



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

RESISTENCIA MECÁNICA DE ALEACIONES DE Cu-M₀-C OBTENIDAS POR
MOLIENDA REACTIVA Y EXTRUSIÓN

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

CARLO SADY ANDRÉS NAWRATH TORRES

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE
2014

Resumen memoria para optar
al título de ingeniero civil
mecánico

POR: CARLO SADY ANDRÉS
NAWRATH TORRES

FECHA:

PROFESOR GUÍA: RODRIGO
PALMA HILLERNS

RESISTENCIA MECÁNICA DE ALEACIONES DE Cu-Mo-C OBTENIDAS POR MOLIENDA REACTIVA Y EXTRUSIÓN

Este trabajo de título corresponde a una investigación en la cual se busca mejorar las propiedades mecánicas del cobre. La forma de lograrlo consiste en incorporar una dispersión nanométrica de partículas cerámicas, mediante molienda reactiva, las cuales dificultan el movimiento de dislocaciones y límites de grano.

El objetivo de esta memoria es estudiar la influencia de la composición de aleaciones Cu-Mo-C (específicamente $Cu - 0\%v Mo_2C$, $Cu - 5\%v Mo_2C$ y $Cu - 10\%v Mo_2C$), sobre el límite de fluencia a temperatura ambiente.

Se realizaron moliendas reactivas de 40 y 80 horas, a partir de polvos elementales de Cu y Mo, para luego consolidar los polvos molidos mediante extrusión en caliente. Se determinó la resistencia al ablandamiento de 6 aleaciones en base Cu, empleando microdureza Vickers (300 [g]), a temperatura ambiente. Para cada una de las aleaciones se midió la microdureza de una probeta sin recocer y de otras recocidas durante una hora a 400, 500, 600, 700, 800 y 900 [°C]. Se realizaron ensayos de compresión a temperatura ambiente a una velocidad de 1 [mm/min], para determinar el límite de fluencia de las aleaciones.

Se estableció que efectivamente el material que tiene mayor límite de fluencia y mayor resistencia al ablandamiento es el que contiene la mayor cantidad de Mo, lo cual valida la tesis de que se forman precipitados, que mejoran las propiedades mecánicas.

Además se estimó el límite elástico mediante el modelo de Besterci, llegándose a resultados muy similares a los obtenidos experimentalmente. Por otra parte, en el caso de las muestras molidas 40 horas se apreció un descenso en la conductividad eléctrica al aumentar la cantidad de molibdeno presente. Así para $Cu - 5\%v Mo_2C$ y $Cu - 10\%v Mo_2C$, obtuve valores de %IACS = 95,2% y %IACS = 85,6%, respectivamente.

A mi madre Llanquiray Torres, gracias por darme una carrera para mi futuro, todo esto te lo debo a ti.

Agradecimientos

Antes que todo, me gustaría agradecer al Profesor Rodrigo Palma y al Profesor Rodrigo Espinoza, por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos y cerrar esta etapa, ha sido un gran apoyo siempre y estoy muy contento por lo que se ha logrado, sin duda, de no haber sido por su constante buena voluntad y paciencia, esto no habría sido posible.

Al Profesor Aquiles Sepúlveda, por sus constantes consejos y buenas ideas.

Agradecer también a todo el Taller de Molina: Juan Carlos Salgado, Hugo Barrera, Oriel Feliu, Pedro Orostica, Bernardo Orostiga, Marcelo Vega, Luis Pérez, Carlos Parraguez y a la querida Chocolate. Fueron la experiencia y la voluntad para realizar todo esto, infinitas gracias, son grandes personas.

Tabla de contenido

1	Introducción	1
2	Objetivos	2
3	Antecedentes	3
3.1	Mecanismos de endurecimiento en metales	3
3.1.1	Endurecimiento por dispersión	3
3.1.2	Endurecimiento por deformación plástica	5
3.1.3	Endurecimiento por Refinamiento de grano	5
3.2	Aleación mecánica y molienda reactiva	6
3.2.1	Molino attritor	6
3.2.2	Molienda reactiva	7
3.2.3	Etapas del aleado mecánico	7
3.3	Modelo de Besterci	8
3.3.1	Endurecimiento de Peierls-Nabarro	8
3.3.2	Endurecimiento por dislocaciones	9
3.3.3	Endurecimiento por dispersión	9
3.3.4	Contribución por subgranos	10
3.3.5	Endurecimiento por sustitución	10
3.4	Difracción de rayos X	11
3.4.1	Análisis de Perfiles de DRX	11
3.4.2	Densidad de Dislocaciones (ρ)	15
3.5	Dureza	16
3.6	Resultados anteriores	16
3.6.1	Estudio y métodos de análisis para aleaciones mecánicas de polvos de Cu -Mo	17
3.6.2	Tensión y mecanismos de fractura en aleaciones de Cu-TiC	19
3.6.3	Estudio estructural de una solución sólida de nanocristales de Cu -Mo obtenida por aleación mecánica	20
4	Trabajo experimental	21
4.1	Molienda	22
4.2	Compactación y encapsulamiento de polvos	25

4.3	Extrusión del material	26
4.4	Caracterización de materiales	27
4.4.1	Análisis Químico	27
4.4.2	Microscopia electrónica de barrido	27
4.4.3	Difracción de rayos x	28
4.4.4	Densidad post-extrusión	28
4.4.5	Análisis de conductividad eléctrica	29
4.4.6	Resistencia al ablandamiento	31
4.4.7	Ensayos de compresión a temperatura ambiente	32
5	Resultados	33
5.1	Polvos	33
5.1.1	Análisis químico	33
5.1.2	Análisis DRX	35
5.2	Material extruido	36
5.2.1	Micrografía SEM y análisis EDS	36
5.2.2	Análisis DRX muestras extruidas	53
5.2.3	Densidad post-extrusión	54
5.2.4	Conductividad eléctrica	55
5.2.5	Resistencia al ablandamiento	56
5.2.6	Ensayos de compresión	57
5.2.7	Modelo de Besterci	62
6	Discusión	66
6.1	Polvos	66
6.1.1	Análisis químico	66
6.1.2	Análisis DRX	71
6.2	Material extruido	73
6.2.1	Micrografía SEM y análisis EDS	73
6.2.2	Análisis DRX muestras extruidas	74
6.2.3	Conductividad eléctrica	75
6.2.4	Densidad post extrusión	77
6.2.5	Resistencia al ablandamiento	78
6.2.6	Ensayo de compresión	82

6.2.7	Modelo de Besterci	87
7	Conclusiones	88
8	Bibliografía	89

1 Introducción

Existen muchas aplicaciones que exigen materiales con buena conductividad térmica y eléctrica [1]. Entre estas aplicaciones se pueden nombrar: interruptores de alto rendimiento, intercambiadores de calor, cables y alambres magnéticos y electrodos para soldadura de punto.

Dentro de los materiales que cumplen con dichos requerimientos el más usado es el cobre, sin embargo, antes de usar el cobre debe solucionarse el problema de su baja resistencia. Los métodos de endurecimiento convencionales, como la deformación plástica o precipitación, dejan de ser efectivos a altas temperaturas, ya que se produce recristalización de los granos y disolución del precipitado. Por otro lado, el endurecimiento por solución sólida disminuye la conductividad térmica y eléctrica.

Por estas razones, el método más efectivo de endurecimiento es la inclusión de un pequeño porcentaje (5 a 10%v) de partículas estables a altas temperaturas, insolubles y uniformemente distribuidas en la matriz de cobre. El endurecimiento por dispersión está controlado por dos tipos de interacción: de la dislocación con la partícula y la del borde de grano con la partícula. En el primer caso el mecanismo de acción involucra el ascenso y despegue de la dislocación con la interfase, donde la interfase incoherente es más efectiva para detener las dislocaciones [2]. En el segundo caso el mecanismo se relaciona con el deslizamiento de bordes de grano, en cuyo caso la interfase coherente es más efectiva [3].

El proceso más efectivo para introducir partículas cerámicas en el cobre, es la molienda reactiva. Ésta consiste en introducir una mezcla de polvos elementales en un molino de alta energía junto con un líquido de molienda para producir la precipitación in situ de partículas cerámicas. Con la molienda reactiva se obtiene un polvo homogéneo, pero además se logra reducir el tamaño de grano al nivel nanocrystalino, lo que aumenta la resistencia mecánica [4].

En el presente trabajo de título se muestran los antecedentes y metodología de la fabricación de aleaciones base cobre endurecidas por carburos de molibdeno, obtenidas por molienda reactiva. También se discuten los resultados obtenidos en la caracterización de los polvos, mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y análisis químicos. La caracterización del material consolidado se relaciona con las propiedades mecánicas a temperatura ambiente, en particular, ensayos de microdureza a distintas temperaturas de recocido, ensayos de compresión.

Producto de lo anterior, el presente trabajo busca indagar en la resistencia de aleaciones de Cu-Mo-C.

2 Objetivos

El presente trabajo tiene por objetivo principal estudiar el efecto de la cantidad de Mo en aleaciones Cu-Mo-C, obtenidas por molienda reactiva y extrusión, sobre su microestructura y propiedades mecánicas a temperatura ambiente.

Los objetivos específicos son:

- Estudiar el efecto de la cantidad de Mo, sobre la presencia de Mo_2C , tamaño de grano de los polvos molidos.
- Estudiar el efecto de la cantidad de Mo_2C , densidad de dislocaciones y tamaño de grano de muestras extruidas y sobre sus propiedades mecánicas en compresión, a temperatura ambiente.
- Contrastar los resultados de límite de fluencia experimentales con los predichos por el modelo aditivo de Besterci.

3 Antecedentes

3.1 Mecanismos de endurecimiento en metales

La deformación plástica en metales cristalinos se produce principalmente por el movimiento de dislocaciones. Cualquier mecanismo que contribuya a entorpecer este movimiento produce un aumento del límite de fluencia, es decir, un reforzamiento del metal.

Los principales métodos de reforzamiento son los siguientes [5]:

- Refinamiento del tamaño de grano
- Formación de Subestructura o Subgrano:
- Endurecimiento por Solución sólida
- Dispersión de una Segunda fase.
- Endurecimiento por Deformación en frío.

Para efecto de la experiencia que se realiza, se hace una descripción detallada de los que tienen mayor relevancia para el presente trabajo.

3.1.1 Endurecimiento por dispersión

Existen muchos mecanismos mediante los cuales se puede endurecer un metal [5], sin embargo la mayoría de los materiales pierde dicho endurecimiento a altas temperaturas. Resulta entonces importante destacar que el endurecimiento por dispersión, es el método más efectivo para lograr buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, esto se logra mediante la dispersión homogénea de una pequeña cantidad en porcentaje del volumen de partículas termodinámicamente estables y muy finas en la matriz del metal a reforzar.

Para materiales endurecidos por dispersión, las partículas no tienen ninguna relación de tipo químico con la matriz, por lo que si se aumenta la temperatura, la partícula no se disolverá en la matriz.

Uno de los efectos que provocan las partículas es detener el crecimiento de grano. Como las partículas no se disuelven a altas temperaturas, el crecimiento de grano también es detenido a temperaturas elevadas.

Otro efecto importante es el de multiplicar las dislocaciones, esto se manifiesta en que al pasar una dislocación por una partícula, esta deja un anillo alrededor de esta, lo que genera una necesidad de esfuerzo adicional, denominado, esfuerzo de Orowan.

$$S_o = 0.84 \frac{M}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{Gb}{d_p} \sqrt{\frac{6f_v}{\pi}} \ln\left(\frac{d_p}{2b}\right) \quad (3-1)$$

Donde:

M : Factor de Taylor

G : Módulo de corte [MPa]

b : Vector de burgers [nm]

ν : Coeficiente de Poisson

f_v : Fracción en volumen del dispersoide

d_p : Diámetro promedio de la partícula [nm]

El cobre por sí solo corresponde a un excelente material para aplicaciones donde es necesaria alta conductividad térmica y eléctrica, sin embargo, en algunos casos también resulta importante el que el material también tenga alta resistencia mecánica a altas temperaturas [4]. Dado que el cobre por sí solo no puede cumplir con este propósito, existe la posibilidad de agregar pequeñas fracciones de partículas cerámicas.

Al contrario del endurecimiento por disolución sólida, el hecho de agregar partículas insolubles no tiene efectos sobre la conductividad térmica del material.

También el agregar partículas indisolubles en la matriz tiene un efecto en la resistencia mecánica de la aleación a temperatura ambiente, como se mencionó anteriormente, la presencia de estas partículas dificulta el movimiento de dislocaciones en la red, generando un aumento del límite de fluencia y el UTS.

Por otro lado, por el hecho de agregar estas partículas, la resistencia mecánica a altas temperaturas depende, principalmente, de dos factores:

- Interacción partícula - dislocación, que involucra el llamado ascenso de dislocaciones.
- Interacción borde de grano - partícula, que provoca un impedimento en el deslizamiento de borde de grano.

Una manera de incorporar partículas cerámicas en una matriz de cobre es la molienda reactiva, la cual se detalla a continuación.

3.1.2 Endurecimiento por deformación plástica

Al aplicar un esfuerzo sobre un material metálico poli cristalino se generan dos fenómenos: el desplazamiento y la creación de dislocaciones. Al interactuar las dislocaciones entre sí, puede ocurrir que estas se traben mutuamente, lo que deriva en un aumento del esfuerzo que se debe aplicar para desplazar las dislocaciones, esto se traduce finalmente en que el material es más resistente a la deformación a medida que se deforma.

3.1.3 Endurecimiento por Refinamiento de grano

Para las dislocaciones, las discontinuidades resultan en impedimentos para su movimiento, es por eso que los bordes de grano son discontinuidades que perciben las dislocaciones, dado que pasan de un grano a otro. Por lo tanto, si se refina el tamaño de grano, mayor es la cantidad de bordes de grano, lo que implica mayor cantidad de discontinuidades para el movimiento de dislocaciones, generando un material más duro.

3.2 Aleación mecánica y molienda reactiva

El aleado mecánico [7] es una técnica de pulvimetalurgia que consiste en producir la aleación de dos o más materiales particulados mediante un proceso mecánico de molienda, en el que se energizan los polvos y partículas involucradas por deformación plástica, favoreciendo la sinterización posterior por la aplicación de temperatura y presión. La molienda de los polvos se realiza en recipientes que contienen bolas de acero en su interior, las que muelen constantemente el material y lo mezclan, incrementando la deformación y energía interna de dichos polvos. Un caso particular de aleado mecánico es la molienda reactiva, donde la formación de los dispersoides cerámicos se realiza in situ al agregar los polvos elementales al recipiente del molino, obteniéndose partículas cerámicas de menor tamaño que en el caso de agregar dispersoides ya formados a los polvos de la matriz.

En el caso de este trabajo, se realizará molienda reactiva utilizando el molino attritor, el cual se detalla a continuación. [6]

3.2.1 Molino attritor

El molino attritor, que se puede ver en la Figura 3-1, consiste en una cubeta, la que está atravesada axialmente por un eje, el cual consta de paletas, las que hacen girar las bolas al interior a altas revoluciones, provocando gran deformación plástica en los polvos próximos a las bolas y al líquido de molienda, que en este caso corresponde a Hexano.

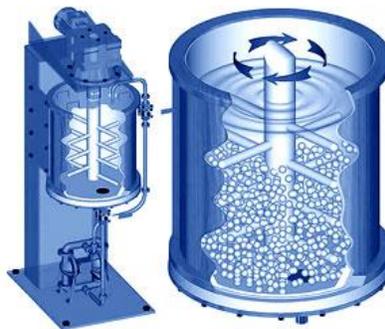


Figura 3-1 Esquema de molino attritor

3.2.2 Molienda reactiva

La molienda reactiva es un proceso utilizado para producir la dispersión de partículas en una matriz metálica, que se lleva a cabo atricionando polvos elementales en un molino de alta energía en presencia de un medio de aporte (O, C o N) para producir la precipitación de cerámicas in situ.

Este proceso produce un refinamiento de la microestructura y aumenta la densidad de dislocaciones. Con una adecuada dispersión de partículas nanométricas que anclen dislocaciones, subgranos y granos, se genera un reforzamiento de la matriz.

3.2.3 Etapas del aleado mecánico

Durante el aleado mecánico, tiene lugar distintos procesos que afectan la microestructura y el tamaño de los componentes aleados. Una síntesis de estos procesos es la que se describe a continuación:

- a) Aplanamiento de las partículas: Esto se debe a la gran cantidad de deformación plástica producida en los polvos, lo que produce que las partículas se aplanen y reduzcan su tamaño a la vez.
- b) Soldadura: debido a la gran cantidad de energía de las partículas, producto del aumento en la densidad de dislocaciones al interior de los polvos, se producen fenómenos de microsoldaduras o sinterización en las partículas, aumentando el tamaño medio de los dispersoides finales.
- c) Formación de partículas equiaxiales: Las partículas continuamente fracturadas y soldadas forman partículas equiaxiales de mayor tamaño.
- d) Soldadura y fractura: Las partículas son soldadas en orientación aleatoria, manteniendo el tamaño de las partículas casi invariante. Esta etapa se produce después de un determinado tiempo de molienda y se mantiene durante el resto del proceso de aleado.

La estructura obtenida finalmente está conformada por varias capas de orientación aleatoria, por lo que la aleación resultante no ve afectada su anisotropía, lo que sería muy indeseable en materiales para materiales utilizados para conducción eléctrica.

3.3 Modelo de Besterci

El modelo de Besterci [8] corresponde a una forma de determinar el límite de fluencia de un material, el cual considera distintos agentes que intervienen en el endurecimiento resultante en el material. En otras palabras, el modelo de Besterci es una sumatoria de mecanismos de endurecimiento, como se muestra en la ecuación (3-2):

$$R_B = R_{PN} + R_S + R_D + R_{LG} + R_{DS} \quad (3-2)$$

Donde:

R_{PN} = Endurecimiento de Peierls – Nabarro.

R_S = Endurecimiento por sustitución.

R_D = Endurecimiento por dislocaciones.

R_{LG} = Endurecimiento por subgranos, de acuerdo a Langford – Cohen.

R_{DS} = Contribución directa de endurecimiento por partículas.

3.3.1 Endurecimiento de Peierls-Nabarro

Corresponde al esfuerzo que se debe realizar para mover una dislocación en una red de átomos, principalmente corresponde a vencer el roce entre la dislocación y la red. Este esfuerzo es posible obtener utilizando la ecuación (3-3)

$$R_{PN} = \frac{2G}{(1 - \nu)} \exp\left(\frac{-2\pi w}{b}\right) \quad (3-3)$$

Donde:

ν : modulo de Poisson.

w : Ancho de la dislocación o distancia entre planos [nm]

G : Módulo de corte [MPa]

b : Vector de Burgers o distancia interatómica [nm]

3.3.2 Endurecimiento por dislocaciones

Corresponde al endurecimiento provocado por la presencia de dislocaciones. Este esfuerzo es posible determinar utilizando la ecuación (3-4).

$$R_D = 2\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (3-4)$$

Donde:

ρ : Densidad de dislocaciones [m/m^3]

G : Módulo de corte [MPa]

b : Vector de Burgers o distancia interatómica [m]

α : Coeficiente de esfuerzo de dislocación

3.3.3 Endurecimiento por dispersión

Corresponde a la influencia en el endurecimiento provocada por partículas introducidas en la red, los cuales distorsionan la red y dificultan la movilidad de las dislocaciones. Este esfuerzo está dado por la ecuación (3-5).

$$R_{DS} = 0,84 \cdot \frac{M}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \frac{Gb}{d_p} \sqrt{\frac{6f_v}{\pi}} \ln\left(\frac{d_p}{2b}\right) \quad (3-5)$$

Donde:

f_v : Corresponde a la fracción en volumen de las partículas presentes [%]

d_p : Diámetro promedio de las partículas presentes [nm]

M : Factor de Taylor

G : Módulo de corte [MPa]

b : Vector de Burgers o distancia interatómica [nm]

ν : Módulo de Poisson.

3.3.4 Contribución por subgranos

Corresponde a la influencia en el endurecimiento provocada la presencia de borde de subgrano. Este esfuerzo se obtiene con la ecuación (3-6).

$$R_{LG} = \frac{k_{LG}}{\sqrt{d}} \quad (3-6)$$

Donde:

k_{LG} : Constante [$MPa \cdot \sqrt{m}$]

d : Dimensión promedio de los subgranos [m]

3.3.5 Endurecimiento por sustitución

Corresponde a la contribución al endurecimiento por presencia de partículas disueltas que distorsionan la red. Este esfuerzo viene dado por la ecuación (3-7).

$$R_S = \sum_{i=1}^n x_i k_i \quad (3-7)$$

Donde:

x_i : Concentración de átomos disueltos.

k_i : Coeficiente de endurecimiento [MPa]

3.4 Difracción de rayos X

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

La ecuación que explica este fenómeno es la llamada Ley de Bragg, que indica a que ángulo la estructura cristalina creará interferencia constructiva en la señal recibida. Esto ocurrirá cuando la onda emitida por los átomos de una red cristalina esté en fase, creando interferencia constructiva y generando un peak en la señal. La Ley de Bragg indica cuando ocurre este peak en la señal.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3-8)$$

En donde n es un entero positivo, λ es la longitud de onda es la distancia interplanar y θ es el ángulo incidente de la radiación.

3.4.1 Análisis de Perfiles de DRX

Los perfiles de difracción presentan forma de peaks ubicados en los ángulos que predice la Ley de Bragg (por la geometría del experimento, los resultados se muestran en función del ángulo 2θ), los cuales varían en posición, intensidad y ancho dependiendo de la muestra analizada.

Un desplazamiento del centro de los peaks en el ángulo θ indica que las distancias interplanares se han modificado. En el caso de este estudio, dicho fenómeno se atribuirá principalmente a la inserción de partículas en solución sólida en la matriz de cobre, lo que generaría una distorsión en la red cristalina.

Antes de analizar la contribución de ambos factores al ancho del peak, es muy importante notar que el ancho medido directamente de los resultados está afectado por un error experimental, ya que inevitablemente el equipo tiene errores de medición.

Existen tres tipos de distribuciones asumidas comúnmente para describir estos perfiles, cada uno de los cuáles se han derivado de la manera en

que distintos fenómenos afectan el ensanchamiento, como el ensanchamiento por efecto Doppler y por colisión, entre otros. Dichas distribuciones son:

- Gaussiana o normal:

$$f(x; x_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3-9)$$

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

- Lorentziana o Cauchy:

$$f(x; x_0, \gamma) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma} \right) \quad (3-10)$$

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

- Pseudo - Voigt

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

$$f(x; x_0, \sigma, \gamma, \eta) = \eta \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) + (1 - \eta) \frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma}{(x - x_0)^2 + \gamma} \right) \quad (3-11)$$

Con $0 < \eta < 1$.

Se puede determinar entonces las contribuciones al ángulo β por parte del tamaño de cristalita, L y por la microdeformación de las distancias interplanares, e . El primer factor influye ya que a menor tamaño de cristalita hay una mayor dispersión en el ángulo de difracción, lo que genera un ensanchamiento de los peaks correspondientes. La

contribución de dicho factor al ensanchamiento es la llamada ecuación (3-12) de Scherrer [9].

$$\beta_s = \frac{K\lambda}{L\cos(\theta_b)} \quad (3-12)$$

En donde $K=0.9$ es un factor de forma y θ_b corresponde al ángulo de difracción del peak correspondiente.

El aporte de la microdeformación es:

$$\beta_D = 4e\tan(\theta_b) \quad (3-13)$$

En donde $e \approx \Delta d/d$ es un límite superior aproximado para la distorsión de las distancias interplanares. Este valor se relaciona con el módulo raíz del promedio de la deformación como $e=1.25\langle e^2 \rangle^{1/2}$.

