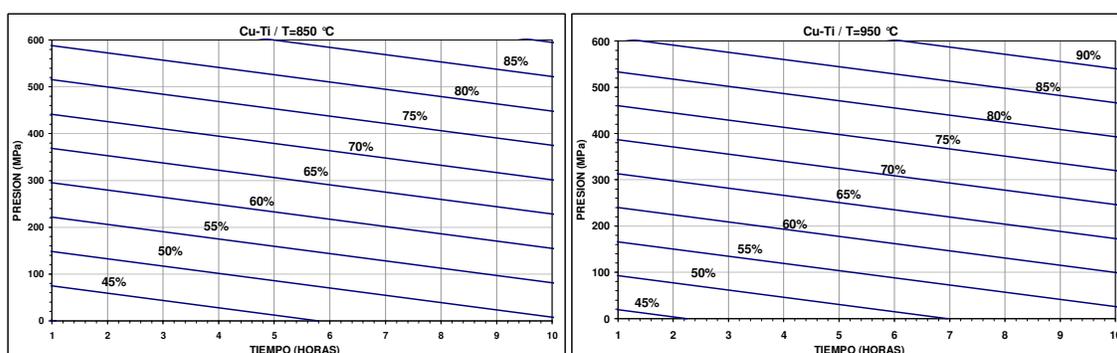
Las figuras 5.23, 5.24 y 5.25 muestran las curvas de nivel de densidad obtenidas de las correlaciones lineales calculadas anteriormente. Se muestran dos gráficos para cada aleación, uno para cada nivel de temperatura, cada uno de los cuales indica la densidad que se obtiene en función de la presión de compactación y el tiempo de sinterización.



**Figura 5.23:** efecto de la temperatura de sinterización sobre la densidad final, en función de la presión de compactación y el tiempo de sinterización, para la aleación Cu-Al.



**Figura 5.24:** efecto de la temperatura de sinterización sobre la densidad final, en función de la presión de compactación y el tiempo de sinterización, para la aleación Cu-V.



**Figura 5.25:** efecto de la temperatura de sinterización sobre la densidad final, en función de la presión de compactación y el tiempo de sinterización, para la aleación Cu-Ti.

Se observa que las curvas de densidad se trasladan al aumentar la temperatura, permitiendo alcanzar mayor densidad para cada combinación de presión y tiempo. La magnitud de este desplazamiento es constante para cada aleación, dada la linealidad del modelo. Para las mismas condiciones de presión y tiempo, aumentar la temperatura provoca un aumento fijo en la densidad final, cuyo valor numérico se indica en la tabla 5.16.

**Tabla 5.16:** aumento de densidad al aumentar la temperatura de sinterización (valores promedio).

Aleación	Nivel inferior	Nivel superior	Aumento de densidad	
	de temperatura	de temperatura	[%]	[%/°C]
	[°C]	[°C]		
Cu-Al	850	950	1,3	0,013
Cu-V	850	950	1,9	0,019
Cu-Ti	850	950	3,8	0,038

Dejando de lado la aleación Cu-V por su comportamiento extraño, el aumento de densidad fue más notorio en la aleación Cu-Ti comparada con Cu-Al, es decir la temperatura tuvo mayor influencia en el material con el tamaño de partícula más grande. Esto es coherente, puesto que el material con mayor tamaño de partícula alcanza mayor densidad en verde, donde hay mayor cantidad de puntos de formación de cuellos para igual presión de compactación.

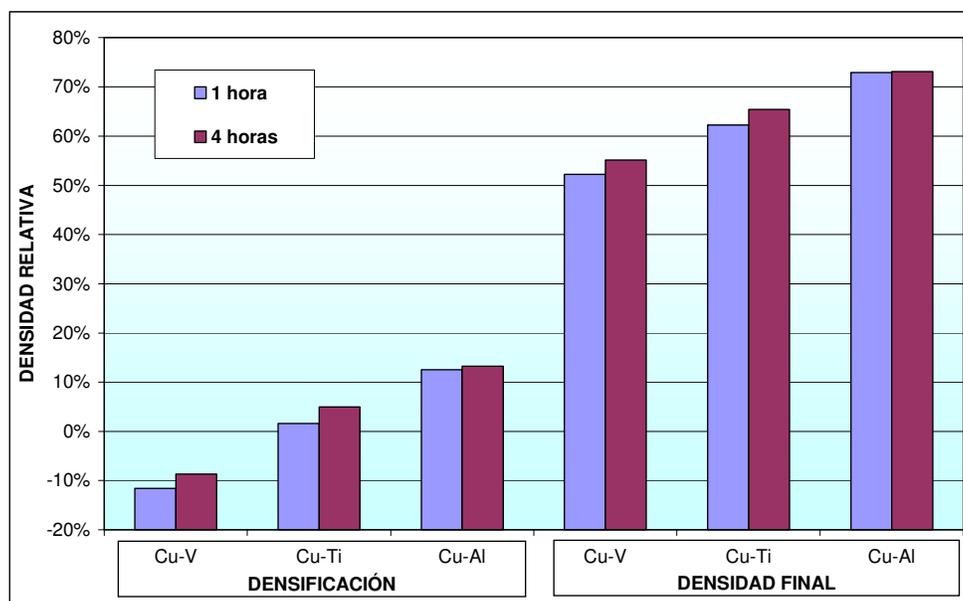
## 5.6 Efecto del tiempo de sinterización

### 5.6.1 Densidad

La tabla 5.17 muestra valores promedio de densificación para cada aleación, en función del tiempo de sinterización. Los datos se presentan gráficamente en la figura 5.26.

