



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

**EFECTO DE LA CANTIDAD DE ELEMENTO ALEANTE
(Ta) EN LA MOLIENDA REACTIVA DE ALEACIONES DE
Cu - Ta SOBRE LA CANTIDAD DE TaC FORMADA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

SERGIO FERNANDO CONCHA ARAYA

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE
2015

EFFECTO DE LA CANTIDAD DE ELEMENTO ALEANTE (Ta) EN LA MOLIENDA REACTIVA DE ALEACIONES DE Cu - Ta SOBRE LA CANTIDAD DE TaC FORMADA

En los últimos años ha existido una marcada tendencia a llevar al límite los materiales actualmente conocidos, debido a las diferentes aplicaciones en ingeniería. Es por esto que se han desarrollado diferentes métodos de fabricación de aleaciones con el objetivo de aumentar las propiedades de los materiales. En particular, se ha desarrollado la molienda reactiva como medio de manufactura de aleaciones de cobre con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas a alta temperatura, manteniendo su conductividad térmica y eléctrica.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar y comprender la influencia de la cantidad de elemento aleante en relación a la cantidad de TaC formada de una aleación de Cu-Ta, fabricada por molienda reactiva y posterior extrusión en caliente.

En experimentos previas con probetas generadas por molienda reactiva y posterior extrusión en caliente, se ha encontrado que las partículas de TaC son capaces de mejorar las propiedades mecánicas de la aleación de Cu debido a la formación de precipitados incoherentes con la red de Cu, lo que dificulta el deslizamiento de las dislocaciones.

La metodología consiste en variar la cantidad de elemento aleante (Ta). También se utilizarán tres tiempos de molienda diferentes: 30, 40 y 50 horas.

Se plantea como hipótesis de trabajo de título que: I) La concentración y distribución de carbono en los polvos provenientes de la molienda reactiva de aleaciones Cu-Ta depende de la cantidad del elemento formador de carburos, Ta en este caso. II) La diferente concentración y distribución de carbono en los polvos molidos afecta la cantidad y distribución de TaC formado en la molienda y en la extrusión. III) Las aleaciones molidas y extruidas posean una estructura cristalina nanométrica; una alta densidad de dislocaciones; y una fina dispersión de TaC. IV) Debido a estos factores, la dureza de la aleación extruida será superior a la del cobre puro.

El resultado más relevante encontrado en el presente trabajo es que la cantidad de C absorbida en la matriz de Cu, depende mayormente de la cantidad de Ta agregada a la mezcla, más que del tiempo de molienda reactiva utilizado para fabricar la aleación; además, el carácter nanoestructural de estas aleaciones permite alcanzar propiedades mecánicas superiores a la del cobre puro.

Tabla de Contenido

1	Introducción.....	1
2	Objetivos.....	2
3	Antecedentes.....	3
3.1	Mecanismos de Endurecimiento.....	3
3.1.1	Endurecimiento por Dispersión.....	3
3.1.2	Endurecimiento por Deformación Plástica.....	4
3.1.3	Endurecimiento por Refinamiento de Grano.....	5
3.2	Molienda Reactiva.....	5
3.3	Dispersión de Partículas de TaC.....	5
3.4	Difracción de Rayos X.....	6
4	Hipótesis del Trabajo de Título.....	8
5	Metodología.....	9
5.1	Diseño de la Experiencia.....	9
5.2	Procedimiento Experimental.....	10
5.2.1	Materiales.....	10
5.2.2	Preparación de la Mezcla de Polvos.....	10
5.2.3	Molienda Reactiva.....	11
5.2.4	Compactación de los Polvos.....	12
5.2.5	Extrusión en Caliente.....	12
5.2.6	Recocido.....	12
5.2.7	Análisis Químico de las Muestras.....	12
5.2.8	Ensayo de Dureza.....	13
5.2.9	Ensayo de Compresión.....	13
6	Resultados.....	14
6.1	Composición Química de Polvos.....	14
6.2	Difracción de Rayos X.....	15
6.3	Micrografía SEM y Análisis EDS.....	17
6.4	Resistencia a la Compresión.....	22