La metodología de Rietveld [10] consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos x utilizando el método de mínimos cuadrados. Rietveld sugiere la medición cuidadosa de un patrón de difracción de polvos, punto a punto en un intervalo angular amplio tomando en cuenta las zonas donde hay picos de difracción y donde sobresale el fondo, ya que las intensidades del patrón de difracción son originadas por un conjunto de factores físicos susceptibles de ser cuantificados (estructura cristalina, característica de la muestra y las condiciones instrumentales).

La intensidad de un pico de difracción de rayos x se calcula empleando la siguiente ecuación:

$$Y_{i,c} = \sum_j S_j \sum_K L_{K,j} F_{K,j}^2 \phi_{K,j}(2\theta_i - 2\phi_{K,j}) P_{K,j} A + y_{b,i} \quad (3-14)$$

Donde, $Y_{i,c}$ es la intensidad calculada en el punto i del patrón de difracción, S_j es el factor de escala correspondiente a la fase j , K_j representa los índices de Miller que producen la difracción para la reflexión de Bragg de la fase j , $L_{k,j}$ representa los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad, $F_{k,j}^2$ es el factor de estructura de la fase j , $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función que describe el perfil del pico de difracción centrado en el ángulo de Bragg $2\theta_k$ de la fase j , $P_{k,j}$ es la función que describe la orientación preferencial cuando los cristales de la fase j no se encuentran en forma aleatoria, A es el factor de absorción el cual depende del espesor

de la muestra y de la geometría del equipo de difracción, $y_{b,i}$ es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción.

El cálculo del factor de estructura, el que indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está integrado por el factor atómico de dispersión de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unitaria, se calcula con la siguiente ecuación:

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (3-15)$$

Donde, F_k es el factor de estructura, N_j es el sitio de ocupación de los átomos de la fase j que se encuentran en la unidad asimétrica, F_j es el factor atómico de dispersión del átomo j , h k l son los índices de Miller que producen la difracción, x_j y_j z_j son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria.

$$M_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2\theta / \lambda^2 = B_j \sin^2\theta / \lambda^2 \quad (3-16)$$

Donde, \bar{u}_s^2 es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por vibraciones térmicas y $B_j = 8\pi^2 \bar{u}_s^2$ es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

Por otro lado también se puede modelar el fondo de un patrón de difracción, éste puede tener distintos orígenes, ya sea debido a la presencia de una fase amorfa en la muestra, a la fluorescencia producida por ésta o bien es la señal del soporte. Por ello resulta importante el modelado de la intensidad del fondo. Hay tres formas de hacerlo: mediante una interpolación lineal entre puntos seleccionados del patrón de difracción y la utilización de una función que modele el fondo.

Hay criterios de ajuste durante el refinamiento, los cuales indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento.

El criterio más utilizado es el residuo del patrón pesado (R_{wp}). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la

función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (3-17)$$

Donde, $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i , $y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el punto i y W_i es el peso asignado.

Finalmente, los requisitos principales para el uso del método de Rietveld son: tener una muestra cristalina, identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, contar con un programa para realizar el refinamiento, contar con datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material (grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etcétera), realizar una medición lenta de la muestra y contar con la función instrumental del difractómetro de rayos X.

El método de Rietveld es una herramienta poderosa, que permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción. Algunas de las aplicaciones del método son:

- Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.
- Estudio de microdeformaciones
- Refinamiento de parámetros reticulares
- Análisis de textura.

3.4.2 Densidad de Dislocaciones (ρ)

Un método sencillo para evaluar la densidad de dislocaciones es el mostrado en la ecuación (3-18). Cabe destacar, que para utilizar este método, se debe contar con un valor de $\langle e^2 \rangle$

$$\rho = \frac{K_{hkl} \langle e^2 \rangle}{a_0^2} \quad (3-18)$$

Donde:

a_0 : Parametro de red del cobre[m]

K_{hklk} : Constante, que para el cobre se ha estimado en 40 [11]

$\langle e^2 \rangle$: Microdeformación promedio

3.5 Dureza

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. A lo largo de los años se han ido desarrollando técnicas cuantitativas de dureza que se basan en un pequeño penetrador que es forzado sobre una superficie del material a ensayar en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga. En estos ensayos se mide la profundidad o tamaño de la huella resultante, lo cual se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella y menor es el número de dureza.

Microdureza Vickers

En este ensayo el penetrador tiene la forma de una pirámide de diamante con cargas entre 1 [g] y 1000 [g], la marca resultante se observa al microscopio y se mide; esta medida es entonces convertida en un número de dureza. En la Figura 3-2 se muestra la geometría del penetrador, la carga aplicada P y la fórmula para la dureza aplicada.

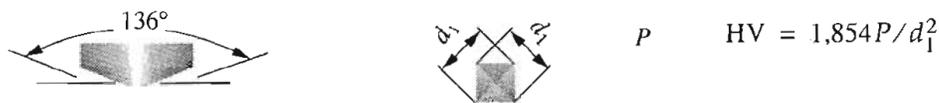


Figura 3-2 Características de la microdureza Vickers.

3.6 Resultados anteriores

Como parte de la investigación se han recopilado antecedentes de experiencias anteriores, las cuales se detallan a continuación:

3.6.1 Estudio y métodos de análisis para aleaciones mecánicas de polvos de Cu – Mo

Se estudió [12] el comportamiento mecánico de aleaciones de *Cu – Mo*. Para su obtención se utilizaron distintos tiempo de molienda (4, 8, 25, 50, 75 y 100 horas), junto a lo anterior, se fabricaron 2 aleaciones, *Cu – 1 vol.% Mo* y *Cu – 8 vol.% Mo* usando los tiempos de molienda antes mencionados. Para la molienda se utilizó un molino SPEX 8000D Mill, se agregaron polvos de *Cu* de 99% de pureza y polvo de *Mo* de 99,9% de pureza.

La principal conclusión que mostraron los resultados es que al aumentar el porcentaje de *Mo* en la aleación, la densidad de dislocaciones también aumenta, como se aprecia en la Figura 3-3.

Es importante notar que, desde la hora 60 de molienda la densidad de dislocaciones se inicia un decaimiento, lo anterior se debe a que comienza a ser relevante el fenómeno de recristalización, el cual hace que la densidad de dislocaciones disminuya.

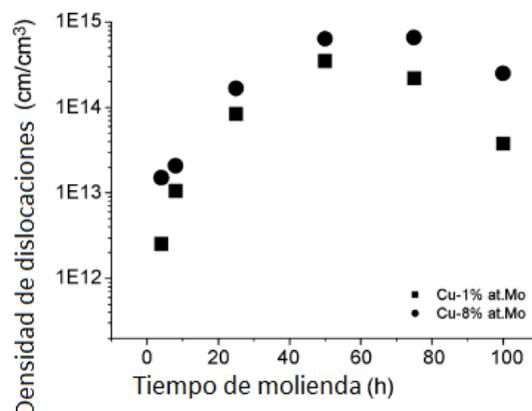


Figura 3-3 Gráfico de densidad de dislocaciones en función del tiempo de molienda

Junto al resultado antes expuesto, la dureza de las muestras también aumentó junto con la cantidad de Mo que tiene la aleación, dicho resultado se aprecia en la Figura 3-4.

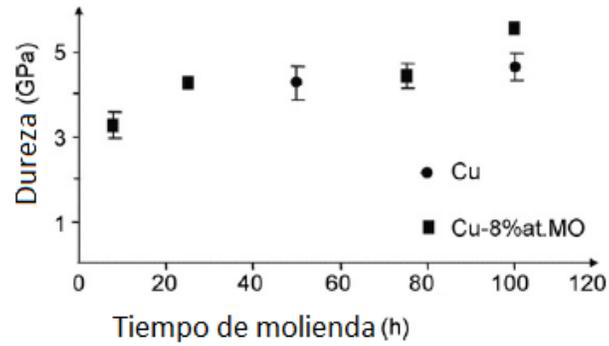


Figura 3-4 Gráfico de dureza en función del tiempo de molienda

En la Figura 3-5 se puede ver la evolución del tamaño de cristalita en función del tiempo de molienda. Es importante notar que la presencia de molibdeno en las muestras dificulta el refinamiento de la microestructura, lo anterior queda de manifiesto en la diferencia en el tamaño de cristalita entre las muestras de 8%v y 1%v de molibdeno, para un mismo tiempo de molienda.

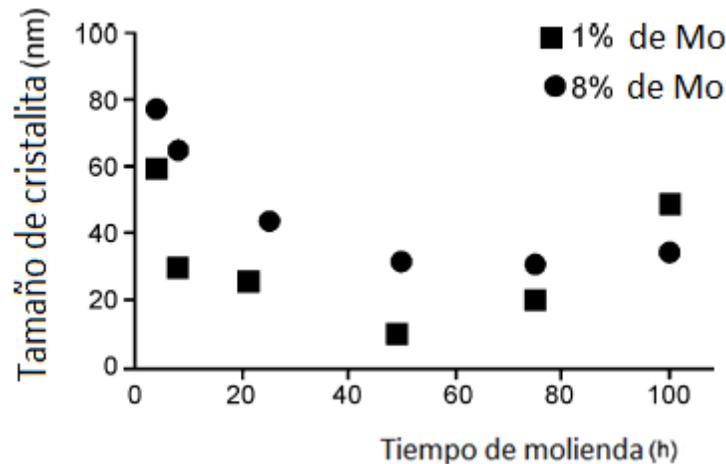


Figura 3-5 Gráfico de tamaño de cristalita en función del tiempo de molienda

3.6.2 Tensión y mecanismos de fractura en aleaciones de Cu-TiC

Se mostró [13] que se pueden fabricar aleaciones de cobre que tengan buena conductividad eléctrica combinado con alta resistencia mecánica, agregando dispersoides finos de TiC o Cu_4Ti . En este caso la preparación se realizó mediante molienda en un molino planetario, se agregaron polvos prealeados de $CuTi$ y polvo de grafito. En esta técnica de producción de dispersoides de distintos tamaño, dichos dispersoides se localizan preferentemente en los bordes de grano. La matriz resultante es microcristalina. La principal conclusión es que para una aleación de cobre con 5,3 %v de TiC los resultados mostraron que el principal mecanismo de endurecimiento es la interacción partícula dislocación y no la difusión controlada.

En este caso particular, también hay presencia de una fase beta (Cu_4Ti), la cual ayuda a impedir el movimiento de las dislocaciones.

3.6.3 Estudio estructural de una solución sólida de nanocristales de Cu -Mo obtenida por aleación mecánica

Se estudió [14] el comportamiento mecánico de aleaciones de *Cu – Mo*. Para su obtención se utilizaron distintos tiempo de molienda (0.5, 4, 8 y 50), junto a lo anterior, también se varió la concentración de molibdeno en las aleaciones. Las 2 concentraciones que se usaron fueron, Cu-5 %v Mo y Cu-8 %v Mo usando los tiempos de molienda antes mencionados. Para la molienda se utilizó un molino SPEX 8000D Mill, se agregaron polvos de *Cu* de 99% de pureza con menos de 1000ppm de oxígeno y polvo de *Mo* de 99,9% de pureza.

La principal conclusión que mostraron los resultados es que al aumentar el porcentaje de *Mo* en la aleación, la dureza de la misma aumenta. Dicho resultado se aprecia en la Figura 3-6, donde la dureza de las muestras es mayor en aquellas que poseen mayor cantidad de *Mo*. También es importante notar que en todas las muestras, la dureza aumentó en función del tiempo de molienda.

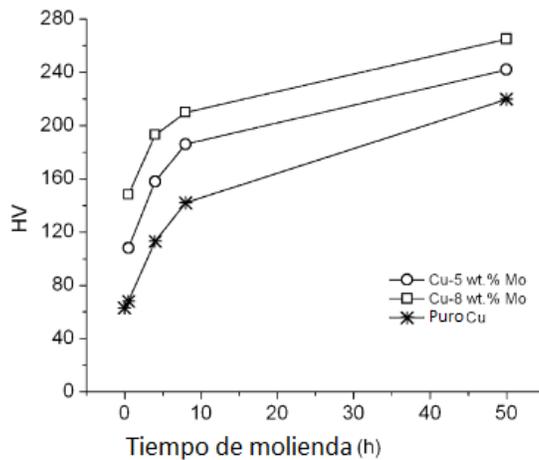


Figura 3-6 Gráfico de dureza en función del tiempo de molienda para distintas concentraciones de *Mo*

4 Trabajo experimental

En el siguiente capítulo se describe el procedimiento seguido para realizar el trabajo:

- a) Se realizan moliendas reactivas con tres porcentajes en peso de Mo distintos: 0%, 5% y 10%. Con lo que se realizarán probetas para compresión y dureza. Finalmente se realizan ensayos de compresión y dureza para obtener límites de fluencia y dureza de las muestras.
- b) Se contrastan los resultados obtenidos, con los predichos el modelo de Besterci.

Procedimiento experimental:

Las etapas de trabajo son:

- Molienda reactiva de polvos
- Análisis de difracción de rayos X en los polvos
- Encapsulamiento al vacío de los polvos, para generar muestras para extrusión
- Extrusión en caliente
- Fabricación de probetas de compresión
- Ensayo de compresión
- Ensayos de dureza a 400[°C], 500[°C], 600[°C], 700[°C], 800[°C] y 900 [°C]
- Comparación de resultados experimentales con predichos por modelo de Besterci

4.1 Molienda

Los polvos para hacer la molienda se obtienen de la cámara de guantes del Laboratorio de cerámicos avanzados del Departamento de Ciencia de los Materiales.

De cada aleación se prepararon 100gr, para los que se deben calcular la cantidad en gramos de cada aleante, para el cálculo se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$M_{Cu}[g] = C_T[g] \left\{ \frac{\rho_{Cu}(1 - \alpha)}{\rho_{Cu}(1 - \alpha) + \rho_{Mo_2C} \cdot \alpha} \right\} \quad (4-1)$$

$$M_{Mo}[g] = C_T[g] \left\{ \frac{\rho_{Mo}\alpha \cdot P.A_{Mo}}{\rho_{Cu}(1 - \alpha) + \rho_{Mo_2C}\alpha(P.A_{Mo} + P.A_C)} \right\} \quad (4-2)$$

Donde:

M : Masa del polvo elemental [g].

C_T : Carga total en gramos de la mezcla a moler. Para la experiencia son 100 [g].

ρ : Densidad en [g/ml] del elemento y/o compuesto. ρ_{Cu} : 8,96 [g/ml] y ρ_{Mo_2C} : 8,9 [g/ml].

$P.A$: Peso atómico del elemento. $P.A_{Mo_2C}$: 203,91 [g/mol] y $P.A_C$: 12,011 [g/mol].

α : Fracción volumétrica del dispersoide, para el proyecto se utilizaron: 0 (0%), 0,05 (5%), y 0,1 (10%).

Los resultados en porcentaje en peso para cada aleación se detallan en la Tabla 4-1 siguiente:

Tabla 4-1 Porcentajes en peso de cada elemento para las dos aleaciones

Elemento	Cu-5,0%v Mo ₂ C [%p]	Cu-10,0%v Mo ₂ C [%p]
Cu	95,0318	90,0603
Mo₂C	4,9681	9,9396
Mo	4,6755	9,3542
C	0,2926	0,5854

Como resultado de los cálculos efectuado se obtienen las siguientes cantidades para cada aleación.

Tabla 4-2 Cantidad de gramos de cada aleante para 100 [g]

Elemento	Cu-5,0%v Mo ₂ C [gr]	Cu-10,0%v Mo ₂ C [gr]
Cu	95,031	90,060
Mo	4,676	9,354
C	0,293	0,585
Suma	100,0	100,0

Los polvos son obtenidos y mezclados en el laboratorio de cerámicas del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Universidad de Chile. Se utiliza la cámara de guantes con atmosfera controlada, para evitar contaminaciones y la oxidación de los polvos.

Una vez obtenidos los polvos, se procede con una homogeneización, lo que se logra añ girar el recipiente con los polvos en forma excéntrica. Para esto se utiliza uno de los tornos del Taller del Departamento de Ingeniería Mecánica. La velocidad utilizada es 50 [rpm] y se homogeneiza por 1 [h].

En la Figura 4-1 se aprecia uno de los recipientes puesto en el soporte antes de realizar la homogeneización.



Figura 4-1 Recipiente puesto en el soporte para realizar la homogeneización de los polvos

El medio de aporte de carbono para la molienda que se utiliza es tolueno, con el fin de que se formen Mo₂C.

La razón entre la cantidad de polvos/bolas utilizada es de 1:10, en este caso para 100 [g] de polvos, se utilizan 1000 [g] de bolas. Las bolas utilizadas son de acero al carbono de 4,8 [mm] de diámetro.

El procedimiento de llenado del molino attritor (Figura 4-2) parte con el llenado con los 1000 [g] de bolas, se agregaron los 100 [g] de polvos y finalmente 700 [ml] de tolueno, cumpliendo el requisito que tanto las bolas como los polvos quedaran bajo el tolueno en al menos 5 [cm] aproximadamente.

Se realizan moliendas de 20, 40 y 80 horas de duración a 500 [RPM], con atmosfera controlada de nitrógeno, con un caudal aproximado de 0,5 [l/min].



Figura 4-2 Molino attritor basado en el modelo Szegvari Attritor Grinding Mill (Taller del departamento de Ingeniería Mecánica)

Finalizada la molienda, se separan los polvos de las bolas mediante un colador, los polvos se colocan en papel aluminio, el cual se posa bajo una lámpara halógena. Gracias a esto el Tolueno remanente se evapora, secando los polvos. Una vez evaporado todo el Tolueno, los polvos se guardan en un recipiente limpio.

Estas muestras se envían al Laboratorio de Física de la Universidad de Chile, para realizarles difracción de rayos X.

4.2 Compactación y encapsulamiento de polvos

Luego del secado de los polvos, éstos son compactados siguiendo los pasos que a continuación se detallan.

- Se fabrican las cápsulas donde se depositan los polvos. Estas consisten de una cañería de 3/4", a la cual se le suelda una tapa de cobre.
- La cápsula vacía se sitúa en una matriz de extrusión modificada, la que permite introducir polvos sobrepasando la altura de la capsula, de tal forma que al compactar estos polvos queden situados en su totalidad dentro de la cápsula.
- La compactación se realiza en una prensa hidráulica manual, alcanzando 8000 [psi] para todas las aleaciones.
- Posterior a la compactación, se suelda una tapa, también de cobre y del mismo espesor que la cañería. Además a la tapa, se le suelda un tubo de 1/4" de diámetro, el que en su extremo no soldado, tiene un cono y una tuerca.
- Finalmente, utilizando una bomba (Edwards RV3, capacidad hasta 10^{-3} [mbar]) de vacío conectada al extremo de la cápsula, se procede a vaciar el interior, eliminando la presencia de gases contaminantes para el material. Las presiones alcanzadas con la bomba resultan menores a 10^{-1} [mbar] .

Todo lo anterior se desarrolla en el Laboratorio de Metalurgia del Departamento de Ingeniería Mecánica.

4.3 Extrusión del material

El procedimiento de extrusión es desarrollado en su totalidad en el Taller del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile.

Dentro de los parámetros que se consideran para su realización, se tienen:

- Velocidad del pistón: 5 [mm/s] aproximadamente.
- Presión del pistón 2000 [psi].
- Temperatura Guía principal, Guía secundaria, punzón: 150 [°C].
- Temperatura Matriz: 700 [°C].
- Temperatura Cápsula: 750[°C}.

Para desarrollar la extrusión se toman en consideración los siguientes requerimientos:

- Tanto la matriz, como las guías y el punzón se dejan en el horno a la temperatura correspondiente durante una hora.
- La cápsula se introduce en el horno en los últimos 20 minutos de la hora cronometrada para la matriz, guías y punzón.
- Para el posterior despegue de las piezas, se utiliza un horno para recalentar el conjunto a 700 °C y luego mediante un balancín, se separa todo.
- Para evitar la posible deformación de la matriz, guías o punzón, se les aplica un templado y posterior revenido.

4.4 Caracterización de materiales

La caracterización se realiza mediante las siguientes técnicas y ensayos, de los cuales la mayoría son realizados en laboratorios especializados.

4.4.1 Análisis Químico

Se mandó una muestra de polvos a realizar un análisis químico a MOLYMET, en busca de la cantidad de C, O y N, con el fin de obtener cuánto Carbono hay después de la molienda, verificando si efectivamente el hexano aportó como se esperaba, si el molibdeno efectivamente está presente y cuanta contaminación se adquirió.

4.4.2 Microscopia electrónica de barrido

El funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que se requiere mientras en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores que hayan disponibles.

Para caracterizar las muestras se utilizaron los siguientes detectores:

Detector de electrones retrodispersados (BSE): ofrece una imagen de superficie. Se caracteriza por ser sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Si se tiene una superficie totalmente lisa es posible observar distintos tonos de gris en función de los elementos presentes en la muestra.

Detector de rayos X (EDS): Éste detector recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, es posible obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie.

4.4.3 Difracción de rayos x

Todos los análisis de difracción son realizados con el Bruker D8 perteneciente al Departamento de Física de la Universidad de Chile. Para analizar los espectros de difracción obtenidos, se utiliza el método de Rietveld.

Las aleaciones estudiadas:

- Muestras de polvo :
 - Muestra de polvo sin moler.
 - Muestra de polvo de 20 horas de molienda.
 - Muestra de polvo de 40 horas de molienda.
 - Muestra de polvo de 80 horas de molienda.

- Muestras de material extruido:
 - Muestra de material extruido de 40 horas de molienda.
 - Muestra de material extruido de 80 horas de molienda.

Para el caso de las muestras de polvo se utilizaron 3 [gr] gramos de polvo y para el caso de las muestras de material extruido se utilizaron muestras de 6 [mm] de diámetro y 1 [mm] de espesor.

4.4.4 Densidad post-extrusión

Luego de obtener la barra de material extruido se procede a maquinar las probetas que serán destinadas a los respectivos ensayos de compresión a temperatura ambiente y microdureza.

Se disminuye el diámetro original de la barra al maquinarla para eliminar el material correspondiente a la cañería de cobre y aumentar también así la densidad de la probeta final.

Se mide en primer lugar la masa de cada probeta en una balanza digital de dos cifras significativas.

Las dimensiones de la geometría cilíndrica de las probetas son medidas con un pie de metro, obteniendo así el volumen de la probeta.

La densidad es calculada con la ecuación (4-3) :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4-3)$$

Donde m es la masa de la probeta y V el volumen de la misma. Para obtener el resultado de cada aleación se toma el promedio de los resultados de las densidades de cada probeta.

Con el propósito de obtener la densidad relativa se compara la densidad obtenida con la densidad teórica, que se calcula con la ley de mezcla:

$$\rho_T = \sum \alpha_i \rho_i \quad (4-4)$$

Donde:

α_i es la fracción volumétrica de la matriz y/o del dispersoide.

ρ_i es la densidad de la matriz y/o del dispersoide.

4.4.5 **Análisis de conductividad eléctrica**

El análisis de conductividad de las muestras extruidas se realiza en el Departamento de Materiales de la Universidad de Concepción, siguiendo la siguiente estructura:

1. Asegurarse de las condiciones de operación normal del equipo y de los accesorios necesarios para la medición.
2. Medición y determinación de parámetros físicos de la muestra: longitud y diámetro.
3. Definir los puntos de medición.
4. Anotar las condiciones bajo las cuales se realiza la medición: condiciones ambientales del laboratorio, hora, fecha y lugar. Equipos utilizados: N° serie, modelo y marca.