**Tabla 5.17:** densificación en función del tiempo de sinterización.

Tiempo de Sinterización	Aleación	Densidad en verde	Densificación	Densidad final
[h]		[%]	[%]	[%]
1	Cu-V	63,8	-11,6	52,2
	Cu-Ti	60,6	1,6	62,2
	Cu-Al	60,4	12,5	72,9
4	Cu-V	63,8	-8,7	55,1
	Cu-Ti	60,4	5,0	65,4
	Cu-Al	59,9	13,2	73,1


**Figura 5.26:** densificación y densidad final de cada aleación, en función del tiempo de sinterización.

Se observa que a mayor tiempo de sinterización, se obtiene una mayor densificación, y una densidad final mayor, para las tres aleaciones. A pesar de la densificación anómala del Cu-V, esta aleación sigue la tendencia de las otras dos.

El tiempo resultó ser un parámetro de poca influencia en la densidad final de las aleaciones, lo cual se debe al mecanismo de difusión. La ecuación 5.6 es una solución de la segunda ley de Fick, para el caso de la difusión de un soluto inicialmente concentrado en un punto en un sólido unidimensional: [16]

$$c = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (5.17)$$

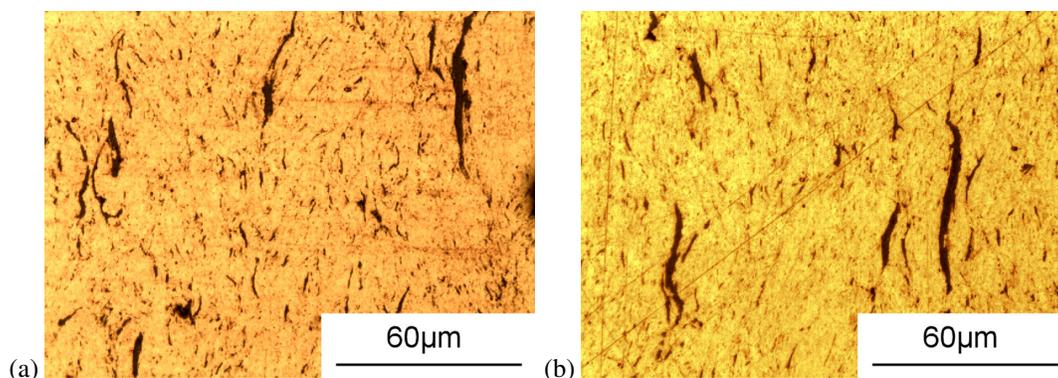
Esta ecuación entrega la concentración de soluto en función de la distancia desde el punto inicial, y del tiempo. Si se analiza esta ecuación para encontrar el valor de  $x$  hasta el cual se encuentra la mayor parte (99.9%) del soluto, se obtiene que:

$$x \approx 4\sqrt{Dt} \quad (5.18)$$

Este valor representa la distancia máxima que recorrieron los átomos mediante difusión, durante el tiempo  $t$ . [16] Aplicado al caso de la autodifusión del cobre, la densificación depende directamente de esta distancia, ya que la reducción de la porosidad se logra a través del transporte de masa. Es decir, la densificación depende de la raíz cuadrada del tiempo, lo cual explica el bajo efecto de aumentar el tiempo sobre la densidad final de las aleaciones estudiadas.

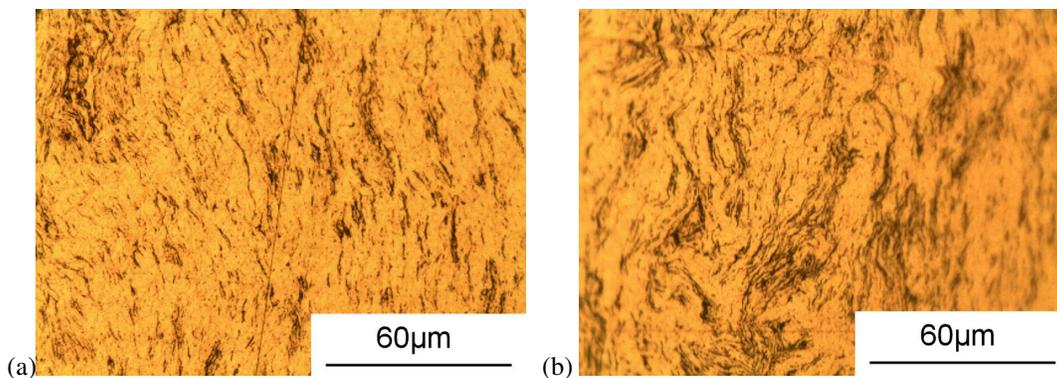
### 5.6.2 Microestructura

Las micrográficas de la figura 5.27, muestran la aleación Cu-Ti, en los dos niveles de tiempo estudiados, para las mismas condiciones de compactación y temperatura.