6.5 Dureza.....	22
7 Análisis y Discusión	24
7.1 Composición Química de Polvos.....	24
7.2 Difracción de Rayos X.....	30
7.3 Micrografía SEM y Análisis EDS	34
7.4 Resistencia a la Compresión	34
7.5 Dureza.....	37
8 Conclusiones.....	42
9 Bibliografía	43
10 Anexos.....	45

1 Introducción

Hoy en día las aplicaciones en ingeniería requieren materiales cada vez más resistentes a diversas especificaciones, tales como resistencia mecánica a altas y bajas temperaturas, alta tenacidad a baja temperatura, resistencia al desgaste, buena relación resistencia mecánica/peso, buena conductividad térmica, etc. Esto ha llevado a la ingeniería y ciencia de materiales a comprender cada vez más los mecanismos que influyen sobre los diferentes fenómenos en los materiales. En particular, se ha desarrollado la molienda reactiva como una forma eficaz de formar dispersoides cerámicos en una matriz metálica con la intención de aumentar las propiedades mecánicas de ésta. En este sentido, cada vez son más los estudios de molienda reactiva sobre aleaciones con matriz de Cu. Esto ya que se busca aumentar las propiedades mecánicas de éste a alta temperatura, pero manteniendo su buena conductividad eléctrica y térmica.

La motivación de este trabajo es formar una aleación de cobre con propiedades muy específicas mediante la fabricación por molienda reactiva y posterior extrusión en caliente. Se pretende formar una aleación de Cu-Ta con dispersoides de TaC que posea una conductividad térmica y eléctrica muy cercana a la de cobre puro, pero que además posea una alta resistencia mecánica a altas temperaturas.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar diferentes cantidades de elemento formador de carburos (Ta) y ver su influencia sobre las propiedades mecánicas de la aleación fabricada por molienda reactiva y posterior extrusión en caliente. También se estudiará la influencia del tiempo de molienda en las aleaciones fabricadas con la intención de ver la variación de la microestructura, además de estudiar la cantidad de TaC formado para cada uno de los casos.

2 Objetivos

Los objetivos del trabajo de título propuesto son:

Estudiar y comprender la influencia de la cantidad de elemento aleante (Ta) sobre la cantidad de TaC formada de una aleación de Cu-Ta, fabricada por molienda reactiva y posterior extrusión en caliente.

Los objetivos específicos son:

- Estudiar la concentración y distribución de carbono en las aleaciones fabricadas por molienda reactiva y posterior extrusión en caliente, para diferentes porcentajes en volumen de Ta en la aleación.
- Estudiar el efecto del tiempo de molienda sobre las diferentes cantidades de elemento formador de carburos (Ta).
- Estudiar la composición elemental, posterior a la extrusión en caliente, para las aleaciones fabricadas.
- Estudiar la resistencia a la compresión y dureza, posterior a la extrusión en caliente, para diferentes tiempos de molienda.

3 Antecedentes

3.1 Mecanismos de Endurecimiento

Como el fin último de la generación de partículas de carburo de tantalio en la red cristalina de cobre es el aumento de las propiedades mecánicas a alta temperatura, se hace necesario conocer los mecanismos de endurecimiento que actuarán en la molienda reactiva y posterior extrusión en caliente.

Para un material metálico cristalino los principales mecanismos de endurecimiento, a temperaturas menores al 30% de su temperatura de fusión, son el endurecimiento por dispersión, endurecimiento por deformación plástica y el endurecimiento por refinamiento de tamaño de grano. De esta manera se pone resistencia al deslizamiento de dislocaciones, que es la principal fuente de deformación plástica a bajas temperaturas.