5. Realizar las conexiones de acuerdo al protocolo de mediciones de baja resistividad, colocando el torque adecuado para minimizar la resistencia de contacto.
6. Conectar los terminales $C_1(+)$ y P_1 a una de las puntas de prueba y los terminales C_2 y P_2 a la segunda punta de prueba, conectar el otro extremo de ambas puntas firmemente en el punto definido a medir en la barra.
7. Realizar la medición con el equipo en modo FORWARD (dirección de la corriente en el sentido "normal").
8. Realizar la medición con el equipo en modo REVERSE (dirección de la corriente en sentido inverso).
9. Una vez realizada la medición desplazar las puntas de prueba a otro punto definido a medir en la barra y realizar las mediciones siguientes, con igual protocolo.

A todas las barras se les realizan 2 mediciones, considerando sus dimensiones de longitud y diámetro, para determinar su resistencia en μOhms . A cada barra se les mide la conductividad en el largo total (Figura 4-3 (a)) y en la mitad del largo (Figura 4-3 (b)).



Figura 4-3 (a) Medición longitudinal completa de una de las muestras, (b) Medición media de la muestra.

Finalmente la conductividad se estima como el promedio de las conductividades medidas en la barra.

4.4.6 Resistencia al ablandamiento

Se mide microdureza Vickers a las distintas aleaciones con una carga de 300 g durante 15 segundos. Estas medidas son tomadas a probetas sin recocer y también a las probetas recocidas a 400, 500, 600, 700, 800 y 900 °C durante una hora y enfriadas en el horno.

Se eligen las probetas que tenían sus respectivas durezas lo más similar posible para cada aleación.

Para cada probeta se miden diez puntos, formando una cruz en la superficie de la muestra, estos diez puntos se promedian y se obtiene finalmente la dureza de la probeta.

Para este ensayo las dimensiones de las probetas son 6 [mm] de diámetro y 5 [mm] de alto.

El durómetro utilizado es puede ver en la Figura 4-4, el cual pertenece al Laboratorio de Polímeros del Departamento de Física de la Universidad de Chile.



Figura 4-4 Microdurómetro perteneciente al Laboratorio de Polímeros del Departamento de Física

4.4.7 Ensayos de compresión a temperatura ambiente

El ensayo de compresión corresponde a un método para determinar el comportamiento de materiales bajo cargas aplastantes. La probeta se comprime y se registra la deformación con distintas cargas. El esfuerzo y la deformación de compresión se calculan y se trazan como un diagrama carga-deformación, con el fin de obtener el límite de fluencia del material se realizan ensayos de compresión a temperatura ambiente a una velocidad de 1 [mm/min].

Para este ensayo las dimensiones de las probetas son 6 [mm] de diámetro y 7 [mm] de alto.

Estos ensayos se realizan en la máquina universal Instron modelo TTDM para ensayo de compresión, la cual está conectada a una computadora que tiene un registro en tiempo real del ensayo y permite almacenar todos los datos obtenidos de manera ordenada.

En este caso la temperatura a la cual se desarrollan los ensayos es de aproximadamente 23°C.

Con los resultados obtenidos se construye el gráfico esfuerzo v/s deformación, del que se pueden extraer tanto el rango elástico del material, como el rango de deformación plástica del mismo, distinguiendo puntos importantes como el límite elástico, punto de fluencia, el límite proporcional y esfuerzo de fluencia.

No se desarrollan ensayos a una velocidad menor, pues ya se sabe de trabajos anteriores que a menor velocidad menor es el esfuerzo obtenido.

5 Resultados

En el presente capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos para muestras de polvos y material extruido.

5.1 Polvos

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los polvos, vale decir, los polvos antes, durante y finalizada la molienda.

5.1.1 Análisis químico

Se mandan muestras para realizar un análisis químico a MOLYMET, en busca de la cantidad de C, O y N, con el fin de obtener cuánto Carbono hay después de la molienda, verificando si efectivamente el tolueno aportó como se esperaba, si el molibdeno efectivamente está presente y cuanta contaminación se adquirió.

Los resultados de este análisis en el caso de las muestras de Cu- 5%v Mo₂C se pueden en la Tabla 5-1

Tabla 5-1 Resultados de análisis químicos para muestras de Cu- 5%v Mo₂C para distintos tiempo de molienda

Tiempo de molienda [h]	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]	N [%p]	Fe [%p]	Cr [%p]	Ni [%p]
20	94,2	3,5	0,4	0,2	0,0052	0,037	0,006	0,0036
40	93,7	3,7	0,8	0,2	0,0080	0,041	0,007	0,0039
80	93,4	4,2	0,7	0,2	0,0072	0,017	0,005	0,0019
Cantidad Nominal	95,0	4,6	0,3	---	---	---	---	---

En el caso de las muestras de Cu- 10%v Mo₂C los resultados se pueden ver en la Tabla 5-2.

Tabla 5-2 Resultados de análisis químicos para muestras de Cu- 10%v Mo₂C para distintos tiempo de molienda

Tiempo de molienda [h]	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]	N [%p]	Fe [%p]	Cr [%p]	Ni [%p]
20	91,1	6,9	0,3	0,2	0,0065	0,061	0,009	0,0064
40	90,4	7,1	0,8	0,2	0,0081	0,068	0,012	0,0092
80	87,9	9,9	0,7	0,3	0,0078	0,032	0,006	0,0029
Cantidad Nominal	90,1	9,4	0,6	---	---	---	---	---

5.1.2 Análisis DRX

En la tabla Tabla 5-3 se presentan los resultados de la difracción de rayos-X para las muestras de polvos sin presencia de molibdeno.

Tabla 5-3 Resultados de DRX para polvos de Cu-0 %v Mo₂C

Tiempo de molienda [hr]	A_0 [Å]	d [nm]
0	3,6158	201
20	3,6155	35
40	3,6162	29
80	3,6159	30

En la tabla Tabla 5-4 se pueden ver resultados para las muestras presentan los resultados de la difracción de rayos-X para las muestras de polvos que se esperaba formar un 5%v Mo₂C .

Tabla 5-4 Resultados de DRX para polvos de Cu-5 %v Mo₂C

Tiempo de molienda [hr]	A_{0Cu} [Å]	d_{Cu} [nm]	Cu [%p]	A_{0Mo} [Å]	d_{Mo} [nm]	Mo [%p]
0	3,6152	77	98,41	3,1478	220	1,59
20	3,6152	37	96,96	3,1478	111	3,04
40	3,6161	24	96,19	3,1489	119	3,81
80	3,6155	27	92,58	3,1472	44	7,42

En la tabla Tabla 5-5 se presentan los resultados de la difracción de rayos-X para las muestras de polvos que se esperaba formar un 10%v Mo_2C .

Tabla 5-5 Resultados de DRX para polvos de Cu-10 %v Mo_2C

Tiempo de molienda [hr]	A_{0Cu} [Å]	d_{Cu} [nm]	Cu [%p]	A_{0Mo} [Å]	d_{Mo} [nm]	Mo [%p]
0	3,6153	79	96,33	3,1476	83	3,67
20	3,6143	32	92,32	3,1464	34	7,68
40	3,6166	101	92,16	3,1484	43	7,84
80	3,617	103	87,54	3,1485	43	12,46

5.2 Material extruido

5.2.1 Micrografía SEM y análisis EDS

A continuación se presentan imágenes generadas a partir de electrones retrodispersados junto con un análisis EDS de las mismas.

Muestras molidas 40 horas

En este primer caso se presentan los resultados para las muestras de material extruido a partir de polvos molidos por 40 horas.

Muestras Cu-5%v Mo_2C

En la Figura 5-1 es posible ver una imagen de las muestras en las que se esperaba formar un 5%v Mo_2C con polvos molidos 40 horas.

Una imagen a partir de electrones retrodispersados nos permite identificar los elementos presentes en la muestra, así la imagen se genera en escala de grises en función del número atómico del elemento presente, siendo

los elementos más ligeros (como el caso del carbono) más oscuros y los elementos más pesados (como el caso del molibdeno) más claros.

Con lo anterior en mente, en la Figura 5-1 se puede distinguir una alta presencia de carbono (partículas negras) disperso en la muestra. Junto a lo anterior es posible ver que las 40 horas de molienda se logra dejar dispersas las partículas de molibdeno, pero dicho tiempo de molienda no es capaz de refinar, como se esperaba, el molibdeno haciendo que éste entre en solución sólida en la matriz de cobre.

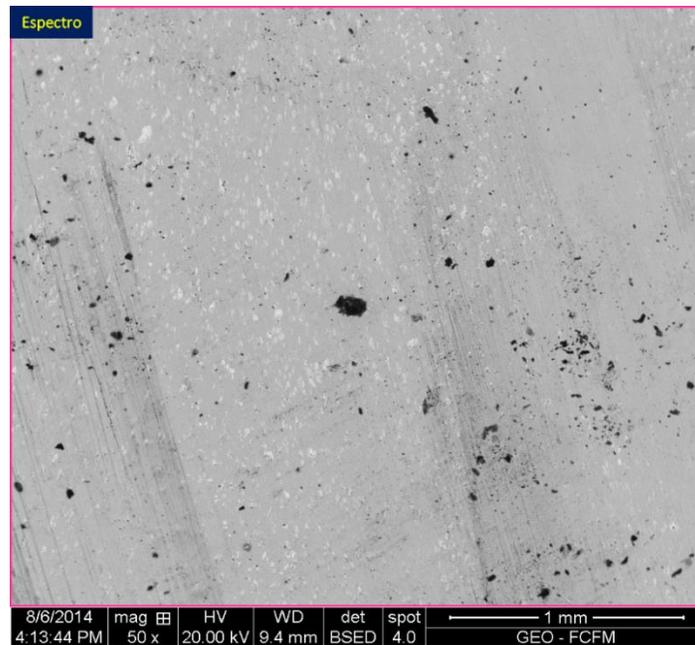


Figura 5-1 Imagen SEM/BSE de 50x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 40 horas.

En la Tabla 5-6 se puede ver el resultado de análisis EDS sobre la superficie mostrada en la Figura 5-1, en dicha tabla es posible notar una alta presencia de oxígeno debido a la oxidación de las muestras.

Junto a lo anterior es posible notar una alta presencia de carbono, llegando a más de 16%, lo cual es mucho más de lo que se esperaba encontrar en las muestras, lo anterior da cuenta de un agente contaminante en alguno de las etapas del proceso experimental.

Por otro lado, en análisis EDS detecta una alta presencia de Mo, no obstante lo anterior, como se ve en la Figura 5-1 y la Figura 5-2 dicho molibdeno no se encuentra en solución sólida como se esperaba.

Tabla 5-6 Análisis EDS Imagen SEM de 50x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 40 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]
Espectro	69,23	7,38	16,38	7,01

En la Figura 5-2 se logra ver una imagen de la misma muestra, pero esta vez con un mayor aumento. En dicha imagen es posible notar de mejor manera las islas de molibdeno (partículas blancas) que se encuentran dispersas en la matriz de cobre. Junto a lo anterior se puede ver en negro una gran partícula de carbono.

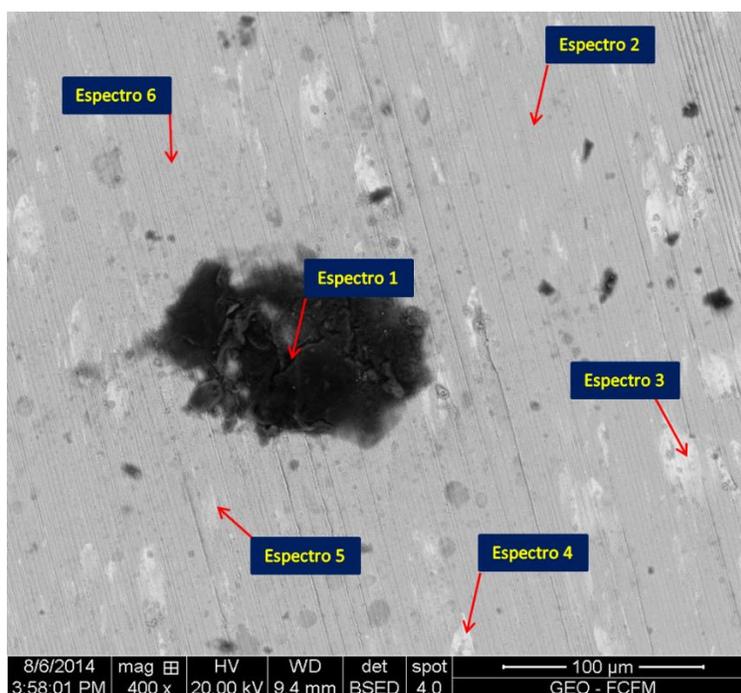


Figura 5-2 Imagen SEM/BSE de 400x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 40 horas.

En la Tabla 5-7 se presentan los resultados del análisis de EDS para los puntos que aparecen en la Figura 5-2.

Es posible notar en los espectros 1 y 5 una pequeña presencia de contaminantes. Junto a lo anterior se ve que el espectro 1 corresponde mayoritariamente a carbono, también es importante notar que en el caso de los espectros 1, 5 y 6 en los cuales, según la Figura 5-2 debería corresponder en su gran mayoría a cobre, el análisis EDS es capaz de

detectar la presencia de molibdeno en dichos puntos llegando, en el caso del espectro 5 a 5,72%p. Lo anterior da cuenta de la entrada en solución sólida de molibdeno en la matriz de cobre.

Tabla 5-7 Análisis EDS Imagen SEM de 400x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 40 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]	Si [%p]	S [%p]	Cl [%p]	Ca [%p]
Espectro 1	11,85	---	65,53	21,09	0,14	0,53	0,39	0,46
Espectro 2	77,26	1,71	19,04	1,99	---	---	---	---
Espectro 3	16,15	80,33	---	3,52	---	---	---	---
Espectro 4	20,19	59,40	14,87	5,55	---	---	---	---
Espectro 5	62,09	5,72	23,24	8,25	---	---	0,70	---
Espectro 6	76,85	2,26	18,68	2,22	---	---	---	---

A partir de la imagen de la Figura 5-2 se estima el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno presentes, con la técnica descrita en la norma ASTM E562, lo anterior con el objetivo de estimar el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo₂C.

Así, se obtiene que el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno corresponde a 3 [%v]. De la Tabla 5-1 se obtiene que el porcentaje en volumen de molibdeno de esta muestra es 3,29[%v]. Así, el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo₂C se estima que corresponde a 0,29 [%v].

Muestras Cu-10%v Mo₂C

En la Figura 5-3 es posible ver una imagen de las muestras en las que se esperaba formar un 10%v Mo₂C con polvos molidos 40 horas.

En dicha imagen, al igual que en el caso anterior, se logra visualizar una buena dispersión de las partículas de molibdeno, pero la molienda de 40 horas no es capaz de refinar de buena manera el molibdeno. Junto a lo anterior, es posible notar las partículas de carbono dispersas en homogéneamente en la muestra.

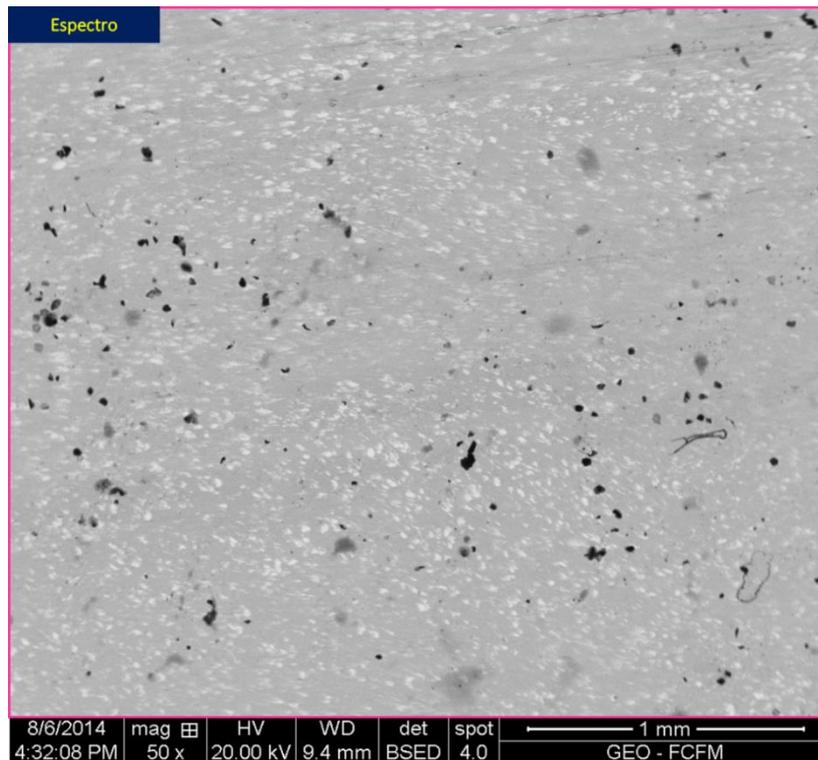


Figura 5-3 Imagen SEM/BSE de 50x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 40 horas.

En la Tabla 5-8 se puede ver el resultado de análisis EDS sobre la superficie mostrada en la Figura 5-3, en dicha tabla es posible notar una alta presencia de oxígeno debido a la oxidación de las muestras.

Además de lo antes descrito, también es posible notar una alta presencia de carbono, llegando a más de 12%, lo cual es mucho más de lo que se esperaba encontrar en las muestras, esto al igual que en la muestra anterior da cuenta de un agente contaminante en alguno de las etapas del proceso experimental.

Por otro lado, en análisis EDS detecta una alta presencia de Mo, no obstante lo anterior, como se ve en la Figura 5-3 y la Figura 5-4 dicho molibdeno no se encuentra en solución sólida como se esperaba.

Tabla 5-8 Análisis EDS Imagen SEM de 50x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 40 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]
Espectro	67,01	14,32	12,84	5,83

En la Figura 5-4 es posible ver una imagen de la misma muestra anterior, pero esta vez con un mayor aumento. En dicha imagen es posible notar de mejor manera las islas de molibdeno (partículas blancas) que se encuentran dispersas en la matriz de cobre.

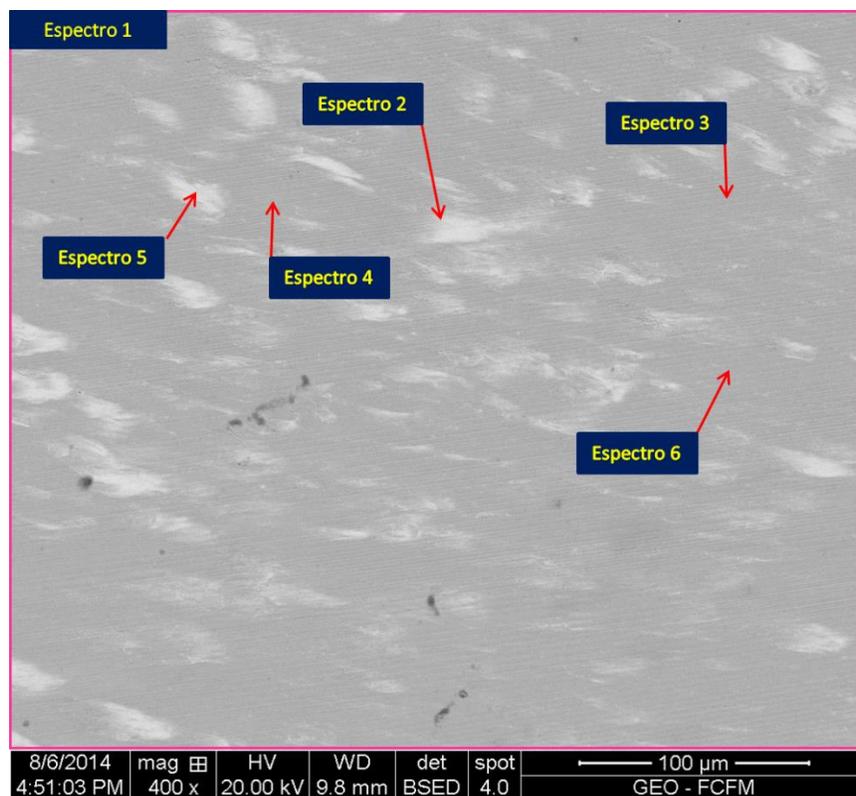


Figura 5-4 Imagen SEM/BSE de 400x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 40 horas.

En la Tabla 5-9 se presentan los resultados del análisis de EDS para los puntos que aparecen en la Figura 5-4

Es importante notar que en el caso de los espectros 3, 4 y 6 en los cuales, según la Figura 5-4 debería corresponder en su gran mayoría a cobre, el análisis EDS es capaz de detectar la presencia de molibdeno en dichos puntos llegando, en el caso del espectro 3 a 4,85%p. Lo anterior da cuenta de la entrada en solución sólida de molibdeno en la matriz de cobre.

Tabla 5-9 Análisis EDS Imagen SEM de 400x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 40 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]
Espectro 1	76,29	13,09	8,38	2,24
Espectro 2	22,13	72,44	---	5,43
Espectro 3	85,09	4,85	8,84	1,22
Espectro 4	78,46	4,48	15,76	1,30
Espectro 5	14,29	80,29	---	5,42
Espectro 6	87,95	1,98	9,04	1,04

A partir de la imagen de la Figura 5-4 se estima el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno presentes, con el objetivo de estimar el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo₂C.

Así, se obtiene que el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno corresponde a 5,5 [%v]. De la Tabla 5-2 se obtiene que el porcentaje en volumen de molibdeno de esta muestra es 6,25[%v]. Así, el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo₂C se estima que corresponde a 0,75 [%v].

Muestras molidas 80 horas

A continuación se presentan imágenes SEM junto con un análisis EDS de las mismas, para muestras extruidas a partir de polvos molidos durante 80 horas.

Muestras Cu-0%v Mo₂C

En la Figura 5-5 es posible ver una imagen de las muestras sin molibdeno con polvos molidos 80 horas.

En dicha Figura se distingue una alta presencia de carbono (partículas negras) disperso en la muestra.

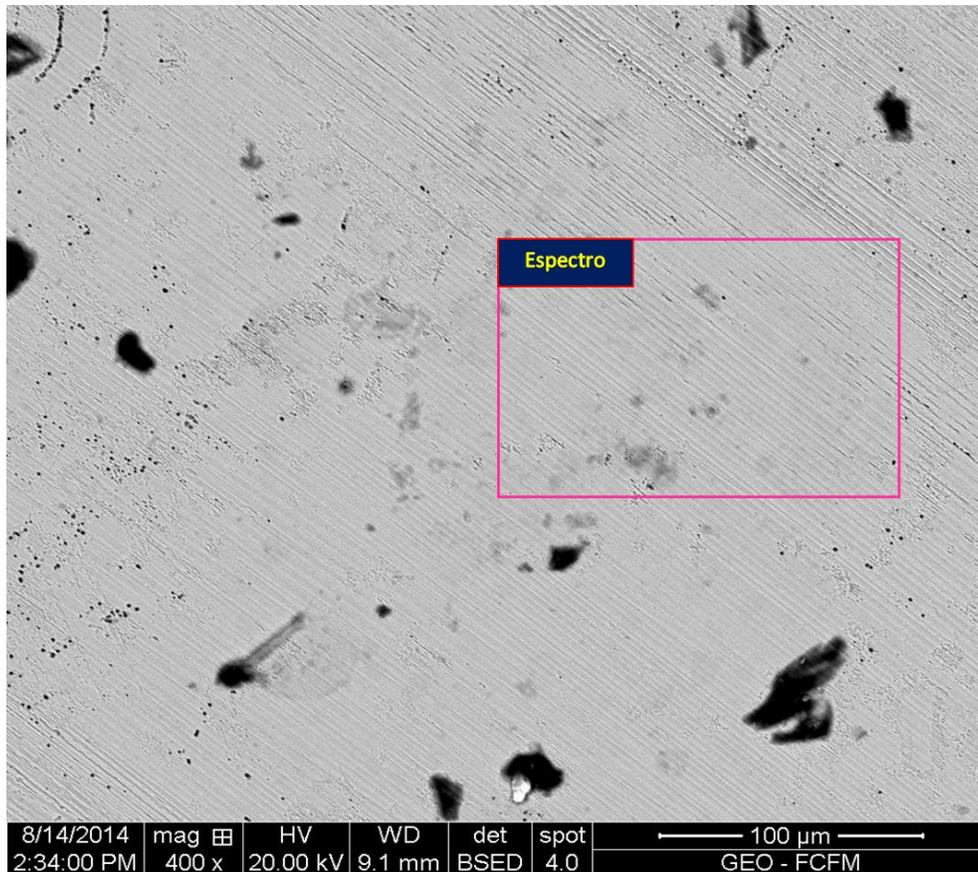


Figura 5-5 Imagen SEM/BSE de 400x para muestra Cu-0%v Mo₂C con polvo molido 80 horas.