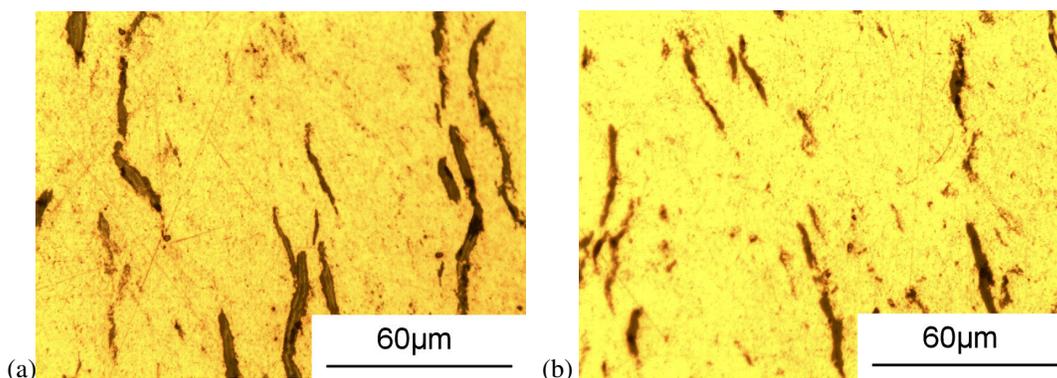


**Figura 5.27:** aleación Cu-Ti compactada a 200[MPa] y sinterizada a 950[°C], 625X: (a) sinterizada durante 1[h] (probeta 5), (b) sinterizada durante 4[h] (probeta 6).

No se observan cambios en la porosidad al aumentar el tiempo de sinterización. La forma y tamaño de los poros es prácticamente igual, y las densidades alcanzadas son similares. La situación es análoga para la aleación Cu-Al (figura 5.28) y la aleación Cu-V (figura 5.29). En todas las aleaciones, las diferencias en microestructura son muy pequeñas al aumentar el tiempo de sinterización.



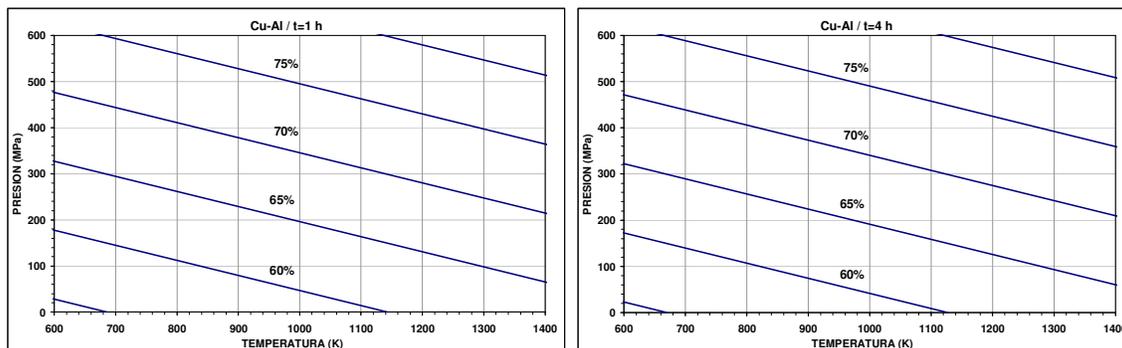
**Figura 5.28:** aleación Cu-Al compactada a 400[MPa] y sinterizada a 950[°C], 625X: (a) sinterizada durante 1[h] (probeta 15), (b) sinterizada durante 4[h] (probeta 16).



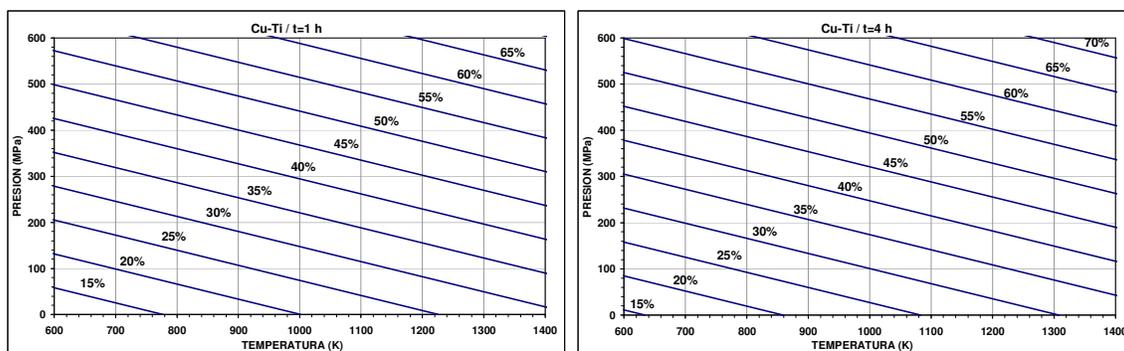
**Figura 5.29:** aleación Cu-V compactada a 400[MPa] y sinterizada a 950[°C], 625X: (a) sinterizada durante 1[h] (probeta 23), (b) sinterizada durante 4[h] (probeta 24).