3.1.1 Endurecimiento por Dispersión

Al introducir partículas pequeñas que formen precipitados de alta dureza en la red cristalina, se logra poner resistencia al deslizamiento de dislocaciones a través del cristal. De esta manera, cuando la dislocación desliza por la red cristalina, el esfuerzo necesario para pasar por el precipitado es mayor. Esto se puede observar en la Figura 1. El esfuerzo τ empuja la dislocación a través de los obstáculos. Este esfuerzo aumenta al llegar a un precipitado, y se hace máximo al momento en que la dislocación forma una semicircunferencia con el plano cristalino. Luego el esfuerzo vuelve a bajar una vez sobrepasado el obstáculo, produciéndose deformación plástica.

En la imagen (c) de la Figura 1 se puede observar la situación de esfuerzo máximo. En ella, la fuerza τbL se iguala con la fuerza de tensión de la línea, actuando en ambos lados del avance. De esta manera se tiene que el esfuerzo máximo queda determinado por la ecuación (1).

$$\tau_y = \frac{2T}{bL} \quad (1)$$

donde $2T$ es la fuerza de tensión de la línea de dislocación, τ_y es el esfuerzo de corte que mueve la dislocación, L es la distancia del particulado y b es la magnitud del vector de burger.

Así, el obstáculo genera una resistencia al avance de $f_o = 2T/L$. De esta forma se aprecia que el mayor endurecimiento se logra con partículas que logren un alto esfuerzo y estén espaciadas lo más cerca posible.

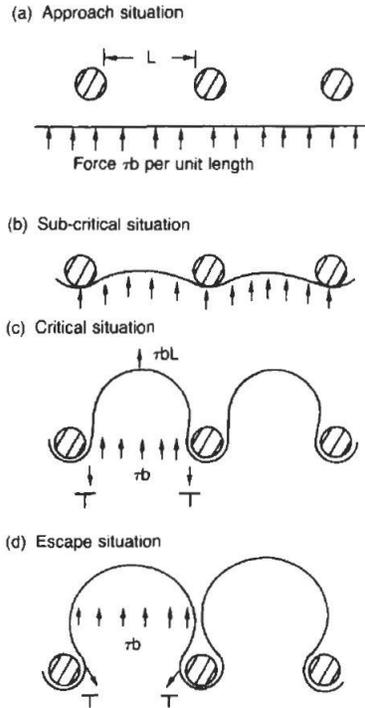


Figura 1: Esquema de proceso de obstaculización de avance de dislocaciones por precipitados [1].

Otra medida de la resistencia al desplazamiento de dislocaciones es el llamado esfuerzo de Orowan, el cual considera más variables que el modelo descrito anteriormente. En la Ecuación (2) se tiene la expresión para el esfuerzo de Orowan [2].

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

donde M es el factor de Taylor, b es el vector de Burger, G es el módulo de cizalle (variable con la temperatura), ν es el módulo de Poisson, f_v es la fracción en volumen total de dispersoides y d_p es el diámetro medio de partículas. De aquí se desprende que al agregar mayor cantidad de fracción en volumen de dispersoides, la resistencia al deslizamiento de dislocaciones aumenta.

3.1.2 Endurecimiento por Deformación Plástica

Cuando un material metálico policristalino es deformado plásticamente, dislocaciones se mueven a través de él. En general los metales poseen varios planos cristalinos de deslizamiento de dislocaciones. En las intersecciones de estos planos, las dislocaciones interactúan oponiendo resistencia una a la otra para su deslizamiento. De esta manera, al

aumentar la deformación plástica de un material aumenta su densidad de dislocaciones, las que a su vez se estorban en su desplazamiento a lo largo de la red cristalina. Esto da como resultado un aumento en la resistencia mecánica del material.

3.1.3 Endurecimiento por Refinamiento de Grano

Los bordes de grano constituyen una barrera para el deslizamiento de las dislocaciones. Por otra parte, un material al tener un tamaño de grano menor para un mismo volumen posee mayor cantidad de borde de grano. De esta manera se tiene que a menor tamaño de grano, se tenga mayor dureza. Cabe destacar que este mecanismo de endurecimiento es el único capaz de aumentar la resistencia mecánica (o dureza) y la tenacidad del material.