En la Tabla 5-10 se ve el resultado de análisis EDS sobre la superficie mostrada en la Figura 5-5, en dicha tabla es posible notar una alta presencia de oxígeno debido a la oxidación de las muestras.

Además de lo antes descrito, tal como en las anteriores muestras, es posible notar una alta presencia de carbono, llegando a más de 9,88% en este caso.

Tabla 5-10 Análisis EDS Imagen SEM de 400x para muestra Cu-0%v Mo₂C con polvo molido 80 horas

Espectro	Cu [%op]	C [%op]	O [%op]
Espectro	87,84	9,88	2,28

En la Figura 5-6 es posible ver una imagen de la misma muestra anterior, pero esta vez con un mayor aumento. En dicha imagen es posible notar de mejor manera las partículas de carbono (partículas negras) que se encuentran dispersas en la matriz de cobre.

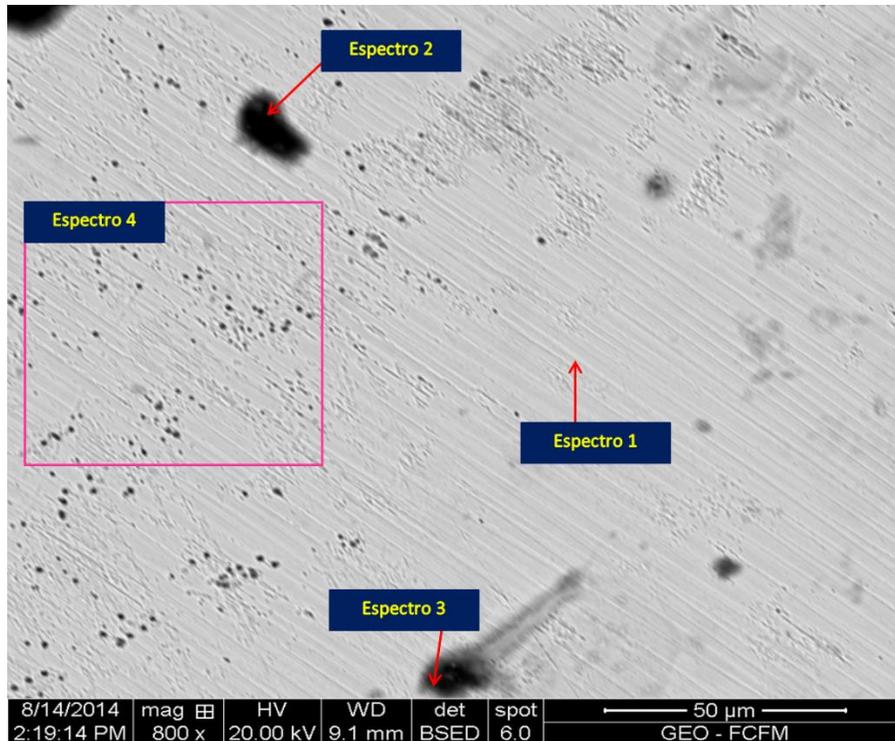


Figura 5-6 Imagen SEM/BSE de 800x para muestra Cu-0%v Mo₂C con polvo molido 80 horas.

En la Tabla 5-11 se presentan los resultados del análisis de EDS para los puntos que aparecen en la Figura 5-6.

Se puede ver en los espectros 2 y 3 una pequeña presencia de contaminantes, en el caso del nitrógeno, éste proviene del proceso de molienda ya que ésta se hace en un ambiente de nitrógeno.

El hierro proviene de las bolas de molienda, que al gastarse durante la molienda agregan hierro al polvo molido.

El cloro proviene de la solución que se utilizó para atacar las superficies antes de realizar en análisis EDS.

Como en las muestras anteriores, se detenta una gran presencia de partículas de carbono dispersas en la muestra.

Tabla 5-11 Análisis EDS Imagen SEM de 800x para muestra Cu-0%v Mo₂C con polvo molido 80 horas

Espectro	Cu [%p]	C [%p]	O [%p]	N [%p]	Si [%p]	Fe [%p]	Cl [%p]	F [%p]
Espectro 1	90.66	8.05	1.29	---	---	---	---	---
Espectro 2	30.61	45.59	13.71	8.06	0.25	0.34	0.14	---
Espectro 3	73.61	15.76	3.29	---	---	---	---	7.34
Espectro 4	87.59	10.38	2.03	---	---	---	---	---

Muestras Cu-5%v Mo₂C

En la Figura 5-7 es posible ver una imagen de las muestras en las que se esperaba formar un 5%v Mo₂C con polvos molidos 80 horas.

En dicha Figura se logra distinguir una alta presencia de carbono (partículas negras) disperso en la muestra. Junto a lo anterior es posible ver que las 80 horas de molienda logran dejar dispersas las partículas de molibdeno, pero dicho tiempo de molienda no es capaz de refinar como se esperaba el molibdeno y que éste entrara en solución sólida en la matriz de cobre. No obstante lo anterior la molienda de 80 horas logra refinar de mejor manera el molibdeno que la molienda de 40 horas.

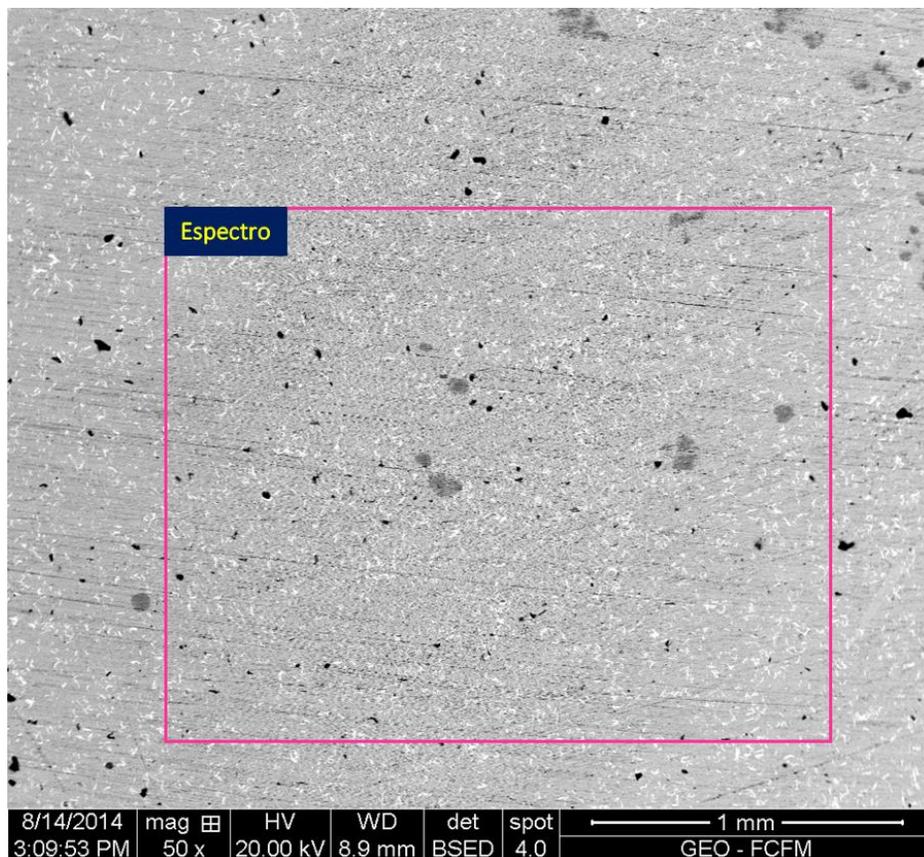


Figura 5-7 Imagen SEM/BSE de 50x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 80 horas.

En la Tabla 5-12 se puede ver el resultado de análisis EDS sobre la superficie mostrada en la Figura 5-7, en dicha tabla es posible notar una alta presencia de oxígeno debido a la oxidación de las muestras.

Junto a lo anterior es posible notar una alta presencia de carbono, llegando a más de 17%.

Por otro lado, en análisis EDS detecta una alta presencia de Mo, no obstante lo anterior, como se ve en la Figura 5-7 y la Figura 5-8 dicho molibdeno no se encuentra en solución sólida como se esperaba.

Tabla 5-12 Análisis EDS Imagen SEM de 50x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 80 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]
Espectro 1	70,22	7,06	17,19	5,53

En la Figura 5-8 es posible ver una imagen de la misma muestra anterior, pero esta vez con un mayor aumento. En dicha imagen se logra ver de mejor manera las islas de molibdeno (partículas blancas) que se encuentran dispersas en la matriz de cobre.

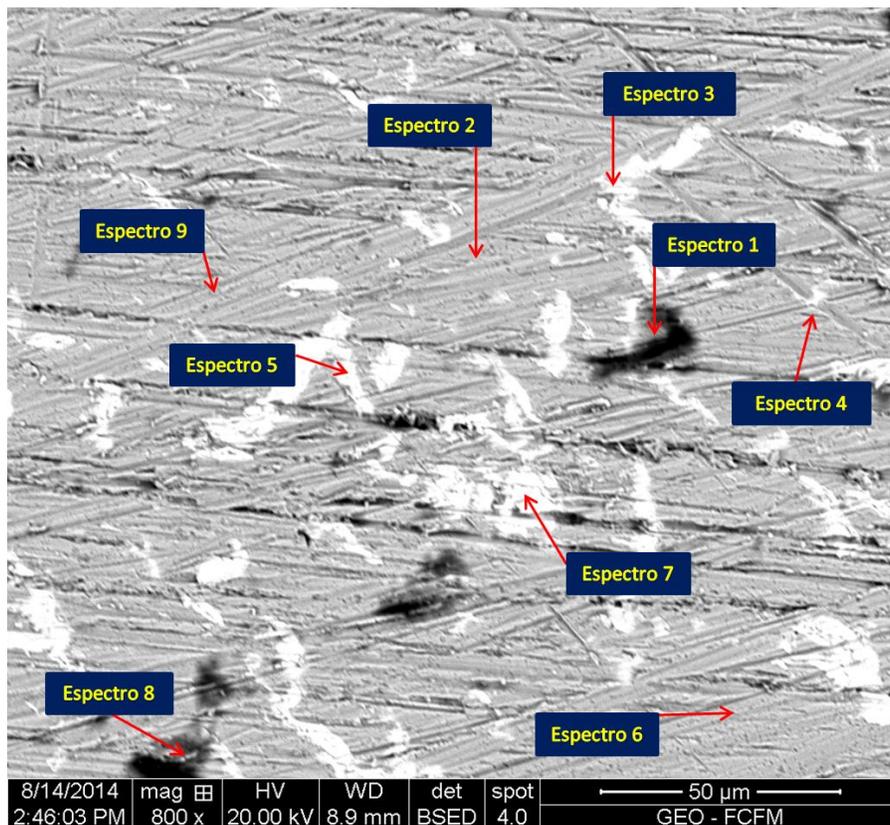


Figura 5-8 Imagen SEM/BSE de 800x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 80 horas.

En la Tabla 5-13 se presentan los resultados del análisis de EDS para los puntos que aparecen en la Figura 5-8

Es importante notar que en el espectro 4, según la Figura 5-8 debería corresponder en su gran mayoría a cobre, el análisis EDS es capaz de detectar la presencia de molibdeno en dicho punto llegando a 3,13%p. Lo anterior da cuenta de la entrada en solución sólida de molibdeno en la matriz de cobre.

Tabla 5-13 Análisis EDS Imagen SEM de 800x para muestra Cu-5%v Mo₂C con polvo molido 80 horas

Espectro	Cu [%op]	Mo [%op]	C [%op]	O [%op]	S [%op]
Espectro 1	43,08	---	49,63	6,00	1,29
Espectro 2	80,80	---	19,20	---	---
Espectro 3	32,71	34,40	27,66	5,23	---
Espectro 4	71,18	3,13	25,70	---	---
Espectro 5	34,15	38,62	27,23	---	---
Espectro 6	87,59	---	12,41	---	---
Espectro 7	33,33	28,34	38,33	---	---
Espectro 8	55,60	---	44,40	---	---
Espectro 9	81,22	---	18,78	---	---

A partir de la imagen de la Figura 5-8 se estima el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno presentes, con el objetivo de estimar el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo₂C.

Así, se obtiene que el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno corresponde a 3 [%v]. De la Tabla 5-1 se obtiene que el porcentaje en volumen de molibdeno de esta muestra es 3,68[%v]. Así, el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo₂C se estima que corresponde a 0,68 [%v].

Muestras Cu-10%v Mo₂C

En la Figura 5-9 es posible ver una imagen de las muestras en las que se esperaba formar un 10%v Mo₂C con polvos molidos 80 horas.

En dicha imagen, es posible ver una buena dispersión de las partículas de molibdeno, pero la molienda de 80 horas no es capaz de refinar de buena manera el molibdeno. Además, es posible notar las partículas de carbono dispersas en homogéneamente en la muestra. Junto a lo anterior, es posible ver una alta presencia de partículas de carbono presente en la muestra.

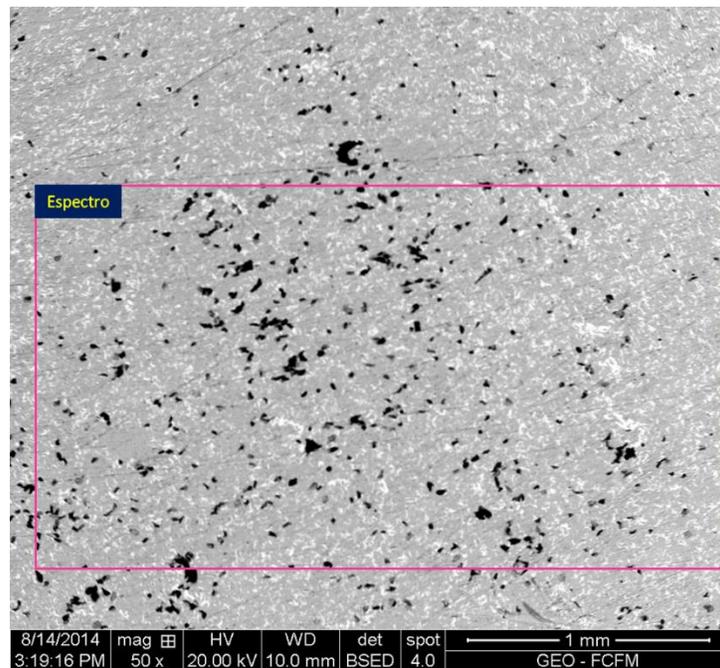


Figura 5-9 Imagen SEM/BSE de 50x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 80 horas.

En la Tabla 5-14 se puede ver el resultado de análisis EDS sobre la superficie mostrada en la Figura 5-9, en dicha tabla es posible notar una alta presencia de oxígeno debido a la oxidación de las muestras.

Además de lo antes descrito, también es posible notar una alta presencia de carbono, llegando a más de 18%, lo cual es mucho más de lo que se esperaba encontrar en las muestras, esto al igual que en las muestras anteriores da cuenta de un agente contaminante en alguno de las etapas del proceso experimental.

Por otro lado, en análisis EDS detecta una alta presencia de Mo, como se ve en Figura 5-9, Figura 5-10 y Figura 5-11 no se encuentra en solución sólida como se esperaba.

Tabla 5-14 Análisis EDS Imagen SEM de 50x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 80 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]
Espectro 1	61,30	15,27	18,31	5,12

En la Figura 5-10 es posible ver una imagen de la misma muestra anterior, pero esta vez con un mayor aumento.

En dicha imagen es posible notar de mejor manera las islas de molibdeno (partículas blancas) que se encuentran dispersas en la matriz de cobre.

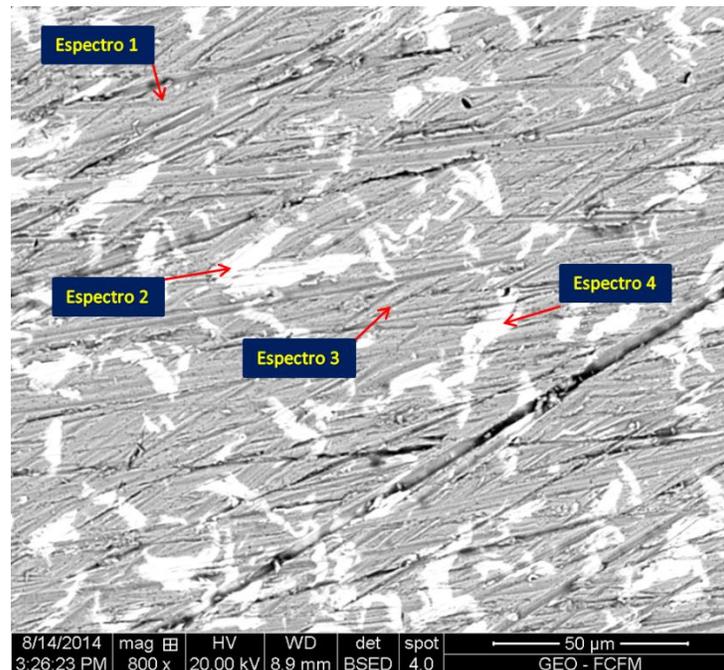


Figura 5-10 Imagen1 SEM/BSE de 800x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 80 horas.

En la Tabla 5-15 se puede ver el resultado de análisis EDS sobre la superficie mostrada en la Figura 5-10, en dicha tabla es posible notar una alta presencia de oxígeno debido a la oxidación de las muestras.

Además de lo antes descrito, también es posible notar una alta presencia de carbono, superando el 29%p, esto al igual que en la muestras

anteriores da cuenta de un agente contaminante en alguno de las etapas del proceso experimental.

Por otro lado, en análisis EDS detecta en el espectro 3 un 3,29 %p de molibdeno, el cual, tal como en las muestras anteriores, es atribuible a una entrada en solución sólida de molibdeno en la matriz de cobre.

Tabla 5-15 Análisis EDS Imagen1 SEM de 800x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 80 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]	Al [%p]
Espectro 1	74,41	---	20,95	3,91	0,73
Espectro 2	3,23	63,03	28,91	4,83	---
Espectro 3	72,62	3,29	20,39	3,71	---
Espectro 4	3,50	62,41	29,24	4,33	0,51

En la Figura 5-11 es posible ver una imagen de otra zona de la misma muestra.

En dicha imagen es posible notar de mejor manera las islas de molibdeno (partículas blancas) que se encuentran dispersas en la matriz de cobre. Es posible notar una de las partículas contaminantes de carbono en la muestra.

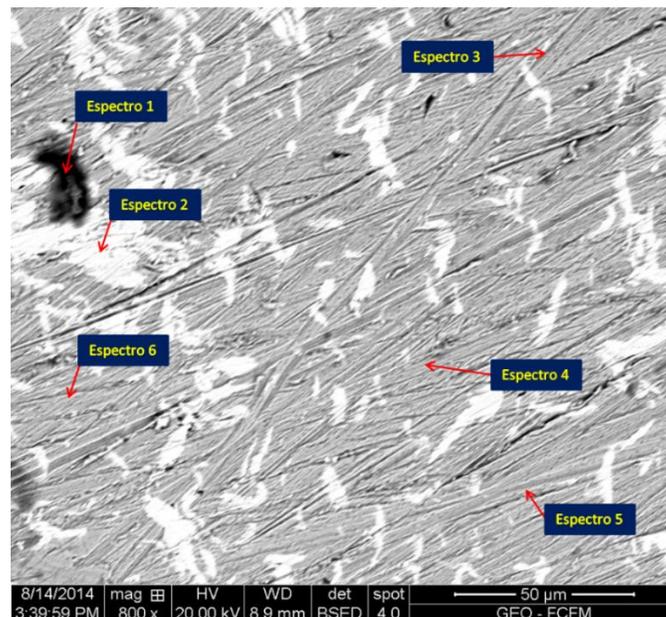


Figura 5-11 Imagen2 SEM/BSE de 800x para muestra Cu-10%v Mo₂C con polvo molido 80 horas.

En la Tabla 5-16 se puede ver el resultado de análisis EDS sobre la superficie mostrada en la Figura 5-11, en dicha tabla es posible notar una alta presencia de oxígeno debido a la oxidación de las muestras.

Además de lo antes descrito, también es posible notar una alta presencia de carbono, llegando a más de 38%p, esto al igual que en las muestras anteriores da cuenta de un agente contaminante en alguno de las etapas del proceso experimental.

Es importante notar que en el caso de los espectros 1, 3, 4 y 6 en los cuales, según la Figura 5-11 debería corresponder en su gran mayoría a cobre, el análisis EDS es capaz de detectar la presencia de molibdeno en dichos puntos, llegando en el caso del espectro 3 a 4,26%p. Que da cuenta de la entrada en solución sólida de molibdeno en la matriz de cobre.

Tabla 5-16 Análisis EDS Imagen2 SEM de 400x para muestra Cu-5%v Mo_2C con polvo molido 80 horas

Espectro	Cu [%p]	Mo [%p]	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Cl [%p]
Espectro 1	53,64	4,04	38,63	3,70	---	---
Espectro 2	3,28	54,12	30,40	12,20	---	---
Espectro 3	69,44	4,26	22,65	3,65	---	---
Espectro 4	75,86	4,07	17,61	2,47	---	---
Espectro 5	72,11	2,78	20,26	3,68	0,73	0,44
Espectro 6	76,39	---	21,48	2,13	---	---

A partir de la imagen de la Figura 5-10 y Figura 5-11 se estima el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno presentes, con el objetivo de estimar el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo_2C

Así, se obtiene que el porcentaje en volumen de las partículas de molibdeno corresponde a 7,25 [%v]. De la Tabla 5-2 se obtiene que el porcentaje en volumen de molibdeno de esta muestra es 3,68[%v]. Así, el porcentaje en volumen de molibdeno disponible para formar Mo_2C se estima que corresponde a 0,68 [%v].

En la Tabla 5-17 se presenta un resumen de los porcentajes en volumen de molibdeno disponible para formar Mo_2C

Tabla 5-17 Resumen de porcentajes en volumen de molibdeno en solución sólida estimados.

Muestra	Mo [%v]
Cu-5%v Mo_2C 40h	0,29
Cu-10%v Mo_2C 40h	0,75
Cu-5%v Mo_2C 80h	0,68
Cu-10%v Mo_2C 80h	1,49

5.2.2 Análisis DRX muestras extruidas

En la tabla Tabla 5-18 se presentan los resultados de la difracción de rayos-X para las muestras de material extruido a partir de polvos molidos 80 horas.