### 5.6.3 Correlación

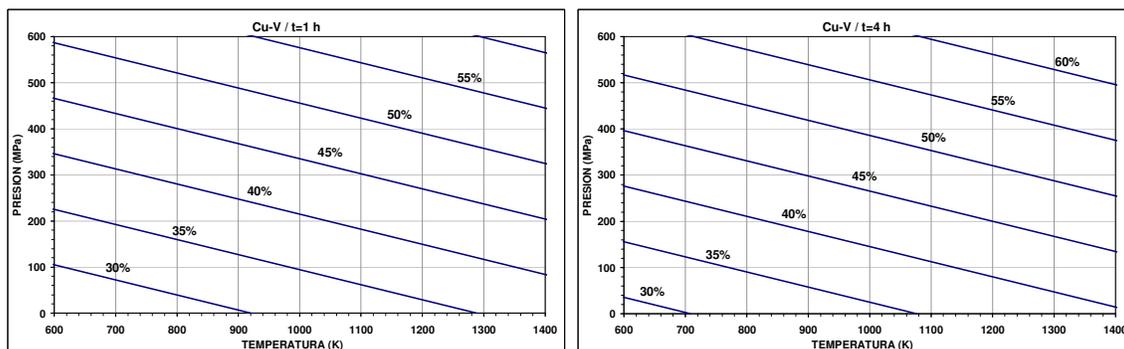
Las figuras 5.30, 5.31 y 5.32 muestran las curvas de nivel de densidad obtenidas de las correlaciones lineales calculadas anteriormente. Se muestran dos gráficos para cada aleación, uno para cada nivel de tiempo de sinterización, cada uno de los cuales indica la densidad que se obtiene en función de la presión de compactación y la temperatura de sinterización.



**Figura 5.30:** efecto del tiempo de sinterización sobre la densidad final, en función de la presión de compactación y la temperatura de sinterización, para la aleación Cu-Al.



**Figura 5.31:** efecto del tiempo de sinterización sobre la densidad final, en función de la presión de compactación y la temperatura de sinterización, para la aleación Cu-Ti.



**Figura 5.32:** efecto del tiempo de sinterización sobre la densidad final, en función de la presión de compactación y la temperatura de sinterización, para la aleación Cu-V.

Se observa que las curvas de densidad se trasladan al aumentar el tiempo, permitiendo alcanzar mayor densidad para cada combinación de presión y temperatura. La magnitud de este desplazamiento es constante para cada aleación, dada la linealidad del modelo. Vale decir, para la misma presión y temperatura, aumentar el tiempo de sinterización aumenta la densidad final en una cantidad fija, cuyo valor numérico se indica en la tabla 5.18.

**Tabla 5.18:** aumento de densidad al aumentar el tiempo de sinterización (valores promedio).

Aleación	Nivel inferior tiempo		Nivel superior tiempo		Aumento de densidad	
	[h]	[h]	[h]	[h]	[%]	[%/h]
Cu-Al	1	4			0,2	0,050
Cu-V	1	4			2,9	0,725
Cu-Ti	1	4			3,2	0,800

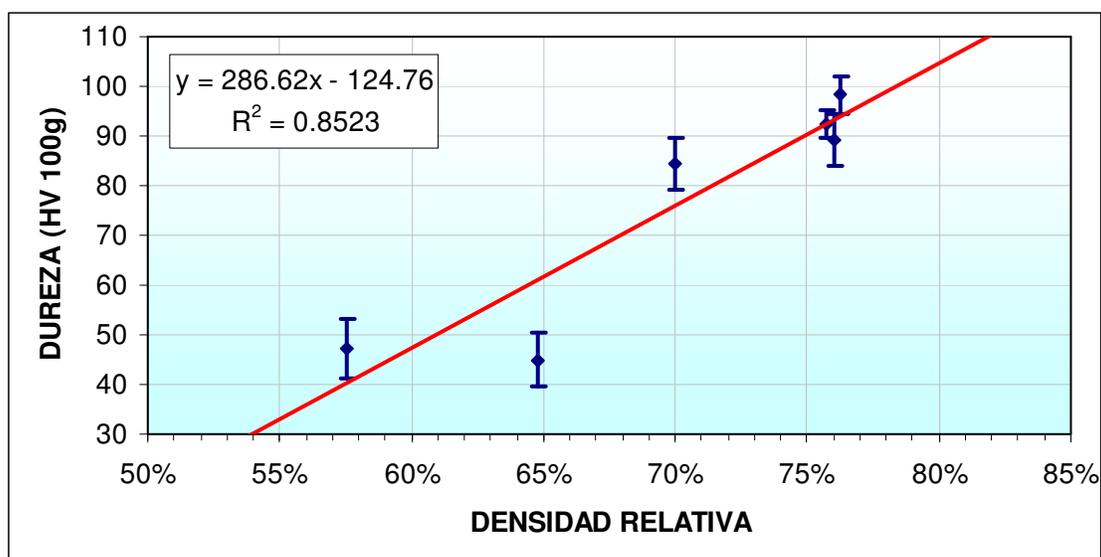
Al aumentar el tiempo de sinterización, se obtienen densidades mayores, pero la influencia del tiempo es notoriamente menor que la de los otros dos parámetros.

## 5.7 Microdureza

Se midió la microdureza de las dos probetas más densas obtenidas para cada aleación, datos que se muestran en la tabla 5.19. Se usó el método de Vickers, con indentador de diamante y una carga de 100g. Los valores representan el promedio de 10 mediciones para cada probeta.

**Tabla 5.19:** microdureza Vickers (100g) de las probetas sinterizadas más densas.

Aleación	Presión [MPa]	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Densidad [%]	Microdureza HV 100g
Cu-Al	400	850	4	70,0	98
	400	950	4	75,7	89
Cu-Ti	400	850	4	76,3	84
	400	950	4	76,0	92
Cu-V	400	850	4	64,8	45
	400	950	4	57,6	47



**Figura 5.33:** microdureza en función de la densidad para las 6 probetas más densas obtenidas. Las barras de error indican la desviación estándar de las diez mediciones realizadas para cada probeta.