3.2 Molienda Reactiva

La molienda reactiva consiste en mezclar polvos elementales mediante sucesivos choques de bolas de metal en un molino tipo atritor. Mediante este proceso se pueden introducir en una matriz de cobre átomos de Ta y C en solución sólida, con la finalidad de formar los dispersoides anteriormente descritos. Para este proceso se requiere de una atmósfera de molienda, la que puede estar compuesta de oxígeno, nitrógeno, o algún otro gas. En este sentido, se suele utilizar una atmósfera de N para evitar la formación de óxidos en el proceso de molienda. Además, el proceso requiere de un medio de molienda el cual se utiliza como fuente de C para la generación de carburos.

El proceso de molienda reactiva produce grandes deformaciones plásticas en aleaciones de cobre debido a su alta ductilidad. De esta manera, los polvos aumentan su densidad de dislocaciones llegando, luego de un determinado tiempo de molienda, a un punto de saturación. Alcanzado este punto los polvos comienzan a sufrir deformaciones por *twinning* [3].

3.3 Dispersión de Partículas de TaC

Durante la molienda reactiva los polvos son sometidos a un alto grado de deformación plástica, además de refinamiento de tamaño de grano debido a la fractura de los polvos. Estos mecanismos de endurecimiento a alta temperatura no son efectivos ya que se produce relajación de esfuerzos residuales, y recristalización y posterior crecimiento de tamaño de grano. Es por esto que se hace necesario agregar una dispersión de partículas de alta dureza y estables a alta temperatura, de modo que dificulten el crecimiento del grano y además, obstaculicen el movimiento de dislocaciones.

Según se ha estudiado, las partículas de TaC son capaces de mejorar las propiedades mecánicas de la aleación de Cu debido a la formación de precipitados incoherentes con la red de Cu, lo que dificulta el deslizamiento de las dislocaciones [3].

Además, del mismo artículo se desprende que se puede utilizar grafito como fuente proveedora de C para la formación de TaC en una matriz de Cu.

Por otra parte al estudiar la influencia del tiempo de molienda en la fabricación de la aleación, se encontró que la cantidad de carbono incorporada en la aleación aumentó al aumentar el tiempo. Además, aumentó también la cantidad de TaC formada.

Cabe destacar que en estudios con otras aleaciones a base de Cu, se ha encontrado que al aumentar el tiempo de molienda aparece cierta textura en la aleación fabricada. Además, dependiendo de la fuente proveedora de carbono esta textura cambia para diferentes tiempos de molienda [4].

3.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es uno de los métodos más usados para el estudio detallado de la microestructura de un material cristalino. El análisis consiste en irradiar con rayos X la muestra que se desea estudiar, mientras un sensor va captando la información de la radiación difractada por la muestra.

La ecuación que explica este fenómeno es la Ley de Bragg (Ecuación (3)), que indica a qué ángulo la estructura cristalina creará interferencia constructiva en la señal recibida. Cuando esto pasa se crea un peak en la señal, ya que mayor cantidad de ondas llegan hasta el sensor receptor. En la Figura 2 se muestra el fenómeno de interferencia constructiva e interferencia destructiva.

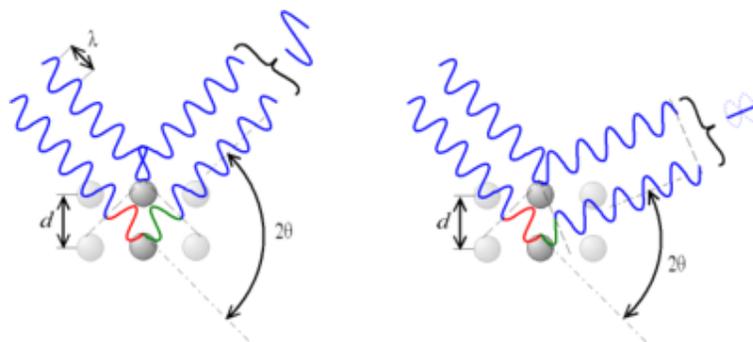


Figura 2: Esquema de interferencia constructiva (izquierda) e interferencia destructiva (derecha) [5].