Tabla 5-18 Resultados de DRX para muestras extruidas a partir de polvos molidos 80 horas

Muestra	A_{0Cu} [nm]	d_{Cu} [nm]	e_0	Cu [%p]	Mo [%p]
Cu-0%v Mo_2C	3,6173	77,17	0,04078	100	---
Cu-5%v Mo_2C	3,6172	60,03	0,03217	96,4	3,63
Cu-10%v Mo_2C	3,6177	58,83	0,02139	92,5	7,467

5.2.3 Densidad post-extrusión

Las densidades relativas calculadas para cada aleación estudiada se resumen en la Tabla 5-19

Tabla 5-19 Densidades obtenidas luego de extruir

Muestra	Peso [gr]	Largo [mm]	Diámetro [mm]	Densidad medida [gr/ml]	Densidad teórica [gr/ml]	Densidad relativa [%]
Cu-0%v Mo₂C 40 h	17,39	65,40	6,40	8,27	8,960	92,29
Cu-5%v Mo₂C 40 h	14,73	52,80	6,45	8,54	8,957	95,34
Cu-10%v Mo₂C 40 h	14,21	52,50	6,35	8,55	8,954	95,48
Cu-0%v Mo₂C 80 h	12,06	50,65	6,05	8,28	8,960	92,41
Cu-5%v Mo₂C 80 h	13,50	57,55	5,90	8,58	8,957	95,79
Cu-10%v Mo₂C 80 h	13,25	50,95	6,25	8,48	8,954	94,71

5.2.4 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica fue medida en las tres aleaciones fabricadas: Cu-0%v Mo_2C , Cu-5%v Mo_2C y Cu-10%v Mo_2C , obtenidas en el molino attritor y posterior extrusión. Este ensayo se realiza en el Departamento de Materiales de la Universidad de Concepción, con un equipo basado en el Puente Kelvin. En la Tabla 5-20 se presentan los resultados de las mediciones obtenidos para estas aleaciones.

Tabla 5-20 Resumen de mediciones de conductividad eléctrica

Muestra	Forward M1 [$\mu\Omega$]	Reverse M1 [$\mu\Omega$]	Forward M2 [$\mu\Omega$]	Reverse M1 [$\mu\Omega$]	ρ Estimado [$\mu\Omega\text{cm}$]
Cu-0%v Mo_2C 40 h	45,5	37,3	24,4	16,8	1,80
Cu-5%v Mo_2C 40 h	38,3	27,1	21,5	13,3	1,81
Cu-10%v Mo_2C 40 h	40,0	34,2	22,8	15,2	2,01
Cu-0%v Mo_2C 80 h	40,0	38,2	21,3	19,6	2,06
Cu-5%v Mo_2C 80 h	44,1	42,2	22,7	21,4	2,16
Cu-10%v Mo_2C 80 h	41,4	39,6	18,2	17,1	2,14

Con los valores de resistividad (ρ) de la tabla anterior se calcula el porcentaje IACS, los resultados se presentan en la Tabla 5-21.

Tabla 5-21 Resumen conductividades eléctricas obtenidas

Muestra	Área [cm^2]	Largo [cm]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	IACS [%]
Cu-0%v Mo_2C 40 h	0,28	6,50	1,80	95,8%
Cu-5%v Mo_2C 40 h	0,28	5,28	1,81	95,2%
Cu-10%v Mo_2C 40 h	0,28	5,28	2,01	85,6%
Cu-0%v Mo_2C 80 h	0,28	5,48	2,06	83,4%
Cu-5%v Mo_2C 80 h	0,28	5,70	2,16	79,5%
Cu-10%v Mo_2C 80 h	0,28	5,00	2,14	80,3%

Los cálculos del porcentaje IACS (Estándar Internacional de Cobre Recocido, de sus siglas en inglés: International Annealed Copper Standard) se basan en que el valor de 100% IACS es de 58.1 [S/m] para el cobre recocido.

5.2.5 Resistencia al ablandamiento

La dureza medida (microdureza Vickers) fue obtenida en las probetas maquinadas de las barras provenientes del proceso de extrusión, en donde se escogieron las probetas con durezas similares para poder someterlas y medir la dureza posterior a dicho tratamiento.

En la Tabla 5-22 se pueden ver los resultados de dichas mediciones para muestras extruidas a partir de polvos molidos 40 horas.

Tabla 5-22 Resumen resultados Resistencia al ablandamiento para muestras de 40 horas

Temperatura [°C]	Cu-0%v <i>Mo₂C</i> 40 h	Cu-5%v <i>Mo₂C</i> 40 h	Cu-10%v <i>Mo₂C</i> 40 h
	Microdureza Vickers[HV]	Microdureza Vickers[HV]	Microdureza Vickers[HV]
T. Ambiente	175	233	232
400	173	212	222
500	170	204	212
600	157	199	209
700	133	187	200
800	46	74	150
900	37	53	62

En la Tabla 5-23 se pueden ver los resultados para muestras extruidas a partir de polvos molidos 80 horas.

Tabla 5-23 Resumen resultados Resistencia al ablandamiento para muestras de 80 horas

Temperatura [°C]	Cu-0%v <i>Mo₂C</i> 80 h	Cu-5%v <i>Mo₂C</i> 80 h	Cu-10%v <i>Mo₂C</i> 80 h
	Microdureza Vickers[HV]	Microdureza Vickers[HV]	Microdureza Vickers[HV]
T. Ambiente	172	212	234
400	170	199	229
500	163	191	213
600	154	185	207
700	107	148	192
800	71	138	177
900	30	63	92

5.2.6 Ensayos de compresión

Se realizan ensayos de compresión a las 3 aleaciones estudiadas, que corresponden a $Cu\ 0\%v\ Mo_2C$, $5\%v\ Mo_2C$ y $10\%v\ Mo_2C$.

Todos los ensayos son realizados bajo las mismas condiciones de temperatura y velocidad de compresión como se detalló anteriormente.

Cu - 0% Mo_2C

Como se puede apreciar en la Figura 5-12, el límite de fluencia del material estudiado corresponde a la intersección de ambas curvas, que en este caso corresponde a 648 [MPa].

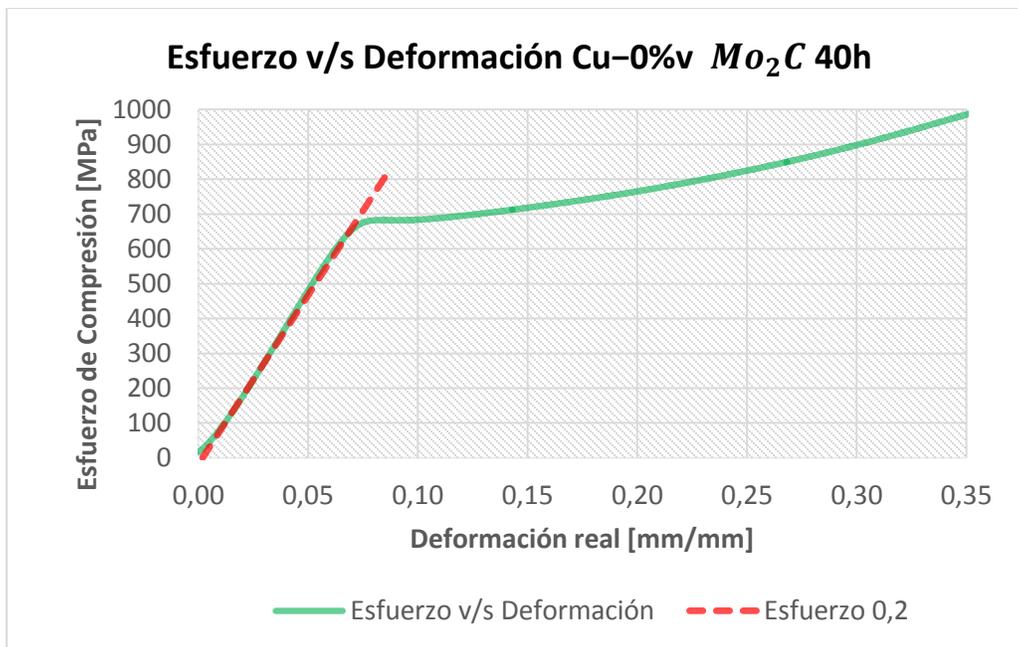


Figura 5-12 Ensayo de compresión Cu-0%v Mo_2C 40 horas de molienda

En la Figura 5-14 se observa el límite de fluencia del material estudiado, éste es la intersección de ambas curvas y para este caso corresponde a 520 [MPa].

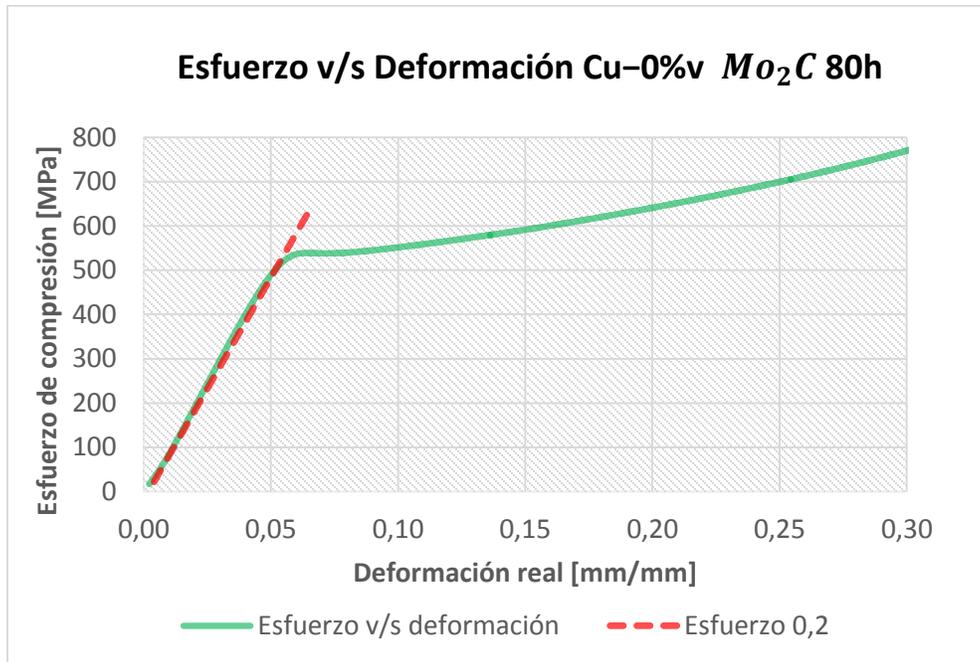


Figura 5-13 Ensayo de compresión Cu-0%v Mo_2C 80 horas de molienda

Cu - 5% Mo_2C

Como se puede apreciar en la Figura 5-14, el límite de fluencia del material estudiado corresponde a la intersección de ambas curvas y en este caso es a 715 [MPa].

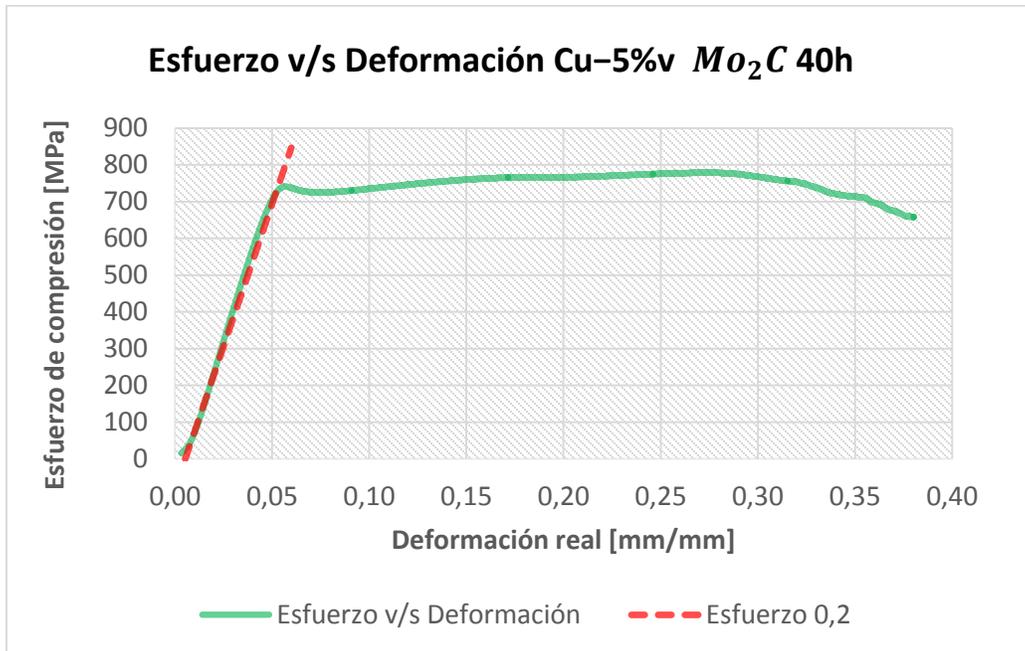


Figura 5-14 Ensayo de compresión Cu-5%v Mo₂C 40 horas de molienda

Como se aprecia en la Figura 5-15, el límite de fluencia del material estudiado es la intersección de ambas curvas, que en este caso corresponde a 621 [MPa].

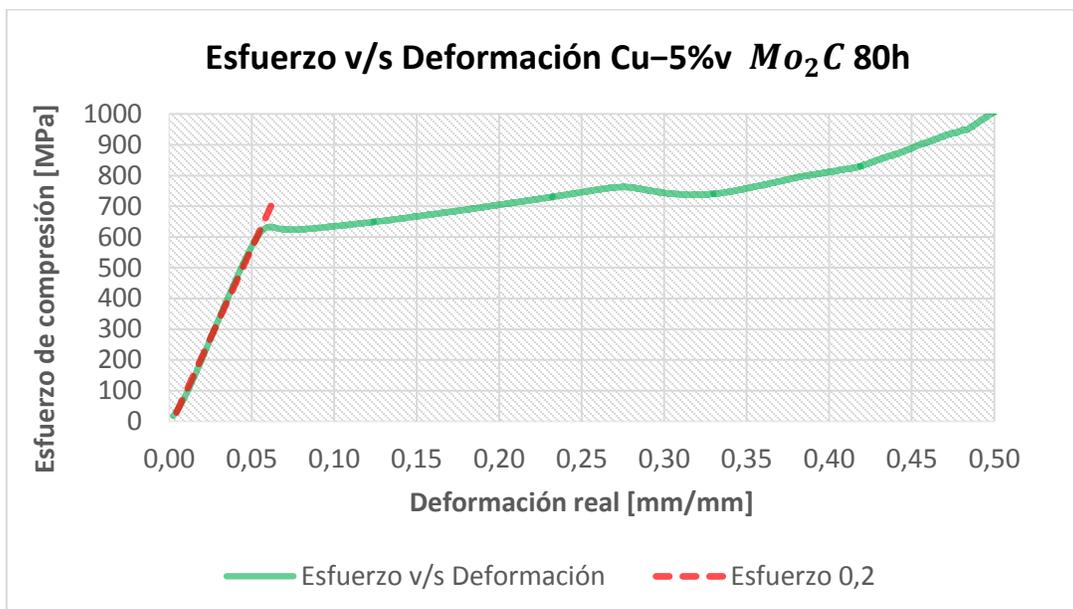


Figura 5-15 Ensayo de compresión Cu-5%v Mo₂C 80 horas de molienda

Cu - 10%v Mo₂C

Como se puede apreciar en la Figura 5-16, el límite de fluencia del material estudiado corresponde a la intersección de ambas curvas, que en este caso es 744 [MPa].

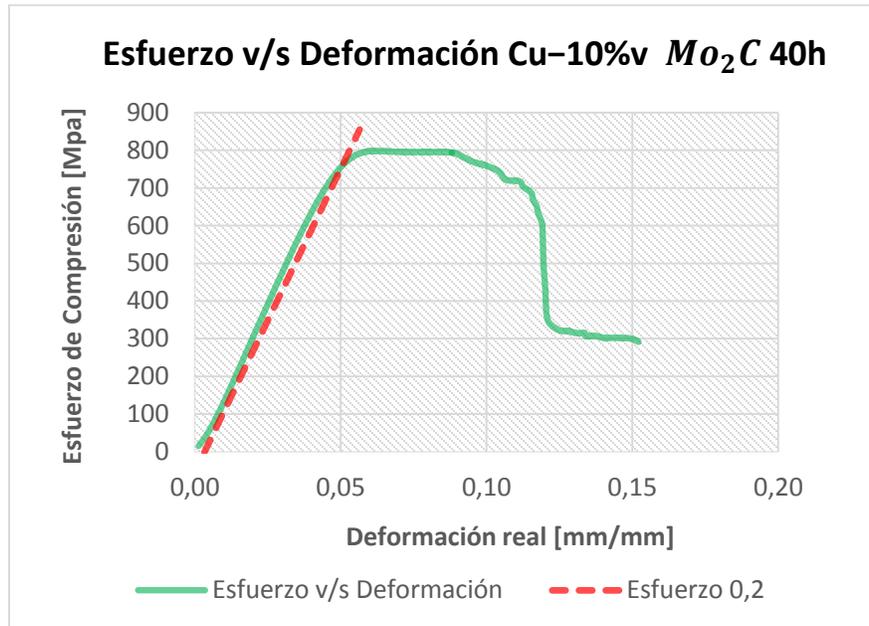


Figura 5-16 Ensayo de compresión Cu-10%v Mo₂C 40 horas de molienda

Como se puede apreciar en la Figura 5-17, el límite de fluencia del material estudiado corresponde a la intersección de ambas curvas, que en este caso es 620 [MPa].

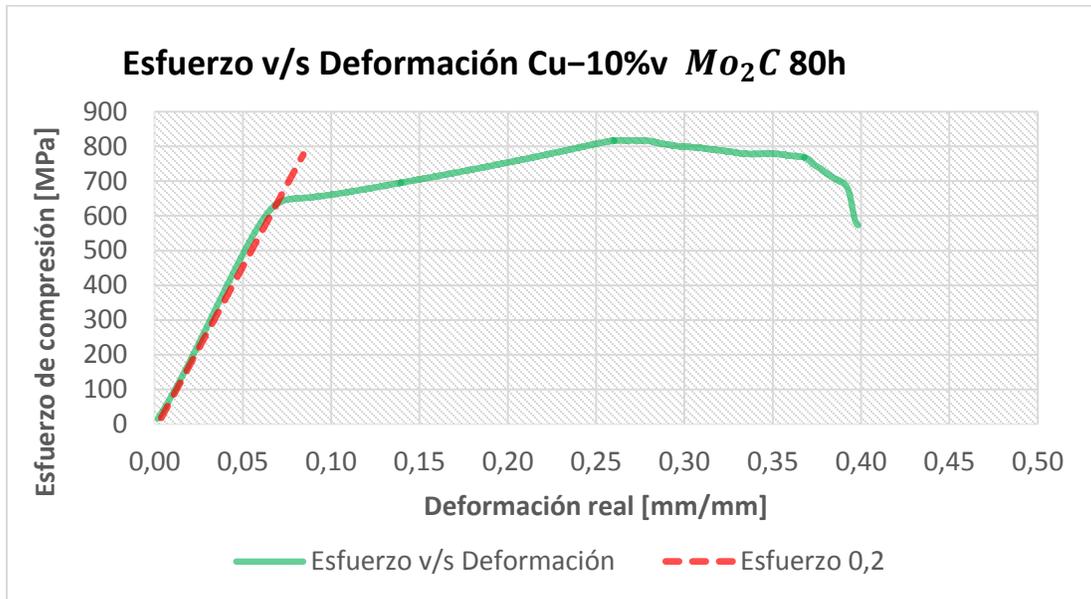


Figura 5-17 Ensayo de compresión Cu-10%v Mo₂C 80 horas de molienda

En la Tabla 5-24 se resumen los parámetros obtenidos de las curvas de compresión expuestas anteriormente.

Tabla 5-24 Resumen Límites de fluencia obtenidos experimentalmente y deformación de las muestras

Muestra	Límite de Fluencia [MPa]
Cu-0%v Mo₂C 40 h	648
Cu-5%v Mo₂C 40 h	715
Cu-10%v Mo₂C 40 h	744
Cu-0%v Mo₂C 80 h	520
Cu-5%v Mo₂C 80 h	621
Cu-10%v Mo₂C 80 h	620

5.2.7 Modelo de Besterici

A modo de comparación, se toma el modelo de Besterici [8] para determinar, de acuerdo a sus distintos agentes aditivos de la ecuación, el límite de fluencia teórico para cada muestra extruida con polvos molidos 80 horas.

El modelo de Besterici corresponde a la ecuación (3-2), de la cual se desprenden los siguientes factores aditivos:

R_{PN} : Endurecimiento de Peierls – Nabarro [MPa]

R_S : Contribución endurecimiento por sustitución [MPa]

R_D : Contribución endurecimiento por dislocaciones [MPa].

R_{LC} : Contribución endurecimiento por subgranos, de acuerdo a Langford – Cohen [MPa].

R_P : Contribución directa de endurecimiento por partículas [MPa].

En la siguiente sección se detalla cómo se obtuvo cada factor aditivo de la ecuación de Besterici

Endurecimiento de Peierls – Nabarro

Correspondiente a la ecuación (3-3), se consideró que al igual que en el trabajo de Espinoza [6], tomando como referencia los parámetros del cobre puro [15], la contribución de Peierls - Nabarro equivale a $\sigma_0=26$ [MPa].

Endurecimiento por sustitución

Según Besterici [8] este factor se puede considerar como $\sigma_s=5$ [MPa], para metales donde su red se ve distorsionada por átomos sustitutos.

Endurecimiento por dislocaciones

La contribución por la densidad de dislocaciones, la que puede ser calculada por la ecuación (3-4), y en donde: $\alpha=0,2$ [8], $G=42,1$ [GPa], [16], $b=0,256$ [nm] para cobre [6].

Por otro lado, la densidad de dislocaciones se debe calcular a partir de los datos entregados por el análisis de difracción de rayos x, se puede determinar directamente el parámetro de red y el factor de forma. Es entonces a partir de estos dos parámetros, que se logra hacer una estimación de la densidad de dislocaciones en la red utilizando la ecuación (3-18).

La Tabla 5-25 a continuación resume las densidades de dislocación obtenidas por las cinco aleaciones estudiadas:

Tabla 5-25 Densidades de dislocación obtenidas para todas las aleaciones

Aleación	a [Å]	e	Densidad de dislocaciones [m/m³]
Cu-0%v Mo₂C	3,6173	0,04078	5,08376E+15
Cu-5%v Mo₂C	3,6172	0,03217	3,16386E+15
Cu-10%v Mo₂C	3,6177	0,02139	1,39835E+15

Reemplazando la densidad de dislocaciones en la ecuación (3-4) se obtiene para aleación los resultados que se resumen en la Tabla 5-26.

Tabla 5-26 Esfuerzo por densidad de dislocaciones

Aleación	Esfuerzo por Densidad de dislocaciones [MPa]
Cu-0%v Mo₂C	307
Cu-5%v Mo₂C	242
Cu-10%v Mo₂C	161

Contribución de subgranos

La cuantificación del aporte al límite elástico provocado por el tamaño de grano presente en el material se puede calcular usando la ecuación (3-6), en la que están presentes dos factores: la constante k_{LC} que según Dunstan [17] se estima en $0,055 [MPa\sqrt{m}]$. El otro factor que incide en este mecanismo es la dimensión promedio del tamaño de grano en el material. Para tener una estimación aceptable de este parámetro, se recurre a los resultados obtenidos del DRX, del que se pudo desprender los tamaños de cristalita, entonces se toma como primera aproximación el tamaño de grano como el tamaño de cristalita presente encontrado.