Como se observa en la figura 5.33, la dureza obtenida es proporcional a la densidad con un coeficiente de correlación 0,85. Esta relación puede explicarse por la reducción del límite de fluencia que causa la presencia de poros en la zona deformada por el indentador. El tamaño de la diagonal de las indentaciones con las cuales se calcula la microdureza fue de 51[ $\mu\text{m}$ ] en promedio, lo cual hizo inevitable que el indentador aplastara un gran volumen de porosidad, en todas las probetas. Por esto, las probetas menos densas permitieron una mayor penetración del indentador al aplastar un volumen mayor de porosidad, y presentaron menor dureza.

En presencia de estos niveles de porosidad, no es posible distinguir el efecto del elemento aleante sobre la dureza, dado que el efecto de ablandamiento por presencia de poros es muy importante, y encubre la influencia de cualquier otro efecto.

## Capítulo 6: Conclusiones

### Correlaciones empíricas

El efecto de la presión de compactación, temperatura de sinterización y tiempo de sinterización sobre la densidad, en las aleaciones estudiadas se describe, y puede predecirse, mediante las siguientes correlaciones lineales:

$$\rho_{Cu-Al} = 0,730 + 0,033 \cdot \left( \frac{P[MPa] - 300}{100} \right) + 0,007 \cdot \left( \frac{T[°C] - 900}{50} \right) + 0,001 \cdot \left( \frac{t[h] - 2,5}{1,5} \right) \quad (6.1)$$

$$\rho_{Cu-Ti} = 0,638 + 0,068 \cdot \left( \frac{P[MPa] - 300}{100} \right) + 0,019 \cdot \left( \frac{T[°C] - 900}{50} \right) + 0,016 \cdot \left( \frac{t[h] - 2,5}{1,5} \right) \quad (6.2)$$

$$\rho_{Cu-V} = 0,537 + 0,042 \cdot \left( \frac{P[MPa] - 300}{100} \right) + 0,009 \cdot \left( \frac{T[°C] - 900}{50} \right) + 0,014 \cdot \left( \frac{t[h] - 2,5}{1,5} \right) \quad (6.3)$$

También se calcularon las siguientes ecuaciones fenomenológicas que consideran la forma en la cual cada parámetro influye sobre la densidad:

$$\rho_{Cu-Al} = 0,395 + 0,004 \cdot P^{0,635} + 0,075 \cdot \exp(T') + 0,002 \cdot \sqrt{t} \quad (6.4)$$

$$\rho_{Cu-Ti} = -0,235 + 0,009 \cdot P^{0,635} + 0,215 \cdot \exp(T') + 0,032 \cdot \sqrt{t} \quad (6.5)$$

$$\rho_{Cu-Al} = 0,044 + 0,005 \cdot P^{0,635} + 0,109 \cdot \exp(T') + 0,029 \cdot \sqrt{t} \quad (6.6)$$

Ambos enfoques estadísticos representan con fidelidad los datos experimentales, con un error cuadrático medio similar y pequeño, y permiten predecir la densidad que se obtendría de un conjunto de parámetros de compactación y sinterización en la vecindad de los valores usados en este trabajo.

### **Efecto del elemento aleante**

La densidad final máxima de las aleaciones fue, en orden creciente: Cu-V (66%, 400[MPa], 850[°C], 4[h]), Cu-Ti (65%, 400[MPa], 950[°C], 4[h]), y Cu-Al (77%, 400[MPa], 850[°C], 1[h]). El proceso de molienda reactiva dio lugar a partículas con forma de hojuela, endurecidas por deformación y refinamiento de grano, lo cual provocó que las aleaciones obtuviesen una densidad en verde y final mucho menor que el cobre puro procesado de la misma forma (87%). Esto se debe a la menor capacidad de los polvos aleados de deformarse plásticamente durante la compactación, lo que produce una menor cantidad de puntos de contacto entre partículas, lo cual hace más lenta la sinterización y da lugar a una menor densidad.

El elemento aleante influyó en el tamaño de partícula que se obtiene durante la molienda, para igual tiempo de molienda y relación de bolas a polvo. Esto se atribuye a los diferentes medios de molienda (hexano para Ti y V, metanol para Al) y a la diferente dureza que confiere cada cerámica al formarse en el cobre durante la molienda. A mayor tamaño de partícula, se obtuvo mayor densidad en verde, menor densificación, y mayor densidad final, en correspondencia con la teoría. Esto se comprobó en las tres aleaciones, inclusive considerando el caso anómalo del Cu-V y algunas probetas de Cu-Ti, que tuvieron una densificación negativa.

La densificación negativa o hinchamiento de algunas probetas se atribuye al gran tamaño y forma de hojuelas de las partículas, que generaron porosidades aplanadas. La evaporación del líquido de molienda (tolueno) residual en los poros, aumentó la presión y deformó plásticamente los poros, aumentando el volumen de ciertas probetas durante la sinterización. Además, se cree que el oxígeno presente en los poros reaccionó con carbono proveniente de los carburos a alta temperatura, generando CO<sub>2</sub> y contribuyendo también al hinchamiento. Se observó hinchamiento en todas las probetas de Cu-V, y en dos probetas de Cu-Ti, pero no se observó en ninguna probeta de Cu-Al. Esto se debe a que el metanol usado para moler Cu-Al tiene un menor punto de ebullición, lo cual facilita su evacuación durante la sinterización, y además la aleación Cu-Al no tiene carbono disponible para formar CO<sub>2</sub>, por lo tanto no experimentó hinchamiento. Esto determinó que la aleación Cu-Al haya obtenido la mayor densidad final en todas las condiciones de compactación y sinterización.