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

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

Antes de analizar un patrón de difracción de rayos X es necesario comprender las posibles causas de los fenómenos que ocurren. En la Figura 3 se presenta un esquema de los fenómenos. En (a) se presenta el efecto gráfico que se obtiene debido al error del equipo en la adquisición de datos. También se aprecia el efecto de la microdeformación de la red cristalina del material, que produce un ensanchamiento y baja del peak respectivo. En este sentido, la presencia de este fenómeno en los patrones de las muestras fabricadas por molienda reactiva se debe a la presencia de elementos en solución sólida en la matriz de Cu; Ta y C en el caso de este proyecto. En (b) se aprecia el efecto del tamaño de cristalita sobre el patrón de difracción. Se observa que a mayor tamaño de cristalita, más delgado es el peak. Cabe destacar que esta variable influye solo en el ancho del peak y no en su valor máximo. En (c) y (d) se observan efectos de deformación sobre la muestra. De aquí se desprende que si el peak presenta un corrimiento pero no un ensanchamiento, la deformación es de carácter isotrópica, de lo contrario la deformación es de carácter anisotrópica.

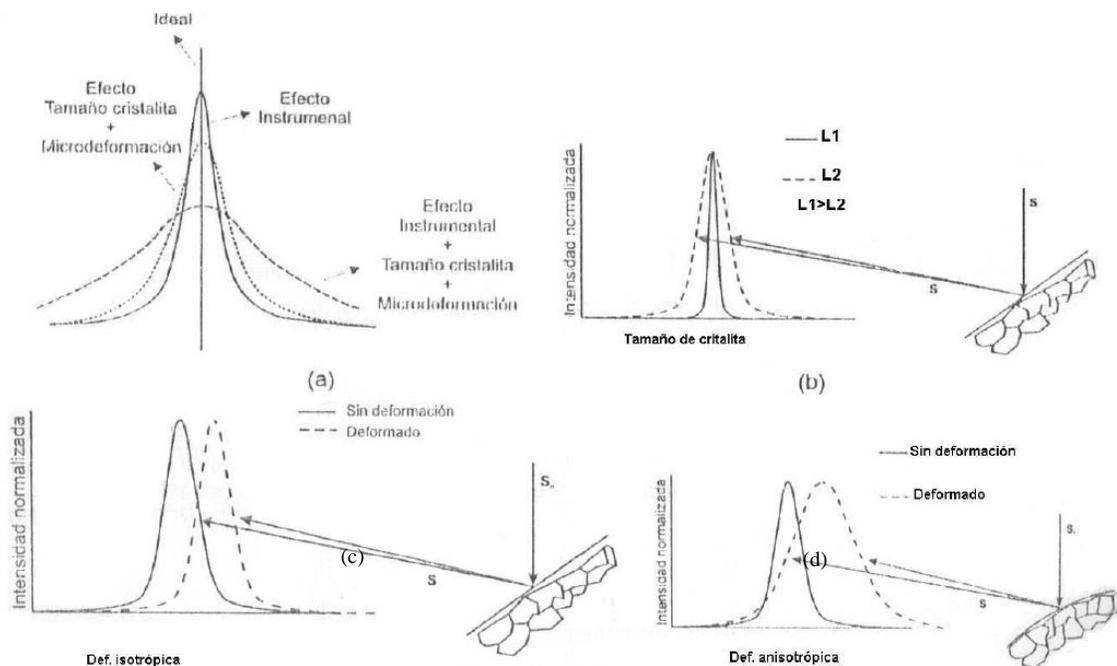


Figura 3: Aporte de diferentes fuentes al ensanchamiento del peak de difracción [6].

4 Hipótesis del Trabajo de Título

Tomando en cuenta los antecedentes mencionados anteriormente, se plantea que

- La concentración y distribución de carbono en los polvos provenientes de la molienda reactiva de aleaciones Cu-Ta depende de la cantidad del elemento formador de carburos, Ta en este caso.
- La diferente concentración y distribución de carbono en los polvos molidos afecta la cantidad y distribución de TaC formado en la molienda y en la extrusión.
- Las aleaciones molidas y extruidas posean una estructura cristalina nanométrica; una alta densidad de dislocaciones; y una fina dispersión de TaC.
- Debido a estos factores, la dureza de la aleación extruida será superior a la del cobre puro (100-150[HV]).