Los tamaños de grano encontrados para cada aleación en este estudio son:

Tabla 5-27 Tamaños de grano de las aleaciones

Aleación	Tamaño de grano [nm]
Cu-0%v Mo₂C	77
Cu-5%v Mo₂C	60
Cu-10%v Mo₂C	59

A raíz de los tamaños de grano obtenidos, se puede estimar el aporte al endurecimiento por este mecanismo, los cuales se presentan en la Tabla 5-26:

Tabla 5-28 Esfuerzo de Hall Petch

Aleación	Hall Petch [MPa]
Cu-0%v Mo₂C	198
Cu-5%v Mo₂C	224
Cu-10%v Mo₂C	227

Endurecimiento por dispersión

Finalmente, el aporte al endurecimiento provocado por partículas, también llamado de Orowan, se pudo determinar gracias a la ecuación (3-5), en la que intervenían los siguientes parámetros: $M=3.07$ para materiales fcc [6], $\nu = 0.34$ (Modulo de Poisson), $G=42.1$ [GPa], $b=0.256$ [nm], ambos igual que para el caso de Endurecimiento por dislocaciones, f_v : fracciones en volumen reales presentes en cada aleación, presentadas en la Tabla 5-17 y finalmente el diámetro de partícula, el cual se adopta como 13[nm] según Pinto-Castilla[18], en trabajo sobre síntesis de carburos.

Los resultados obtenidos finalmente para cada aleación se presentan en la Tabla 5-29 son los siguientes:

Tabla 5-29 Esfuerzo por partículas en dispersión

Aleación	Orowan [MPa]
Cu-0%v Mo₂C	0
Cu-5%v Mo₂C	154
Cu-10%v Mo₂C	229

A modo de resumen se puede ver la Tabla 5-30 que contiene todas las contribuciones y el resultado de la adición de todos los mecanismos, que resultan en el límite de fluencia que se esperaría para las aleaciones en estudio:

Tabla 5-30 Resumen de todos los aportes considerados por Besterci

Aleación	Peils Nabarro [MPa]	Sustitución [MPa]	Densidad de dislocaciones [MPa]	Tamaño de Grano [MPa]	Partículas [MPa]	TOTAL [MPa]
Cu-0%v Mo₂C	26	5	307	198	0	536
Cu-5%v Mo₂C	26	5	242	224	154	652
Cu-10%v Mo₂C	26	5	161	227	229	648

6 Discusión

A lo largo de este capítulo, se discuten los resultados que se presentaron en el capítulo anterior.

6.1 Polvos

6.1.1 Análisis químico

En los siguientes párrafos se discute, a partir de las Tablas Tabla 5-1 y Tabla 5-2, la evolución de la cantidad de molibdeno y carbono presente en las muestras de $Cu - 5\% Mo_2C$ y $Cu - 10\% Mo_2C$, en función del tiempo de molienda.

Muestras de Cu - 5% Mo₂C

En la curva de color verde de la Figura 6-1 se puede ver cómo evoluciona la cantidad de molibdeno presente en las muestras en función del tiempo de molienda. En esta figura también es posible ver en la curva de color rojo la cantidad nominal (4,67%p) de molibdeno que se le agregó a los polvos antes de la molienda. Dicha cantidad corresponde a lo requerido para formar 5%v Mo_2C .

En la Figura 6-1 se aprecia que al aumentar el tiempo de molienda, también aumenta la cantidad de molibdeno presente en las muestras.

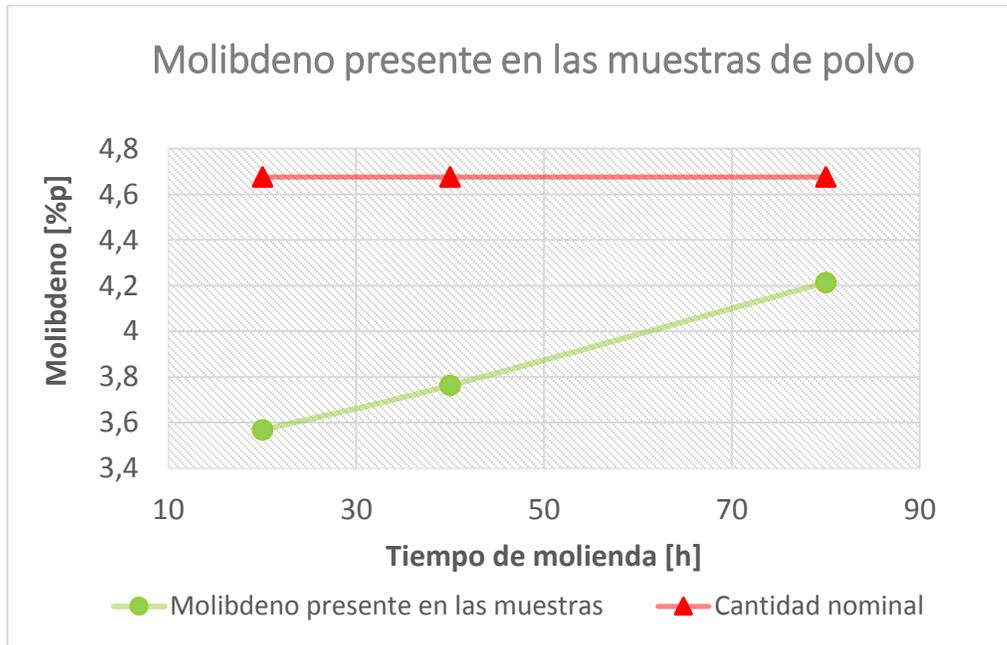


Figura 6-1 Evolución de la cantidad de molibdeno presente en las muestras de polvo de Cu - 5% Mo₂C.

En la Figura 6-2 se puede ver cómo evoluciona la cantidad de carbono presente en las muestras, en función del tiempo de molienda. En dicha figura también es posible ver la cantidad nominal (0,29%p) de carbono que se requiere para formar 5%v Mo₂C.

En la Figura 6-2 se aprecia que al aumentar el tiempo de molienda, también aumenta la cantidad de carbono presente en las muestras, llegando a un máximo para 40 horas de molienda. Lo anterior es atribuible a que para 40 horas los polvos de cobre y molibdeno ya se encuentran saturados de carbono, lo que no permite una mayor entrada de carbono en solución sólida en los polvos.

También es importante notar que para todos los tiempos de molienda, la cantidad de carbono presente es mayor a la cantidad requerida para formar 5%v Mo_2C .

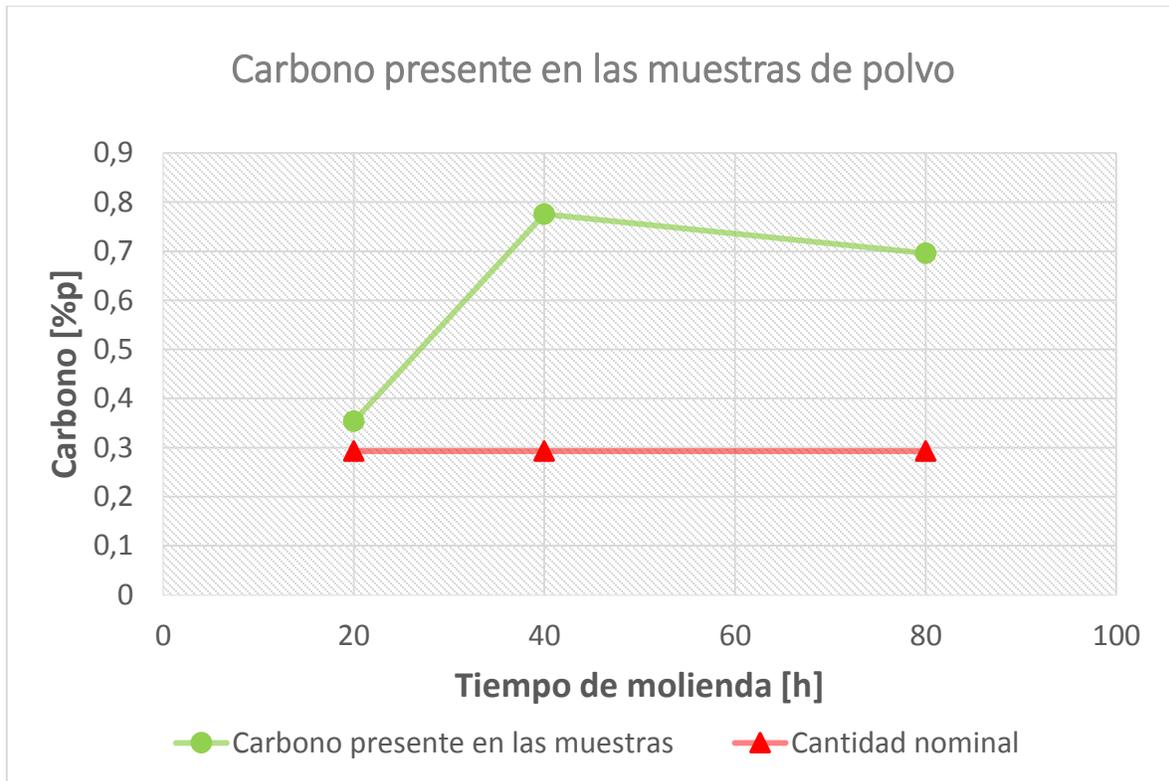


Figura 6-2 Evolución de la cantidad de carbono presente en las muestras de polvo de $Cu - 5\%v Mo_2C$.

Muestras de Cu - 10% Mo₂C

En la curva de color verde de la Figura 6-3 se puede ver cómo evoluciona la cantidad de molibdeno presente en las muestras en función del tiempo de molienda. En dicha figura también es posible ver, en la curva de color rojo, la cantidad nominal (9,35 %p) de molibdeno que se requiere para formar 10%v Mo₂C.

En la Figura 6-3 se aprecia que al aumentar el tiempo de molienda, también aumenta la cantidad de molibdeno presente en las muestras.

Junto a lo anterior, es importante notar que para 80 horas de molienda se alcanza la cantidad suficiente de molibdeno para formar 10%v Mo₂C.

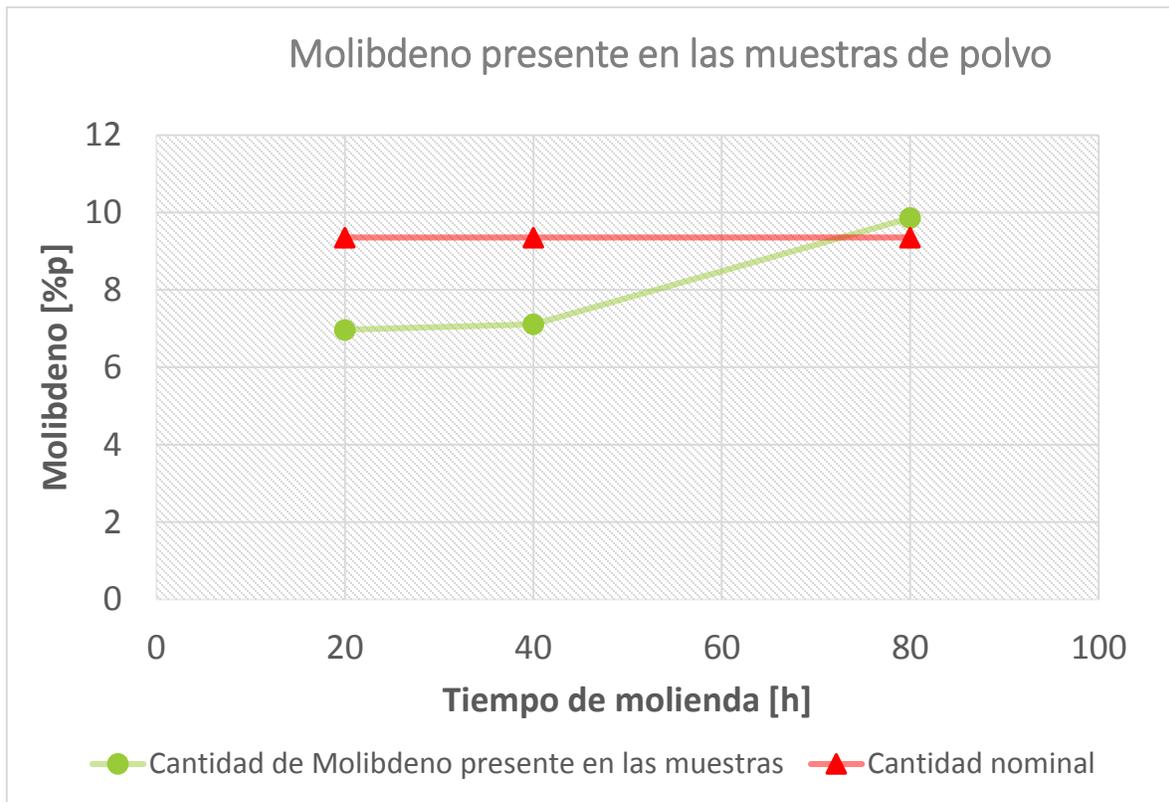


Figura 6-3 Evolución de la cantidad de molibdeno presente en las muestras de polvo de Cu - 10%v Mo₂C.

En la Figura 6-4 se puede ver cómo evoluciona la cantidad de carbono presente en las muestras, en función del tiempo de molienda. En dicha figura también es posible ver la cantidad nominal (0,29%p) de carbono que se requiere para formar 10%v Mo₂C.

En la Figura 6-4 es posible notar que al aumentar el tiempo de molienda, tal como las muestras de $5\%v Mo_2C$, aumenta la cantidad de carbono presente en las muestras, llegando a un máximo para 40 horas de molienda.

Junto a lo anterior, también es importante notar que para todos los tiempos de molienda, la cantidad de carbono presente es mayor a la cantidad requerida para formar $10\%v Mo_2C$.

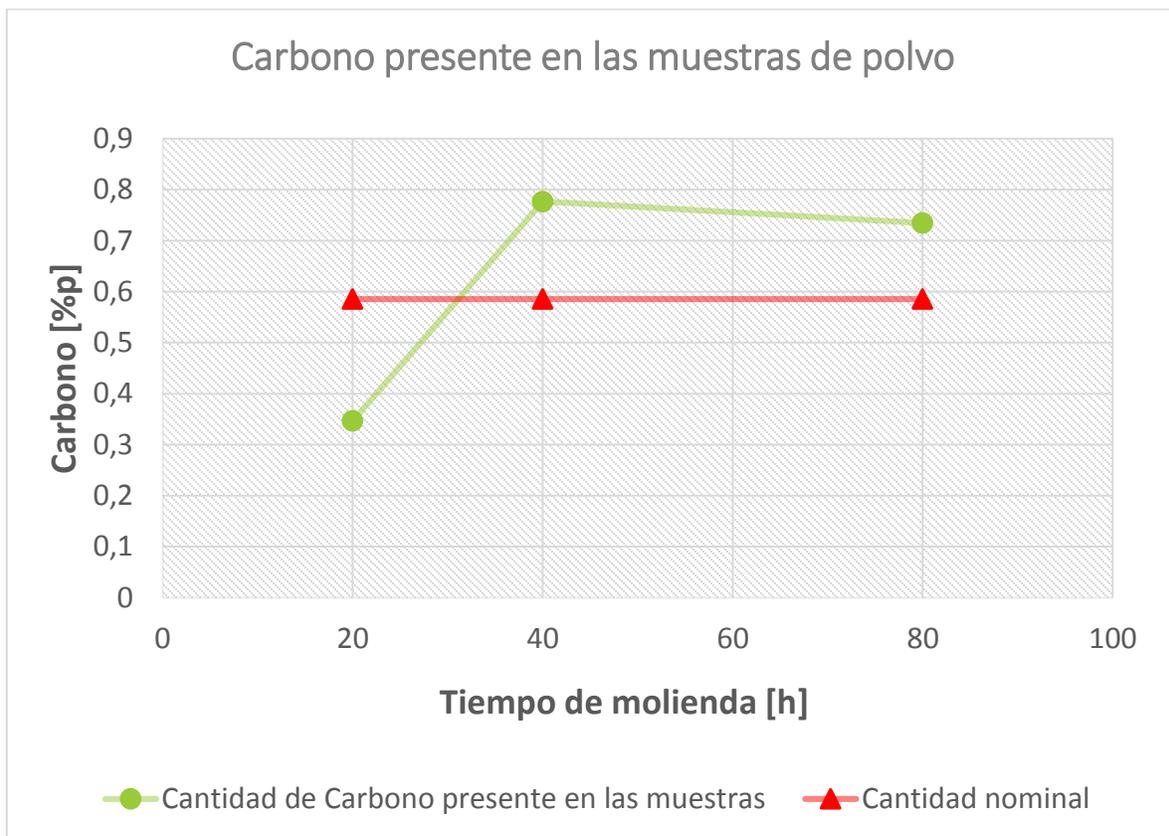


Figura 6-4 Evolución de la cantidad de carbono presente en las muestras de polvo de $Cu - 10\%v Mo_2C$.

6.1.2 Análisis DRX

En la Figura 6-5 es posible ver la evolución del parámetro de red del cobre en función del tiempo de molienda. Para 80 horas de molienda el parámetro de red aumenta, de lo anterior frecuentemente se asume una entrada en solución sólida del molibdeno en el cobre, lo cual era uno de los objetivos del aleado mecánico.

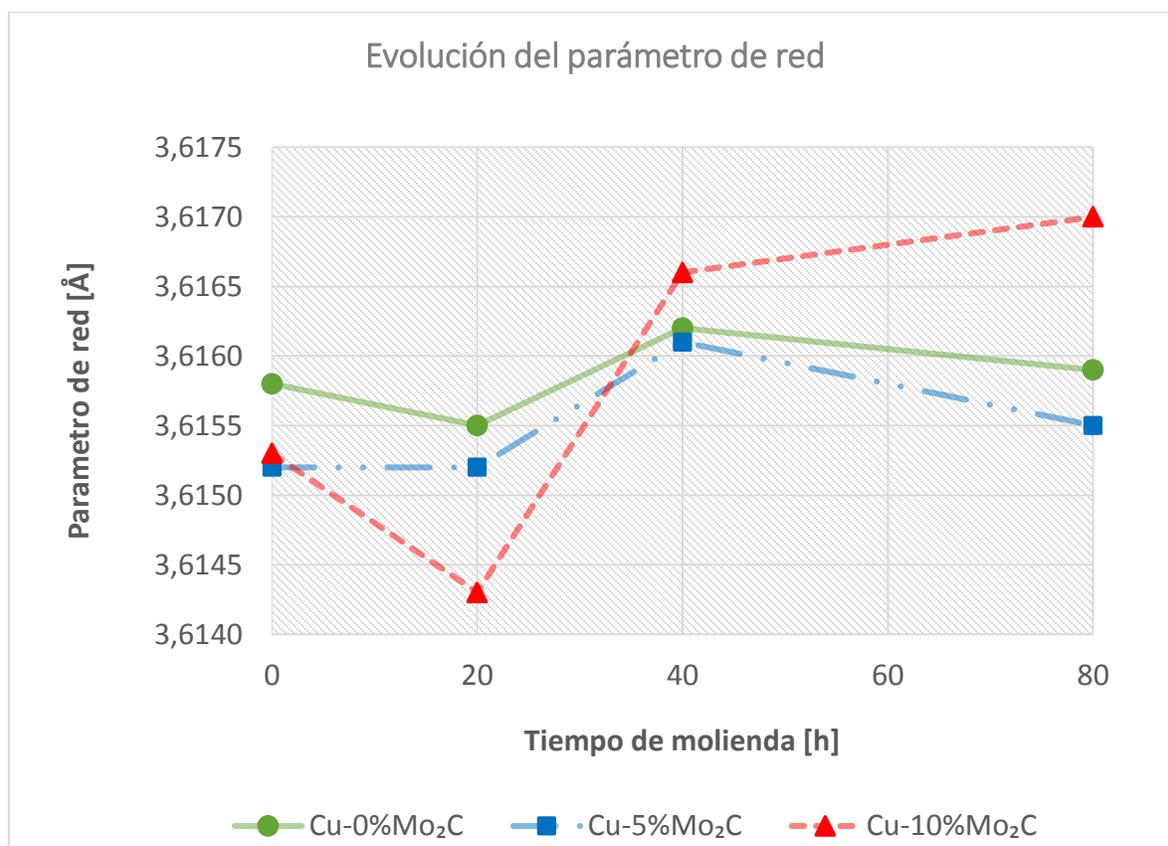


Figura 6-5 Parámetro de red en función del tiempo de molienda

En la Figura 6-6 es posible ver la dependencia del tamaño de grano, aproximado por el tamaño de cristalito, con la cantidad real de molibdeno presente.

Se aprecia que para cantidades sobre 0,7 [%p] de molibdeno en solución sólida y tiempos de molienda altos existe un mayor tamaño de cristalito. Lo anterior se explicaría debido a una mayor presencia de molibdeno en solución sólida en dichas muestras. Este molibdeno dificultaría el refinamiento de la microestructura, haciendo que el tamaño de grano no disminuya.

Es posible notar el fenómeno anterior, en los resultados de Aguilar [12] en la Figura 3-5, donde las muestras que tiene mayor cantidad de molibdeno tienen un mayor tamaño de cristalita.

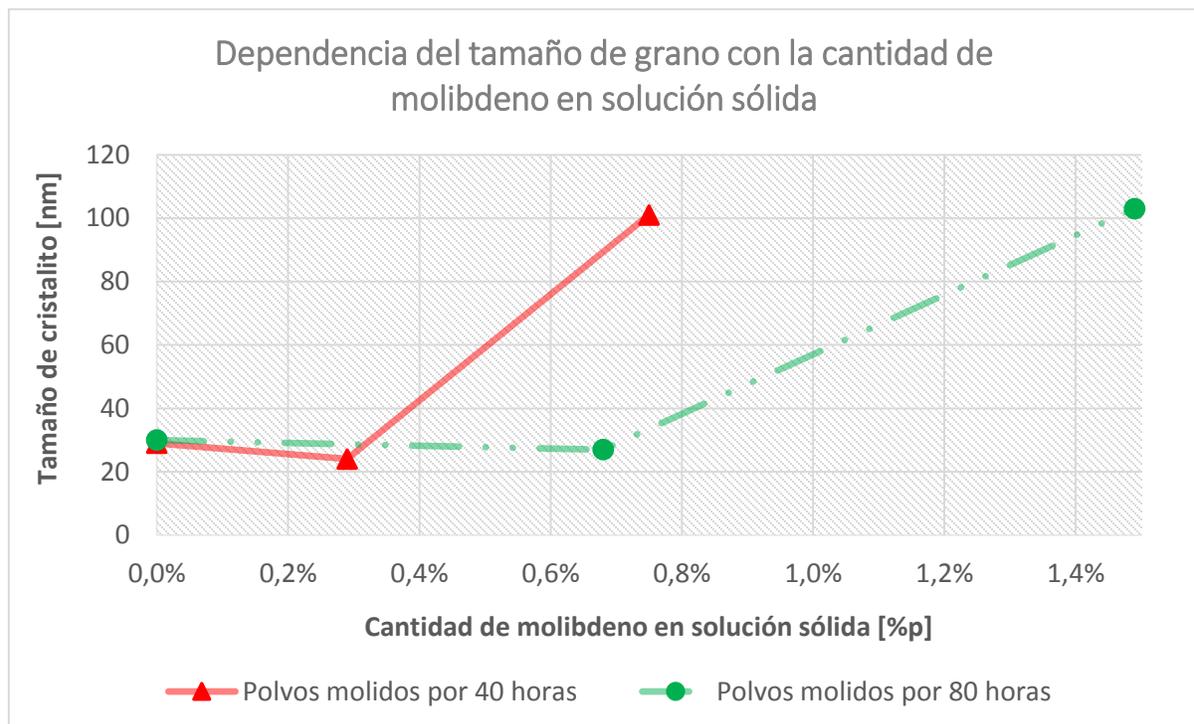


Figura 6-6 Tamaño de grano en función de la cantidad de molibdeno disponible para formar Mo_2C .

6.2 Material extruido

6.2.1 Micrografía SEM y análisis EDS

En la Figura 6-7 se parecían 2 imágenes SEM para muestras de $Cu - 10\%v Mo_2C$, en el caso de (a) corresponde a una muestra extruida a partir de polvos molidos durante 40 horas y (b) es un muestra extruida con polvos molidos durante 80 horas. Al comparar dichas imágenes es posible notar que, tanto la molienda de 40 como la de 80 horas logran una buena dispersión de las partículas de molibdeno.