### **Efecto de la presión de compactación**

Para las tres aleaciones estudiadas, el aumento de la presión de compactación de 200[MPa] a 400[MPa] da lugar a una mayor densidad en verde, una mayor densificación, y una densidad final mayor. Como no se alcanzó la etapa final de la sinterización (densidades mayores que 92% de la teórica), la presión resultó ser el parámetro más relevante en la densidad final de las aleaciones estudiadas.

En la microestructura, al aumentar la presión de compactación, se observa un engrosamiento de la microestructura. Esto se debe a que la mayor presión eleva la densidad de dislocaciones del polvo, lo cual da lugar a una recrystalización acelerada durante la sinterización, y un mayor crecimiento del tamaño de grano.

### **Efecto de la temperatura de sinterización**

Para las tres aleaciones estudiadas, el aumento de la temperatura de sinterización de 850[°C] a 950[°C] produce mayor densificación y una densidad final mayor. La temperatura influye en forma importante en la densidad final, en las tres aleaciones. Esto se debe a que el principal mecanismo de densificación en el cobre es la difusión, donde la temperatura influye en forma exponencial en el coeficiente de autodifusión del cobre.

A mayor temperatura se observa un engrosamiento de la microestructura, con mayor crecimiento del tamaño de grano, y la forma de los poros se suaviza. Esto se explica por la difusión acelerada al elevar la temperatura, lo cual logra mayor esferoidización de los poros, y promueve el crecimiento del tamaño de grano.

### **Efecto del tiempo de sinterización**

Para las tres aleaciones estudiadas, el aumento del tiempo de sinterización de 1[h] a 4[h] produce una densificación mayor, y una densidad final ligeramente mayor. El tiempo es el parámetro menos relevante sobre la densidad, de los tres parámetros estudiados. Esto se debe a que la distancia de difusión depende de la raíz cuadrada del tiempo, de acuerdo con la teoría atómica de difusión.

El efecto del tiempo de sinterización sobre la microestructura es muy leve, observándose porosidad de forma y tamaño muy similares, excepto por un leve redondeo de los bordes de las porosidades pequeñas para el nivel superior de tiempo. El incremento de tiempo estudiado no fue suficientemente largo como para provocar un efecto notorio en la microestructura.

### **Comentarios**

Las condiciones de compactación y sinterización utilizadas no son apropiadas para un proceso de extrusión posterior, puesto que dan origen a un material poroso, el cual se oxidaría rápidamente durante el calentamiento al aire. Es posible que con mayor presión, temperatura o tiempo, se logre una densificación más importante, lo cual puede ser objeto de un estudio posterior.

Un factor muy importante en la densidad final es la forma y tamaño de los polvos, lo cual depende de las condiciones de molienda. Las condiciones utilizadas, en las tres aleaciones, dieron como resultado partículas con forma de hojuelas, de tamaños que oscilaron entre 40[μm] y 200[μm]. Es posible que se logren tamaños o formas de partícula diferentes cambiando la velocidad de giro del molino, el medio de molienda, o la relación de bolas a polvo, lo cual es otra posibilidad de estudio, en búsqueda de una mayor densidad.

## Referencias

- [1] M.F. Ashby, D.R. Jones, *Engineering Materials 1: An Introduction to their Properties and Applications*, second edition, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996) ISBN 0-7506-3081-7.
- [2] R.H. Palma, A. Sepúlveda, R. Espinoza, R. Montiglio, Performance of Cu-TiC alloy electrodes developed by reaction milling for electrical-resistance welding, *Journal of Materials Processing Technology* volume 169 issue 1 (October 2005) 62-66.
- [3] R. Palma, A. Sepúlveda, R. Espinoza, A. Zúñiga, J. Diánez, J.M. Criado, M.J. Sayagués, High-temperature mechanical behaviour of Cu-Ti-C, Cu-Al and Cu-Ti-Al-C alloys obtained by reaction milling, *Materials Science and Engineering A* 384 (2004) 262-269.
- [4] G.J. Butterworth, C.B.A. Forty, A survey of the properties of copper alloys for use as fusion reactor materials, *Journal of Nuclear Materials* volume 189 issue 3 (Agosto 1992) 237-276.
- [5] R. Espinoza, R. Palma, A. Sepúlveda, V. Fuenzalida, G. Solórzano, A. Craievich, D.J. Smith, T. Fujita, M. López, Microstructural characterization of dispersion-strengthened Cu-Ti-Al alloys obtained by reaction milling, *Materials Science and Engineering A* volumes 454-455 (April 2007) 183-193.
- [6] W.F. Smith, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, tercera edición, McGraw Hill, Madrid (2004) ISBN 8-4481-2956-3.
- [7] P.J. James, *Fundamental Aspects of the Consolidation of Powders*, *Powder Metallurgy Int*, 4:82 (1972).
- [8] P.W. Taubenblat, W.E. Smith, C.E. Evans, Production of P/M Parts from Copper Powder, *Precision Metallurgy* 30(4):41 (1972).
- [9] Y.M.Z. Ahmed, M.I. Riad, A.S. Sayed, M.K. Ahlam, M.E.H Shalabi, Correlation between factors controlling preparation of porous copper via sintering technique using experimental design, *Powder Technology* 175 (2007) 48-54.
- [10] J.J. Miraved, *Prácticas de polvometalotecnia*, Fundación Gómez-Pardo, Madrid (1973) ISBN 84-500-6068-0.