5 Metodología

5.1 Diseño de la Experiencia

El procedimiento experimental del proyecto consiste en las siguientes etapas:

- Molienda de los polvos para crear las aleaciones.
- Extrusión en caliente de los polvos compactados.
- Análisis químico elemental por espectrometría, análisis mediante observación en SEM, análisis por DRX y ensayos de dureza y resistencia a la compresión de las muestras.

Las variables del experimento son la cantidad de Ta y el tiempo de molienda. La cantidad de Ta nominal agregada será la necesaria para formar 2,5%v, 5%v y 7,5%v de TaC. En relación a los tiempos de molienda, los tiempos utilizados serán 30, 40 y 50 horas.

Los parámetros fijos del experimento serán:

- Medio de molienda: tolueno.
- Razón de masa bolas/polvos = 10:1.
- Razón de áreas de extrusión = 10:1.
- Diámetro de bolas: 5 milímetros.
- Velocidad de molienda: 500 RPM.
- Temperatura y tiempo de calentamiento para la extrusión: 1023 K por 20 minutos.
- Tipo de molino: atritor.
- Atmósfera: nitrógeno.
- Temperatura de ensayos: temperatura ambiente.
- Temperatura de recocido: 400, 500, 600, 700, 800 y 900 grados Celsius.
- Tiempo de recocido: 1 hora.

Las respuestas que se evaluarán serán: (posterior a la extrusión en caliente) serán:

- Cantidad y distribución de C en la aleación Cu-Ta mediante observación en SEM.
- Cantidad y distribución de Ta en la aleación de Cu-Ta mediante observación en SEM.
- Microestructura de las aleaciones en base a análisis por difracción de rayos X.
- Dureza para los diferentes tiempos de molienda y para cada temperatura de recocido.
- Resistencia a la compresión para los tiempos de 30, 40 y 50 horas de molienda.

En los polvos molidos sin extruir, la variable a estudiar es su composición elemental con la finalidad de poder detectar qué elementos están contenidos en la matriz de cobre.

El recocido de las probetas extruidas en caliente se hará para determinar la estabilidad con la temperatura de los dispersoides presentes en las aleaciones.

5.2 Procedimiento Experimental

5.2.1 Materiales

Los polvos elementales de Cu son proveídos por la empresa Molymet S. A. Mediante un análisis químico elemental por espectrometría realizado por la empresa Molymet S. A. se determinó que su pureza es del 99,83%.

Los polvos de Ta utilizados son proveídos por la empresa Alfa Aesar, la que certifica su pureza en un 99,9%. Tamaño promedio de partícula (APS): 2 [μm].

Los líquidos de molienda utilizados se detallan a continuación:

- Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$): Tolueno técnico adquirido en Distribuidora Científica.
- Metanol ($\text{C}_4\text{H}_3\text{OH}$): Metanol técnico adquirido en Distribuidora Científica para realizar moliendas de limpieza del molino y otros equipos.

El nitrógeno fue adquirido por la empresa INDURA, la cual certifica su pureza en un 99,9%.

5.2.2 Preparación de la Mezcla de Polvos

Para realizar las mezclas de polvos con 2,5%v, 5%v y 7,5%v de TaC nominal, fue necesario calcular el porcentaje equivalente en peso de cada elemento en la aleación. Para esto se utilizaron los datos de la densidad de cada uno de los elementos y compuestos utilizados, los que se especifican en la Tabla 1.

Tabla 1: Densidad de los elementos y compuestos usados en la mezcla de polvos [7].

Elemento/Compuesto	Densidad [kg/m^3]
Cu	8960
C	2267
Ta	16690
TaC	14300

De esta manera, en la Tabla 2 se muestran las diferentes cantidades de polvos elementales para las diferentes concentraciones requeridas. Además, para cada una de las mezclas se utilizó 700 [ml] de tolueno, con la intención de que aporte el C necesario para alcanzar el porcentaje en volumen de TaC nominal deseado.