Por otro lado es posible ver que a pesar de que la muestra con polvos molidos por 80 horas presenta partículas de molibdeno más refinadas, no se logra refinar el molibdeno para que entrase en solución sólida y formara el carburo de molibdeno que se esperaba.

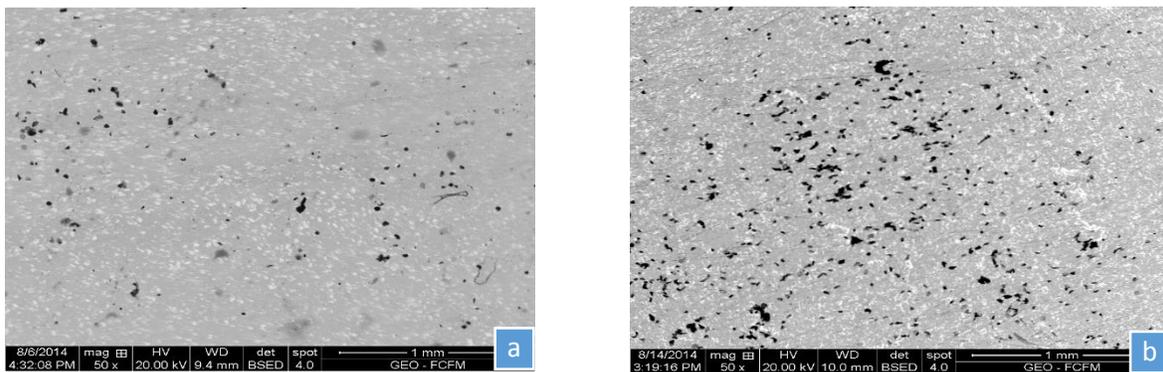


Figura 6-7 Micrografía SEM para muestras $Cu - 10\%v Mo_2C$ (a) 40 horas, (b) 80 horas.

Junto a lo anterior se encontró evidencia (Tabla 5-16) de la entrada de molibdeno en solución sólida de hasta un 4,26 %p para muestras de $Cu - 10\%v Mo_2C$ con polvos molidos 80 horas.

Finalmente es posible notar la alta presencia de partículas de carbono, detectadas por EDS, llegando a valores muy elevados por lo que se presume de una contaminación de las muestras a lo largo de trabajo experimental. Esta alta presencia de carbono, como contaminante y en solución sólida, dificulta la entrada de molibdeno en solución sólida en la matriz de cobre.

6.2.2 Análisis DRX muestras extruidas

A partir de los resultados expuestos en la Tabla 5-18, junto la ecuación (3-18) es posible estimar la densidad de dislocaciones y el tamaño de grano para las muestras extruidas a partir de polvos molidos 80 horas.

En la Figura 6-8 es posible ver la densidad de dislocaciones en función de la cantidad de molibdeno en solución sólida presente en las muestras.

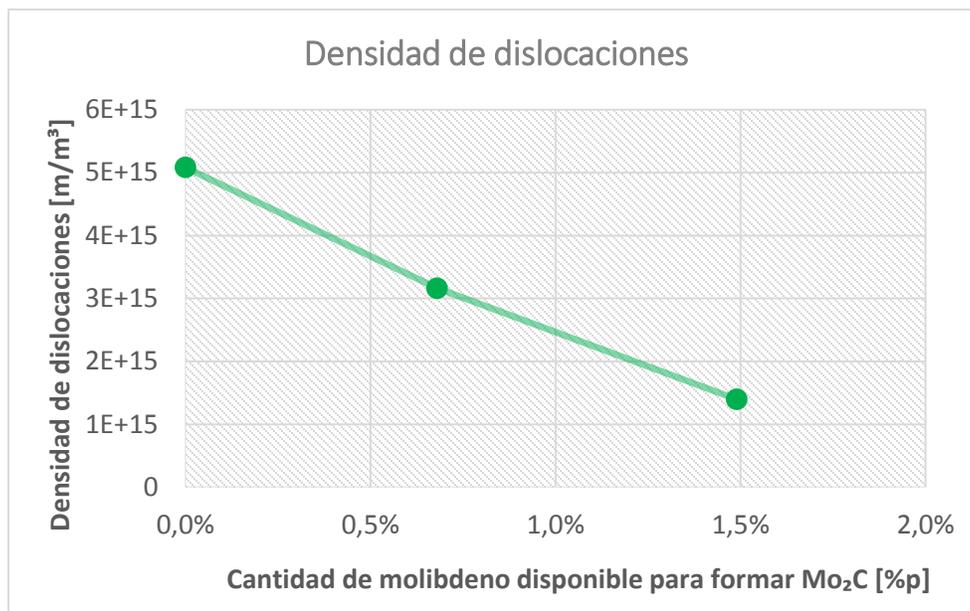


Figura 6-8 Densidad de dislocaciones en función de la cantidad de disponible para formar Mo_2C , para 80 horas de molienda

Como se aprecia, al aumentar la cantidad de molibdeno en las muestras la densidad de dislocaciones disminuye, lo que reafirma la idea de que el molibdeno presente dificulta el proceso de refinamiento de la microestructura en la muestras.

Para analizar la dependencia del tamaño de grano con la cantidad de molibdeno, se ha estimado el tamaño de grano con el tamaño de cristalita. En la Figura 6-9 es posible apreciar la evolución del tamaño de cristalita con la cantidad de molibdeno.

Como se ve, al agregar molibdeno a las muestras, el tamaño de cristalita disminuye. Junto a lo antes mencionado, se puede notar que el tamaño de cristalita es poco sensible a la cantidad de molibdeno presente.

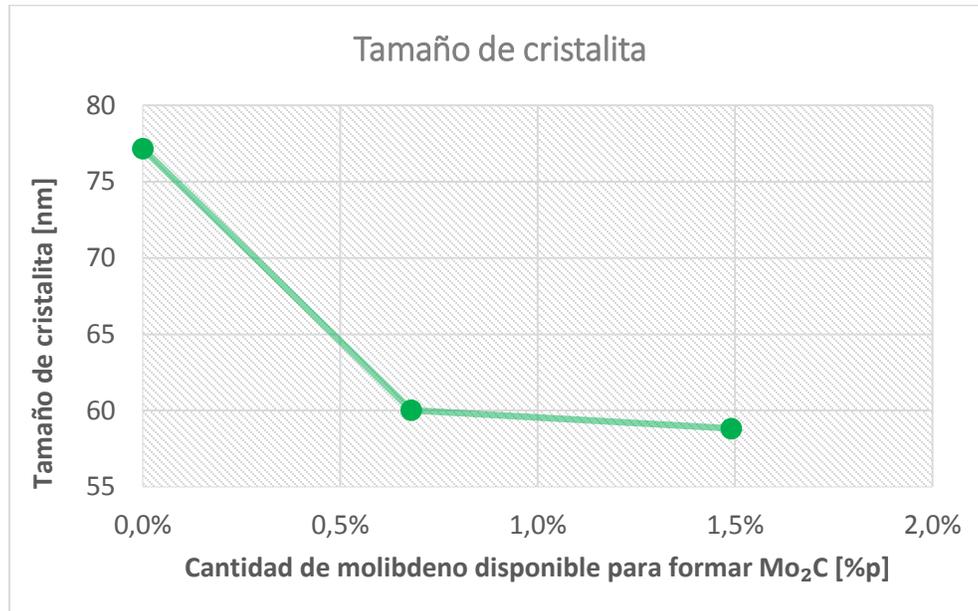


Figura 6-9 Tamaño de grano en función de la cantidad de molibdeno disponible para formar Mo₂C, para 80 horas de molienda.

Luego de analizar los 2 gráficos anteriores es posible notar 2 efectos que produce la adición de molibdeno en las muestras. Por un lado, el molibdeno presente dificulta el refinamiento de la microestructura durante la molienda mecánica, lo que explica la caída de la densidad de dislocaciones al aumentar la cantidad de molibdeno presente. Por otro lado, el molibdeno presente, durante la extrusión, precipitaría en los bordes de grano formando Mo₂C haciendo más difícil la recrystalización, lo que justifica por qué el tamaño de cristalita es menor en las muestras con molibdeno.

6.2.3 Conductividad eléctrica

En la Figura 6-10 se muestra la evolución de IACS en función de la cantidad de molibdeno en solución sólida. Es posible notar una fuerte diferencia entre las muestras extruidas con polvos molidos 40 horas y 80

horas, siendo los resultados de éstas últimas menores debido a la mayor presencia de contaminantes como carbono y oxígeno, como se vio en las imágenes SEM.

También es importante notar que, para las muestras de 40 horas, la conductividad eléctrica es sensible a la cantidad de molibdeno disponible para formar Mo_2C , lo que queda de manifiesto en la fuerte caída en la conductividad eléctrica desde 0,29 %p Mo SS (solución sólida) a 0,75 %p Mo SS, donde cae de 95,2 %IACS a 85,6 %IACS. Lo anterior indica que parte del molibdeno disponible para formar Mo_2C no reacciona con el carbono y se mantiene en solución sólida en la matriz de cobre.

En el caso de las muestras de 80 horas, la conductividad disminuye para las muestras que presentan molibdeno, pero no se aprecia una tendencia clara entre la conductividad medida y la cantidad de molibdeno en solución sólida presente.

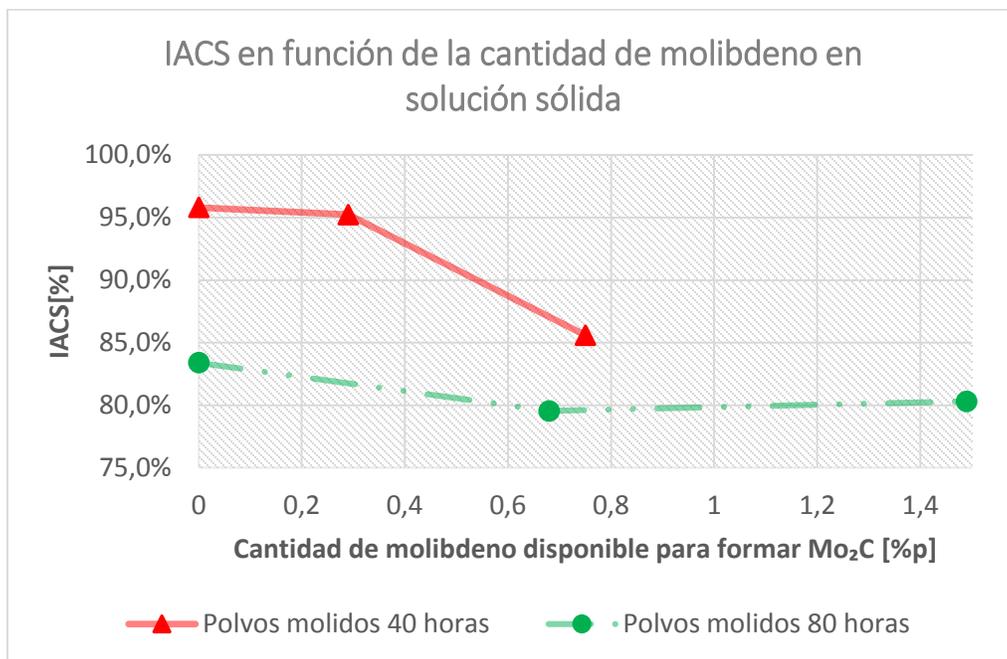


Figura 6-10 Conductividad eléctrica en función de la cantidad de molibdeno disponible para formar Mo_2C .

Comparando estos valores con estudios previos, como por ejemplo el de Zamorano [15] para Cu 5%v VC %IACS = 69%, el caso de Pincheira [19] que para Cu - 2,5%v ZrO_2 - 2,5%v TiC %IACS = 80,04%, los resultados del presente trabajo están por sobre los anteriores.

Al comparar los resultados obtenidos con los del trabajo de Contreras [20] cuyos resultados es posible ver en la Tabla 6-1, los resultados obtenidos no están muy lejos de ellos. Era de esperarse una disminución de la conductividad en comparación con el cobre puro, debido a la mayor cantidad de contaminantes y molibdeno que se agregan a las muestras al aumentar el tiempo de molienda.

Tabla 6-1 Resumen de conductividad eléctrica Tic

Muestra	IACS [%]
Cu-0%v TiC	99,9%
Cu-5%v TiC	82,6%
Cu-7,5%v TiC	47,9%
Cu-10%v TiC	69,4%

6.2.4 **Densidad post extrusión**

El resumen de densidad para las aleaciones estudiadas se encuentra en la Tabla 5-19, en donde se puede ver que las densidades de las aleaciones con molibdeno son similares, siendo la más alta la aleación 5%v Mo_2C con 80 horas de molienda, llegando a 95,79%. En el caso de las muestras sin molibdeno las densidades relativas son del orden del 92%, siendo las más bajas entre todas las muestras.

Como se menciona en el párrafo anterior, al agregar molibdeno a las muestras, se aumenta la densidad de las mismas. Sin embargo, no se aprecia una dependencia entre la cantidad de molibdeno agregado y la densidad relativa obtenida, en trabajos futuros sería interesante explorar la cantidad de molibdeno óptima, a partir de la cual se obtienen densidades del orden de 95%.

6.2.5 Resistencia al ablandamiento

Los gráficos que se presentan a continuación se construyen con la información contenida en la Tabla 5-22 .

En la Figura 6-11 se puede ver la evolución de la dureza en función de la temperatura de recocido para las muestras que fueron extruidas a partir de polvos molidos 40 horas.

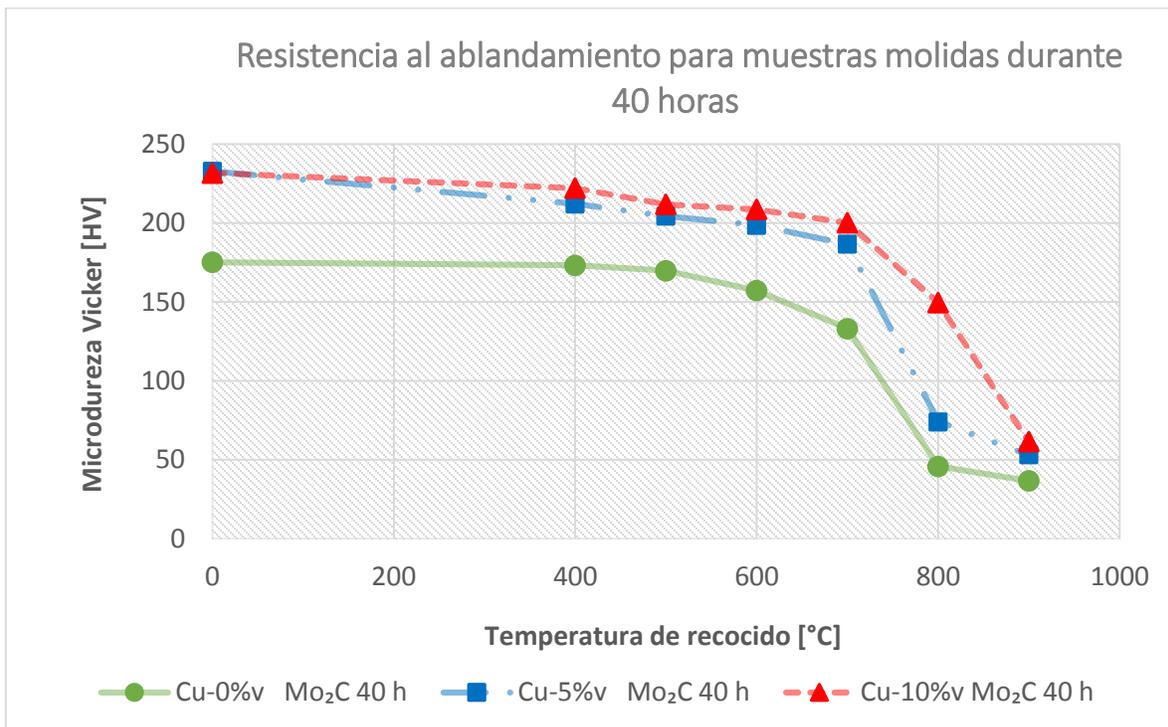


Figura 6-11 Evolución de la microdureza Vickers en función de la temperatura de recocido para muestras de 40 horas

En la Figura 6-12 se puede ver la evolución de la dureza en función de la temperatura de recocido para las muestras que fueron extruidas a partir de polvos molidos 80 horas.

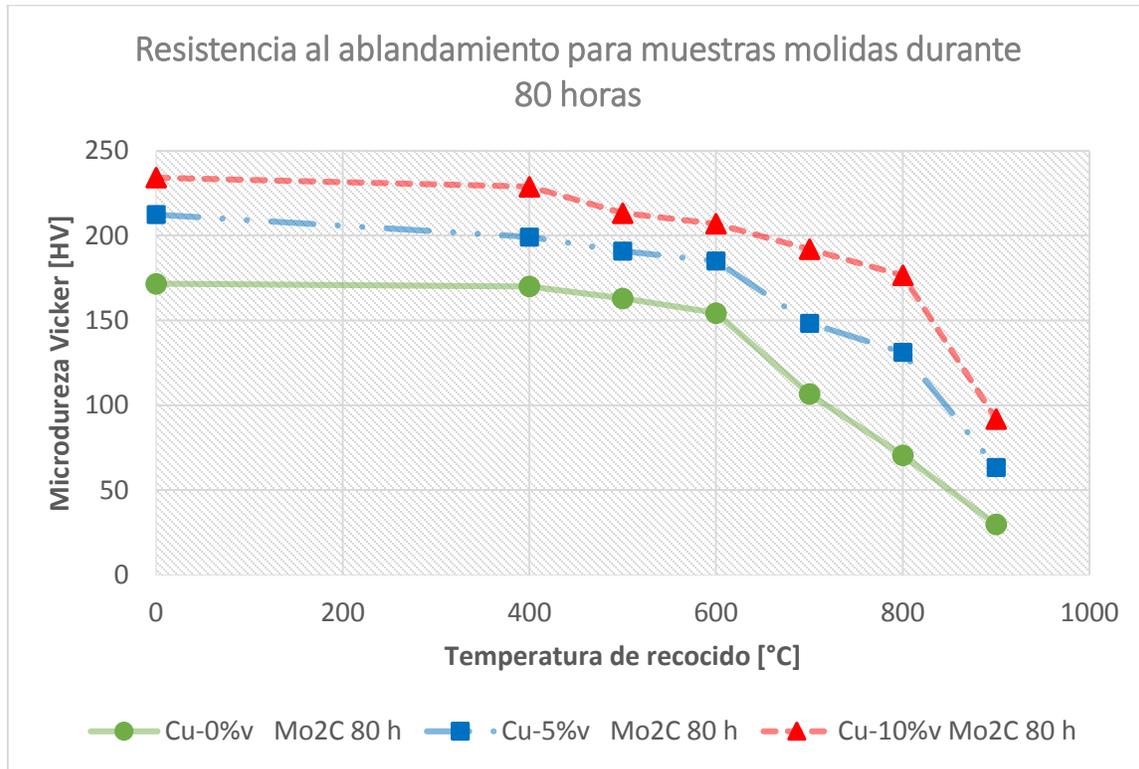


Figura 6-12 Evolución de la microdureza Vickers en función de la temperatura de recocido para muestras de 80 horas

El material que obtuvo mayor dureza fue el $Cu - 10\%v Mo_2C$ con polvos molidos 80 horas, con un valor de 234 [HV]; la dureza de estas muestras va cayendo levemente a medida que se va aumentando la temperatura de recocido hasta 700 [°C], sin embargo decae fuertemente a 177 [HV] y 92 [HV] después de los recocidos de 800 y 900°C respectivamente.

El comportamiento de casi todas las muestras es bastante similar, las durezas decaen levemente hasta los 700 [°C] para luego caer fuertemente para 800 [°C] y 900 [°C]. En el caso de las muestras $Cu - 0\%v Mo_2C$ y $Cu - 5\%v Mo_2C$ la caída de dureza se produce antes, a los 700 [°C].

Por otro lado, se aprecia que las muestras molidas durante 80 que presentan molibdeno (63 [HV] para $Cu - 5\%v Mo_2C$ y 92 [HV] $Cu -$

10%v Mo_2C) tiene una caída menor en la dureza que las muestras molidas 40 horas (53 [HV] para $Cu - 5\%v Mo_2C$ y 62 [HV] para $Cu - 10\%v Mo_2C$), lo anterior se puede explicar por una mayor cantidad de molibdeno presente en la muestras de 80 horas, el cual precipitaría en los bordes de grano y retardaría la recristalización de los mismos.

En el caso de las muestras sin presencia de molibdeno se obtienen durezas del orden de 170 [HV] (175 [HV] para 40 horas de molienda y 172 [HV] para 80 horas de molienda) las cuales son superiores a trabajos anteriores, como el caso de Contreras [20] que obtiene 97 [HV] para polvos de cobre molidos por 20 horas. Similar es el caso de García [21] que obtiene medidas de dureza cercanas. Lo anterior se puede explicar por la mayor densidad de dislocaciones y el mayor refinamiento del tamaño de grano al aumentar el tiempo de molienda.

En la Figura 6-13 se puede ver como evolución la dureza (de muestras sin recocer), en función de la cantidad real de molibdeno disponible para formar Mo_2C .

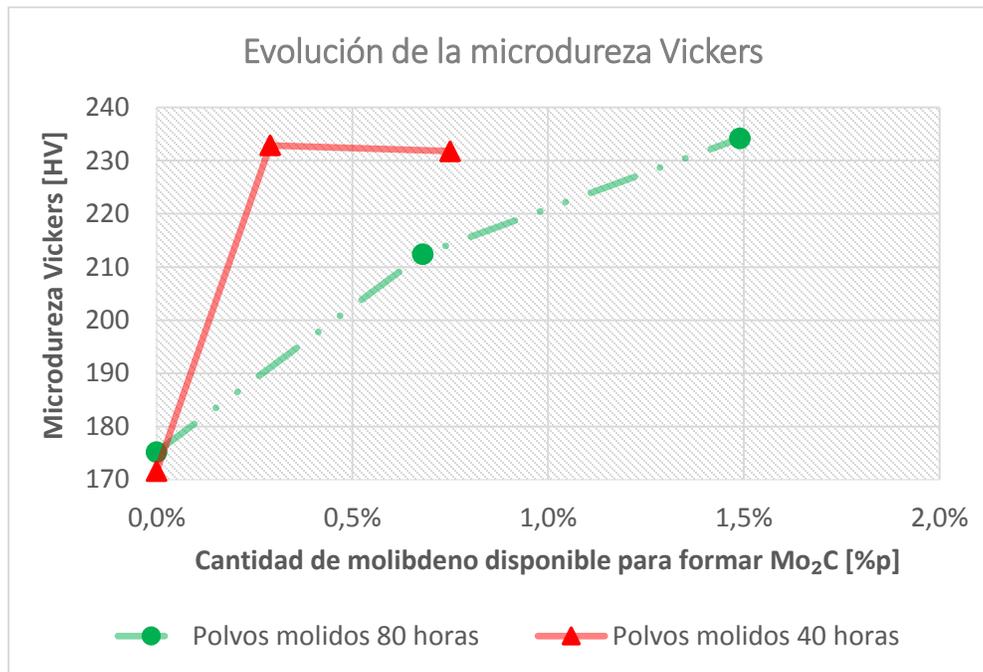


Figura 6-13 Microdureza Vickers de las aleaciones $Cu-Mo$, sin recocer, en función de la cantidad de molibdeno disponible para formar Mo_2C .