- [11] R. Espinoza, Comportamiento mecánico a alta temperatura de aleaciones de cobre endurecidas por dispersión, fabricadas por molienda reactiva, Tesis de doctorado, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Santiago (2006).
- [12] R. Zhang, L. Gao, J. Guo, Effect of  $\text{Cu}_2\text{O}$  on the fabrication of  $\text{SiC}_p/\text{Cu}$  nanocomposites using coated particles and conventional sintering, Composites: Part A 35 (2004) 1301-1305.
- [13] L. Lu, M. On Lai, Mechanical Alloying, Kluwer Academic Publishers, USA 1998, ISBN 0-7923-8066-5.
- [14] R. M. German, Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton New Jersey, USA, 1997, ISBN 1-878954-42-3.
- [15] P. W. Taubenblat, New Perspectives in Powder Metallurgy volume 7: Copper Base Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, Princeton New Jersey, USA, 1980, ISBN 0-918404-47-9.
- [16] P. G. Shewmon, Diffusion in solids, McGraw-Hill Book Company, USA, 1963.
- [17] A. Eksi, M.K. Kulekci, Hardness and densification behaviour of copper and bronze powders compacted with uniaxial die and cold isostatic pressing processes, METABK 43(1) (2004), 129-134, ISSN 0543-5846.
- [18] A. Kuper, H. Letaw Jr. et. al., Self-Diffusion in Copper, Phys. Rev. 96 (1954) 1224-1225.
- [19] Comunicación por correo electrónico con José Manuel Criado, académico de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

## Anexo A: Mediciones y cálculo de densidad

### Compactación

Las tablas A.1 y A.2 muestran las mediciones de diámetro, altura y masa, con las cuales se calculó la densidad en verde de las probetas compactadas.

**Tabla A.1:** mediciones para la densidad en verde de las probetas de cobre puro.

Experimento	Diámetro	Altura	Masa	Densidad en verde	
	[mm]	[mm]	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
C1	12,2	4,4	2,81	5,46	61,0
C2	12,2	4,3	2,64	5,25	58,6
C3	12,3	4,5	2,71	5,07	56,6
C4	12,2	4,5	2,78	5,28	59,0
C5	12,2	4,0	3,01	6,44	71,8
C6	12,2	4,5	2,72	5,17	57,7
C7	12,2	4,4	2,80	5,44	60,8
C8	12,2	4,3	2,57	5,11	57,1

**Tabla A.2:** mediciones para la densidad en verde de las aleaciones.

Exp.	Aleación	Diámetro	Altura	Masa	Densidad en verde	
		[mm]	[mm]	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
1	Cu-Ti	12,10	3,30	1,93	5,09	56,8
2	Cu-Ti	12,10	3,30	1,91	5,03	56,2
3	Cu-Ti	12,10	3,35	1,92	4,98	55,6
4	Cu-Ti	12,05	3,35	1,93	5,05	56,4
5	Cu-Ti	12,10	2,90	1,94	5,82	64,9
6	Cu-Ti	12,10	2,90	1,91	5,73	63,9
7	Cu-Ti	12,10	2,85	1,91	5,83	65,0
8	Cu-Ti	12,10	2,90	1,95	5,85	65,3
9	Cu-Al	12,10	3,30	1,97	5,19	57,9
10	Cu-Al	12,10	3,30	1,98	5,22	58,2
11	Cu-Al	12,10	3,30	1,97	5,19	57,9
12	Cu-Al	12,10	3,30	1,96	5,17	57,6
13	Cu-Al	12,10	3,05	1,98	5,65	63,0
14	Cu-Al	12,10	3,10	1,97	5,53	61,7
15	Cu-Al	12,10	3,05	1,97	5,62	62,7
16	Cu-Al	12,10	3,10	1,98	5,55	62,0
17	Cu-V	12,10	3,15	1,98	5,47	61,0
18	Cu-V	12,10	3,20	1,98	5,38	60,1
19	Cu-V	12,10	3,10	1,97	5,53	61,7
20	Cu-V	12,10	3,10	1,96	5,50	61,4
21	Cu-V	12,10	2,90	1,98	5,94	66,3
22	Cu-V	12,10	2,90	1,98	5,94	66,3
23	Cu-V	12,10	2,90	1,98	5,94	66,3
24	Cu-V	12,10	2,85	1,98	6,04	67,4

## Sinterización

Las tablas A.3 y A.4 muestran las mediciones de diámetro, altura y masa, con las cuales se calculó la densidad final de las probetas sinterizadas.