Tabla 2: Insumos utilizados para cada mezcla de polvos.

%v. TaC	Tiempo [hr]	Masa [g]		Tolueno [ml]	Masa total [g]
		Tantalio	Cobre		
0	30	0	100	700	100
7,5	30	9,13	75,26	700	84,39
7,5	40	10,74	88,54	700	99,28
7,5	50	10,74	88,54	700	99,28
5	30	7,27	92,25	700	99,52
5	40	7,27	92,25	700	99,52
5	50	7,27	92,25	700	99,52
2,5	30	3,69	96,07	700	99,76
2,5	40	3,69	96,07	700	99,76
2,5	50	3,69	96,07	700	99,76

Para realizar las mezclas de polvos con 2,5%v; 5%v y 7,5%v de TaC nominal, se utilizó una cámara de guantes con atmósfera de argón para evitar la oxidación de los polvos. Posterior a esto, los polvos fueron homogeneizados en un torno durante 1 hora a 50 revoluciones por minuto.

Además de las aleaciones con tantalio, como caso base se fabricó una aleación solo con Cu y C. La composición de la mezcla de polvos previa a la molienda reactiva se puede observar en la Tabla 2.

5.2.3 Molienda Reactiva

Se utilizó un molino tipo atritor para realizar moliendas de 30, 40 y 50 horas para las diferentes muestras, con una atmósfera de nitrógeno y tolueno como medio de molienda y fuente proveedora de carbono.

Luego de finalizada cada molienda, los polvos fueron extraídos y separados de las bolas mediante un colador metálico. Para secar los polvos se utilizó un foco halógeno, el cual al calentarse evaporó el tolueno que todavía quedaba en los polvos molidos.

5.2.4 Compactación de los Polvos

Los polvos fueron compactados de manera uniaxial a 8000 [psi] dentro de cápsulas de cobre de 3/4 de pulgada mediante una prensa hidráulica.

Luego a las cápsulas se les soldó una tapa con un orificio de 1/4 de pulgada. Este orificio se utilizó posteriormente para aplicar vacío a la cápsula antes de la extrusión, con la finalidad de evitar la oxidación de los polvos.

5.2.5 Extrusión en Caliente

Para este proceso la matriz fue calentada durante una hora a 700 [°C], la cápsula con los polvos fue calentada a 750 [°C] durante 20 minutos, y el punzón, la guía del punzón y la guía del perfil fueron calentados a 200 [°C] por 1 hora. Luego de que se cumplen estos tiempos, todas las piezas se sacan de los diferentes hornos eléctricos y se llevan a una prensa hidráulica, la cual empuja el punzón realizando el proceso de extrusión. Posteriormente los polvos extruidos fueron enfriados al aire.

5.2.6 Recocido

Se utilizaron 6 temperaturas diferentes de recocido para cada aleación: 400, 500, 600, 700, 800 y 900 [°C]. Primero se esperó a que el horno alcanzara la temperatura deseada y luego se dejó la probeta durante 1 hora. Posteriormente la probeta se dejó enfriar al aire.

Es importante mencionar que se midió la microdureza de las probetas antes y después de realizar los recocidos.

5.2.7 Análisis Químico de las Muestras

Todas las muestras de polvos fueron sometidas a los siguientes análisis químicos:

- a. Difracción de rayos X (DRX), para analizar las diferentes fases presentes en las muestras de polvos extruidos y sin extruir, y determinar el tamaño de grano. De este análisis se obtiene el tamaño de cristalita (d) y la microdeformación (e) de la red cristalina.
- b. Análisis químico por espectrometría, para determinar el contenido de Cu, Ta y C, así como también buscar elementos contaminantes: O, Cr y Fe (realizado por la empresa Molytmet).

- c. Espectrografía de energía de dispersión (EDS), realizada en el SEM, para estudiar la distribución de Ta y C en la aleación extruida.