La evolución de la dureza se puede explicar cómo el efecto combinado de dos procesos. Por un lado, como vimos, durante la molienda el molibdeno al entrar en solución sólida, impide el refinamiento de la microestructura y al aumentar el tiempo de molienda permite una mayor entrada de molibdeno en solución sólida. Así, la densidad de dislocaciones es menor para 80 horas, lo que disminuye la dureza.

Por otro lado, parte del molibdeno en solución sólida precipitaría durante la extrusión, formando Mo_2C , los cuales no serían detectados en las imágenes SEM. Los dispersoides de Mo_2C que se alojan en los bordes de grano dificultan la recrystalización durante la extrusión y los dispersoides que precipitan dentro de los granos dificultan el movimiento de dislocaciones.

Los 2 fenómenos anteriores aumentan la dureza de las muestras.

En la Figura 6-14 se puede ver una imagen SEM/BSE de una muestra de $Cu - 10\%v Mo_2C$ con polvos molidos 80 horas, donde se identifican los componentes que influyen en la dureza del material.

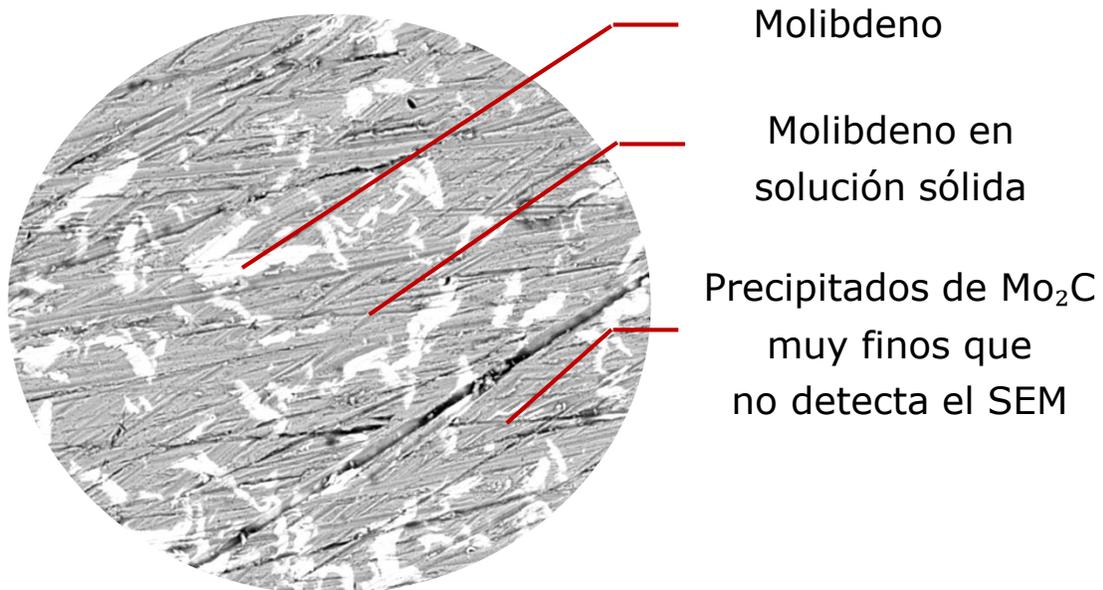


Figura 6-14 Imagen SEM/BSE de muestra de $Cu-10\%v Mo_2C$ con polvos molidos 80 horas, donde se muestran los componentes que influyen en la dureza del material.

Así, en la Figura 6-14 se pueden ver las islas de molibdeno, distribuidas en la matriz de cobre. También, se ha considerado que el molibdeno

detectado en la matriz de cobre, mediante el análisis EDS, estaría en solución sólida o formando Mo_2C muy finos, que el SEM no es capaz de detectar.

Las consideraciones anteriores permitirían estimar la dureza del material sumando el aporte de estos 3 componentes, como queda expresado en la ecuación (6-1(6-1)).

$$H = H_{Cu(Mo)} \cdot f_{v_{Cu(Mo)}} + H_{Mo} \cdot f_{v_{Mo}} + \Delta H_{Mo_2C} \quad (6-1)$$

De donde:

- $H_{Cu(Mo)}$: Dureza de la matriz de cobre considerando el aporte del molibdeno en solución sólida [HV]
- $f_{v_{Cu(Mo)}}$: Fracción en volumen de cobre [%]
- H_{Mo} : Dureza del molibdeno [HV]
- $f_{v_{Mo}}$: Fracción en volumen de molibdeno precipitado que no reacciona con el carbono [%]
- ΔH_{Mo_2C} : Aporte de los dispersoides de Mo_2C [HV]

6.2.6 Ensayo de compresión

El ensayo de compresión realizado durante este trabajo, tiene por objetivo determinar el límite de fluencia de los materiales en estudio, dichos resultados están resumidos en la Tabla 5-24.

En la Figura 6-15 muestra la evolución del límite de fluencia en función de la cantidad de molibdeno en solución sólida.

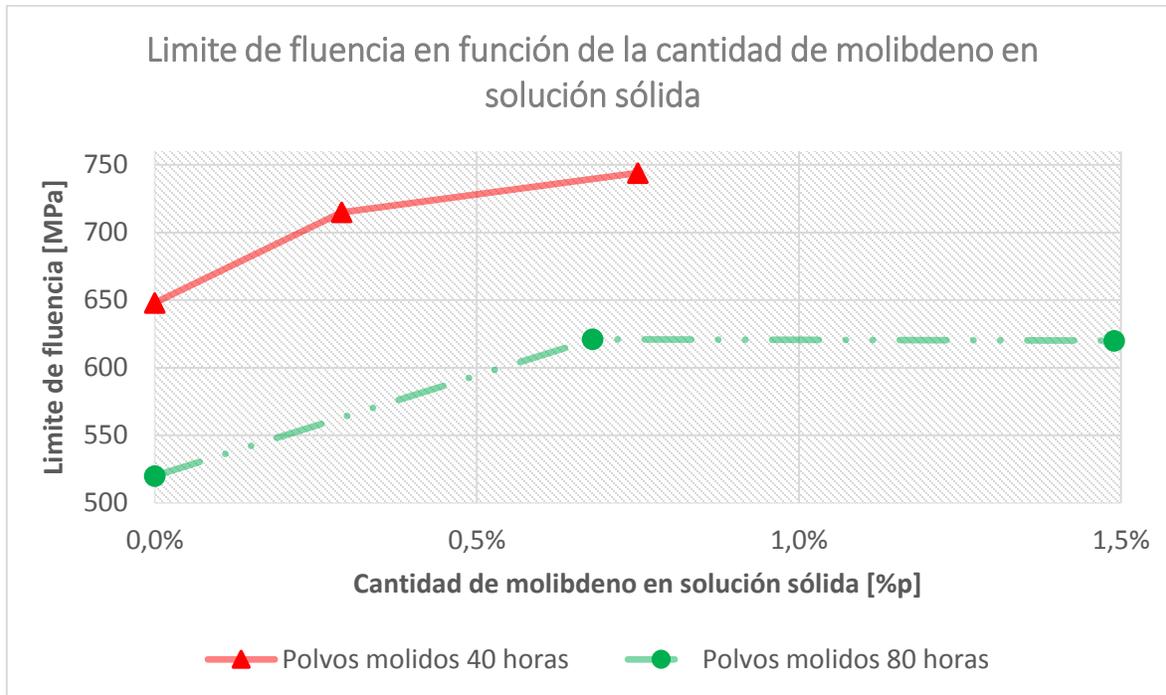


Figura 6-15 Límite de fluencia en función de la cantidad de molibdeno en solución sólida.

Se aprecia que con la presencia de molibdeno en las muestras, el límite de fluencia aumenta. En el caso de las muestras fabricadas con polvos molidos 40 horas, el límite de fluencia aumenta al aumentar la cantidad de molibdeno en solución sólida. No obstante lo anterior, para las muestras fabricadas con polvos molidos 80 horas, no se aprecia gran diferencia entre la muestra con 0,68 [%p] y la que tiene 1,49 [%p] de molibdeno.

Luego de ver la Figura 6-13 y la Figura 6-15 es posible notar que, por un lado, las muestras fabricadas con polvos molidos 80 horas tienen durezas similares a las muestras hechas con polvos molidos 40 horas, e incluso llegan a tener una dureza mayor (en el caso de la muestra $Cu - 10\%v Mo_2C$). Por otro lado, en el caso del límite de fluencia, las muestras de 80 horas siempre son inferiores a las de 40 horas.

Para poder entender el fenómeno anterior, en la Figura 6-16 se compara la curva de compresión de 40 horas con la de 80 horas, para muestras $Cu - 10\%v Mo_2C$.

Así, para el caso del límite de fluencia, éste se puede obtener directamente de cada curva. Luego, en cada una de las curvas es posible ver el σ_y de cada muestra, el cual corresponde al límite de fluencia.

En el caso del ensayo de microdureza, se aproxima el comportamiento de las muestras con el σ_{UTS} del ensayo de compresión.

En la Figura 6-16 es posible observar que la muestra de 80 horas se endurece, por deformación plástica, en mucha mayor medida que la muestra de 40 horas.

La muestra de 80 horas es casi 20 [MPa] superior que la muestra de 40 horas (814 [MPa] para 80 horas y 795 [MPa] para 40 horas).

Lo anterior permite entender por qué la muestra de 80 horas tiene una mayor dureza que la de 40 horas. Así, esta diferencia de comportamiento en el endurecimiento por deformación plástica permite explicar por qué la muestra de 80 horas tiene un menor límite de fluencia y una mayor dureza que la muestra de 40 horas.

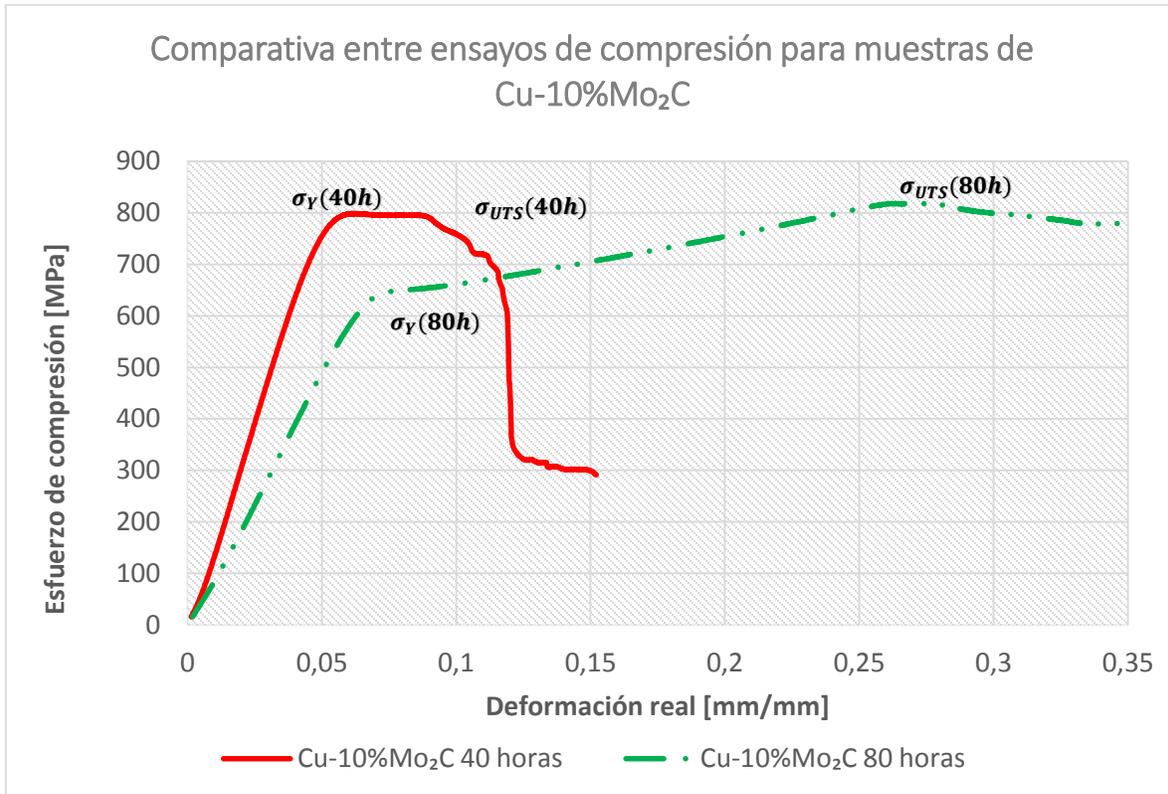


Figura 6-16 Comparación entre ensayos de compresión para muestras de Cu-10%Mo₂C molidas 40 y 80 horas

Para comprender este comportamiento dispar, es necesario analizar los dos fenómenos que tiene lugar durante la deformación plástica.

Por un lado, al aumentar la deformación plástica se produce un aumento en la densidad de dislocaciones lo que aumenta la dureza.

Por otro lado, existe un ablandamiento dinámico producto del deslizamiento cruzado de dislocaciones.

El efecto combinado de estos dos fenómenos permite explicar la forma de la curva Esfuerzo-Deformación en la zona plástica.

Cuando los átomos de soluto entran en solución sólida en materiales fcc, la SFE (Energía de Falla de Apilamiento o en inglés Stacking-fault energy) disminuye [22], junto a lo anterior, en el trabajo de C. Aguilar [14] existe evidencia de que el aumento en el tiempo de molienda provoca una disminución de la SFE. La disminución de la SFE produce un aumento en el parámetro t (Figura 6-17); este aumento dificulta el deslizamiento cruzado de dislocaciones, lo que disminuye el efecto del ablandamiento dinámico.

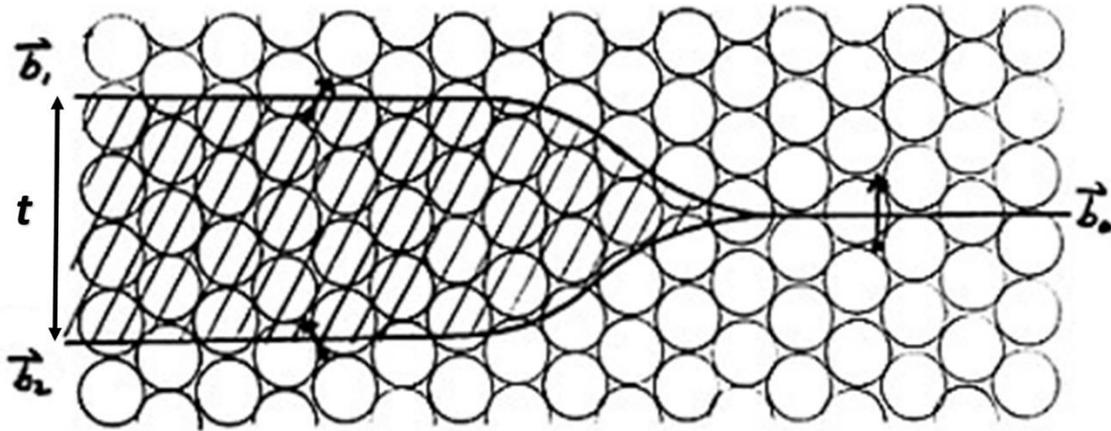


Figura 6-17 Esquema de una dislocación, donde se puede observar a la izquierda que fue separada en dos debido a la falla de apilamiento.

Finalmente, la muestra molida 80 horas tiene una mayor cantidad de molibdeno en solución sólida y obviamente un tiempo de molienda superior que las muestras de 40 horas. Así, la muestra de 80 horas tiene un menor efecto del ablandamiento dinámico, que permite explicar su mayor endurecimiento por deformación plástica.

6.2.7 Modelo de Besterci

En la Figura 6-18 se muestra un gráfico que compara los resultados experimentales para el límite de fluencia con los que predice el modelo de Besterci.

A pesar de que el modelo de Besterci sobrestima los valores del límite de fluencia, los valores obtenidos no se alejan más de un 6% del valor experimental, por lo que se considera que el modelo de Besterci predice de buena forma el límite de fluencia de las muestras.

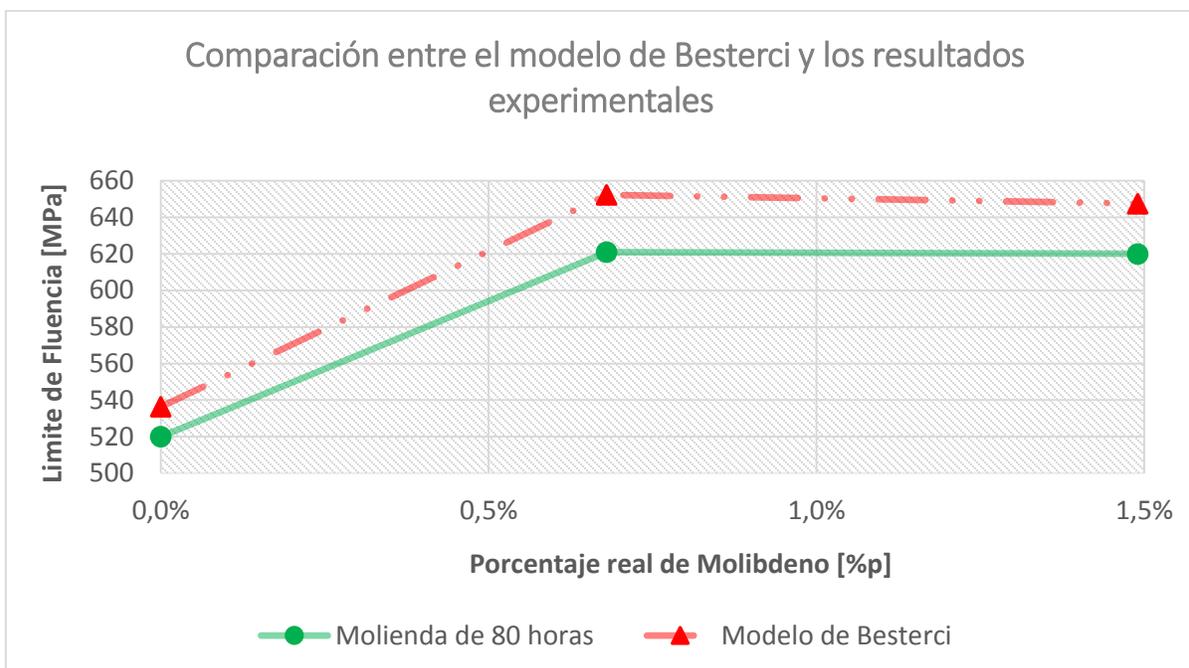


Figura 6-18 Comparación entre el modelo de Besterci y los resultados experimentales obtenidos

7 Conclusiones

Las conclusiones son las siguientes:

- Se observó, en los resultados obtenidos de DRX de los polvos, que una alta presencia de molibdeno en solución sólida (sobre 0,7 [%p]), acompañado de un alto tiempo de molienda (sobre 40 horas) dificulta el refinamiento de la microestructura en la molienda, lo que provoca un mayor tamaño de grano en las muestras.
- No se detectó Mo_2C , por DRX, en los polvos molidos.
- No todo el molibdeno entró en solución sólida o formó Mo_2C y quedó como islas aisladas en la matriz de cobre.
- En el caso de las muestras extruidas con polvos molidos durante 40 horas, una caída de la conductividad eléctrica al aumentar la cantidad de molibdeno disponible para formar Mo_2C .
- La inclusión de molibdeno aumenta las propiedades mecánicas como microdureza, resistencia al ablandamiento y límite de fluencia; sin embargo, no se observó una tendencia clara entre la cantidad de molibdeno disponible para formar Mo_2C y los resultados de dichos ensayos.
- Los valores de límite de fluencia experimentales son predichos cercanamente por el modelo de Besterci, mostrando además la misma tendencia que los valores experimentales.

8 Bibliografía

- [1] R. Palma, A. Sepúlveda, R. Espinoza, A. Zúñiga, M. Diáñez, J. Criado, M. Sayaguéz. "High-temperature mechanical behaviour of Cu-Ti-C, Cu-Al and Cu-Ti-Al-C alloys obtained by reaction milling" A vol. 384, 262-269 (2004).
- [2] J. Rösler, E. Arzt "Acta Metall". et Mater. vol. 38, 671- 683 (1990).
- [3] E. Arzt, P. Grahle Z. "Metallkd". vol. 87, 874-884 (1996).
- [4] C. Suryanarayana "Progress in Materials Science" vol. 46, 1-184 (2001).
- [5] W. Hayden, W Moffat, J Wulff, "Propiedades Mecánicas", Editorial Limusa-Valley S.A, 2^{da} edición, 1968.
- [6] R. Espinoza, R. Palma, A. Sepúlveda, A. Zúñiga, "Creep behavior of dispersion-strengthened Cu-Ti-Al alloy obtained by reaction milling", Materials Science and Engineering A 498, 2008, pp. 397-403.
- [7] Li Lu Man On Lai, "Mechanical alloying", Kluwer academic publishers, 1998.
- [8] M. Besterci, "Structure analysis of dispersion strengthening", Institute of materials research of Slovak Academy of Sciences, Scripta Metallurgica et materialia, Vol. 30, No. 9, pp. 1142-1150, 1994
- [9] J.M Cowley and J.Maxwell. "Diffraction Physics". North-Holland, 2nd edition, 1981.
- [10] M. L. Ramón, Centro de investigación en energía Universidad Nacional Autónoma de México, "Introducción a la Metodología de Rietveld", Septiembre 2007.
- [11] Claudio Eduardo Aguilar Ramírez "Estudio de la Evolución Estructural Nanocristalina (NC) Durante el Proceso de Aleado Mecánico (AM) de los Sistemas Cu-Cr y Cu-Mo", Memoria para optar al grado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad de Santiago de Chile, 2006
- [12] C. Aguilar, S. Ordóñez, J. Marín, F. Castro, V. Martínez, "Study and methods of analysis of mechanically alloyed Cu-Mo powders", Materials Science and Engineering, A 464 (2007) 288-294

- [13] Rodrigo H. Palma, Aquiles H. Sepúlveda, Rodrigo A. Espinoza, Roberto C. Montiglio, "*Performance of Cu-TiC alloy electrodes Developer by reaction milling for electrical-resistance welding*", Journal of Materials Processing Technology, 169,2005, pp.62-66.
- [14] C. Aguilar, F. Castro, V. Martínez, D. Guzmán, F. de las Cuevas, L. Lozada, N. Vielma, "*Structural study of nanocrystalline solid solution of Cu-Mo obtained by mechanical alloying*", Materials Science and Engineering, A 548 (2012) 189– 194
- [15] S. Zamorano , Memoria para optar al título de ingeniero civil mecánico e ingeniero civil en materiales, "*Fluencia lenta de aleaciones en base cobre endurecidas por dispersión, obtenidas por molienda reactiva*", 2006
- [16] H.J Frost, M.F. Ashby, "*The plasticity and Creep of Metals and Ceramics*", Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 21.
- [17] D.J. Dunstan, A.J. Bushby "*Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size*" Vol. 53, Pages 56-65, 2014.
- [18] S. Pinto-Castilla, G. Castro, P. Betancourt, J. L. Brito "*Síntesis y caracterización de carburos de vanadio, molibdeno y níquel a partir de gas licuado de petróleo como fuente de carbono*" Rev. Fac. Ing. UCV vol.28 no.3 2013
- [19] D. Pincheira D, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico: "*Deformación en caliente de aleaciones de Cu endurecidas por dispersión de TiC y ZrO₂*", Universidad de Chile, 2003.
- [20] A. Contreras Ch., Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico: "*Influencia del contenido de ti sobre la resistencia mecánica de aleaciones Cu-Ti-C obtenidas por molienda reactiva y extrusión*", Universidad de Chile, 2014.
- [21] J. I. García Guerra, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico: "*Deformación en caliente de aleaciones de cobre endurecidas por dispersión*", Universidad de Chile, 2002.
- [22] R. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, North-Holland, 1996.