**Tabla A.3:** mediciones para la densidad final de las probetas de cobre puro.

Experimento	Diámetro	Altura	Masa	Densidad final	
	[mm]	[mm]	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
C1	12,15	3,80	2,64	5,99	66,9
C2	10,95	3,68	2,60	7,51	83,8
C3	10,90	3,78	2,65	7,52	84,0
C4	10,85	3,75	2,71	7,82	87,2
C5	12,05	3,28	2,79	7,47	83,4
C6	12,00	3,13	2,64	7,47	83,4
C7	12,00	3,15	2,70	7,58	84,6
C8	12,15	2,98	2,47	7,16	79,9

**Tabla A.4:** mediciones para la densidad final de las aleaciones.

Exp.	Aleación	Diámetro	Altura	Masa	Densidad final	
		[mm]	[mm]	[g]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
1	Cu-Ti	12,00	3,30	1,84	4,93	55,0
2	Cu-Ti	11,95	3,25	1,83	5,02	56,0
3	Cu-Ti	11,80	3,25	1,82	5,12	57,2
4	Cu-Ti	11,60	3,30	1,87	5,36	59,8
5	Cu-Ti	11,95	2,85	1,91	5,98	66,7
6	Cu-Ti	11,95	2,70	1,90	6,27	70,0
7	Cu-Ti	11,70	2,80	1,89	6,28	70,1
8	Cu-Ti	11,55	2,70	1,92	6,79	75,7
9	Cu-Al	11,90	2,80	1,90	6,10	68,1
10	Cu-Al	11,90	2,80	1,91	6,13	68,5
11	Cu-Al	11,80	2,75	1,90	6,32	70,5
12	Cu-Al	11,75	2,70	1,88	6,42	71,7
13	Cu-Al	11,90	2,50	1,91	6,87	76,7
14	Cu-Al	11,90	2,50	1,90	6,83	76,3
15	Cu-Al	11,85	2,50	1,89	6,85	76,5
16	Cu-Al	11,80	2,55	1,90	6,81	76,0
17	Cu-V	11,80	4,20	1,96	4,27	47,6
18	Cu-V	11,60	4,25	1,95	4,34	48,5
19	Cu-V	11,10	4,25	1,93	4,69	52,4
20	Cu-V	11,05	4,55	1,94	4,45	49,6
21	Cu-V	11,95	3,90	1,96	4,48	50,0
22	Cu-V	10,75	3,70	1,95	5,81	64,8
23	Cu-V	11,40	3,60	1,94	5,28	58,9
24	Cu-V	11,30	3,75	1,94	5,16	57,6

## Anexo B: Mediciones y cálculo de microdureza

La dureza Vickers se calcula con la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{1854,4 \cdot P[g]}{d[\mu m]^2} \quad (B.1)$$

donde  $HV$  es la microdureza Vickers,  $P$  es la carga en gramos, y  $d$  es el tamaño de la diagonal de la indentación piramidal.

La tabla B.1 muestra las mediciones de la diagonal de la indentación para el cálculo de la microdureza Vickers de los polvos molidos. Se utilizó una carga de 100[g].

**Tabla B.1:** mediciones de diagonal de la indentación para cálculo de microdureza de las probetas sinterizadas.

Medición	Cu-Al [ $\mu m$ ]	Cu-Ti [ $\mu m$ ]	Cu-V [ $\mu m$ ]
1	149,0	75,0	75,0
2	132,0	75,0	60,0
3	106,0	82,0	75,0
4	100,0	100,0	75,0
5	100,0	75,0	63,0
6	100,0	100,0	56,0
7	150,0	150,0	65,0
8	125,0	140,0	66,0
9	81,0	55,0	58,0
10	75,0	75,0	55,0
11	158,0	66,0	44,0
12	150,0	63,0	44,0
13	100,0	55,0	67,0
14	125,0	62,0	75,0
15	125,0	80,0	55,0
16	100,0	81,0	60,0
<b>Promedio</b>	117,3	83,4	62,1
<b>Desv. Est.</b>	25,7	27,4	10,1
<b>HV 100g</b>	<b>13</b>	<b>27</b>	<b>48</b>

La tabla B.2 muestra las mediciones de la diagonal de la indentación para el cálculo de la microdureza Vickers de las probetas sinterizadas. Se utilizó una carga de 100[g].

**Tabla B.2:** mediciones de diagonal de la indentación para cálculo de microdureza de las probetas sinterizadas.

<b>Medición</b>	<b>Probeta 6</b>	<b>Probeta 8</b>	<b>Probeta 14</b>	<b>Probeta 16</b>	<b>Probeta 22</b>	<b>Probeta 24</b>
	<b>[<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>[<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>[<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>[<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>[<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>[<math>\mu\text{m}</math>]</b>
1	47,0	46,0	50,0	36,5	63,0	57,5
2	48,0	49,5	46,5	38,0	60,0	57,0
3	46,0	43,5	41,0	44,5	67,5	67,5
4	42,5	39,5	42,0	44,0	65,0	65,5
5	50,0	47,0	39,5	50,0	61,5	62,5
6	45,5	47,5	37,0	49,0	62,0	61,0
7	54,0	45,0	45,0	44,5	75,0	55,0
8	55,0	44,0	47,0	45,5	69,0	57,5
9	41,0	43,0	43,5	51,0	55,0	71,0
10	39,5	43,0	43,0	53,0	64,0	72,0
<b>Promedio</b>	46,9	44,8	43,5	45,6	64,2	62,7
<b>Desv. Est.</b>	5,1	2,8	3,8	5,4	5,4	6,1
<b>HV 100g</b>	<b>84</b>	<b>92</b>	<b>98</b>	<b>89</b>	<b>45</b>	<b>47</b>