5.2.8 Ensayo de Dureza

Se utilizó un equipo de microdureza Vickers (marca Struers, modelo Duramin -1/-2) en el laboratorio de Materiales para determinar la dureza de todas las probetas utilizadas en los recocidos. Se realizaron 5 ensayos en cada muestra, tomando el promedio. La carga utilizada fue de 100 [g] por 15 [s] en cada indentación.

5.2.9 Ensayo de Compresión

Se realizaron ensayos de compresión a cada una de las aleaciones fabricadas posterior a la extrusión en caliente, con la finalidad de ver el efecto del tiempo de molienda y la composición, respecto del límite de fluencia en compresión.

Los ensayos de compresión se realizaron bajo las mismas condiciones para todas las probetas, a temperatura ambiente y con una velocidad de deformación de 0,5 [mm/min].

6 Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos según las técnicas de caracterización utilizadas en las aleaciones fabricadas.

6.1 Composición Química de Polvos

Con la finalidad de verificar si el tantalio entró en la matriz de cobre, y si el tolueno aportó carbono como se esperaba se enviaron las muestras a la empresa MolyMet para realizar un análisis químico elemental por espectrometría a los polvos sin extruir, provenientes de la molienda reactiva. Además, se utiliza el mismo estudio para buscar contaminantes en la muestra, como Fe y Cr provenientes de la vasija de molienda de acero inoxidable. Otro elemento de interés a buscar es oxígeno ya que en presencia de éste, el tantalio forma óxido en vez de formar carburo.

Para poder comparar las composiciones elementales de las aleaciones fabricadas, también se realizó un análisis químico a los polvos de cobre utilizados como insumo para realizar las mezclas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultado del análisis químico para polvos de cobre utilizados como insumo para las mezclas de polvos.

Cu [%p]	Mo [%p]	O [%p]	Fe [%p]
99,83	0,0453	0,1198	0,0013

Los resultados del análisis elemental por espectrometría para las aleaciones de Cu-7,5%v TaC se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados de análisis químico para muestras de Cu-7,5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda [h]	Cu [%p]	Ta [%p]	C [%p]	O [%p]	Fe [%p]	Cr [%p]	Ni [%p]
30	98,66	0,37	0,46	0,46	0,04	0,0057	0,0112
40	87,70	11,25	0,48	0,54	0,03	---	0,0044
50	87,38	11,26	0,64	0,66	0,05	---	0,0076
Cantidad nominal	88,54	10,75	0,71	---	---	---	---

Para las muestra de Cu-5%v TaC los resultados se pueden ver en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de análisis químico para muestras de Cu-5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda [h]	Cu [%p]	Ta [%p]	C [%p]	O [%p]	Fe [%p]	Ni [%p]
30	90,5587	8,478	0,36	0,3925	0,1835	0,0265
40	90,5587	8,596	0,43	0,3626	0,0412	0,0061
50	91,1942	7,545	0,55	0,6382	0,0617	0,0094
Cantidad nominal	92,2500	7,270	0,48	---	---	---

Para las muestras de Cu-2,5%vTa C los resultados de pueden ver en la Tabla 6.

Tabla 6: Resultados de análisis químico para muestras de Cu-2,5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda [h]	Cu [%p]	Ta [%p]	C [%p]	O [%p]	Fe [%p]	Ni [%p]
30	93,74	5,5976	0,31	0,3015	0,0442	0,007
40	93,42	5,8773	0,36	0,2793	0,0532	0,007
50	94,69	4,5368	0,44	0,2925	0,0326	0,005
Cantidad nominal	96,07	3,68	0,25	---	---	---

Además de las aleaciones con tantalio, como caso base se fabricó una aleación con solo cobre y carbono. En la Tabla 7 se muestran los resultados del análisis químico para esta aleación., fabricada mediante 30 horas de molienda.

Tabla 7: Resultados de análisis químico para muestra de Cu-0%v TaC molido 30 horas.

Tiempo de molienda [h]	Cu [%p]	C [%p]	O [%p]	Fe [%p]	Ni [%p]
30	99,39	0,2377	0,1373	0,0474	0,0168
Cantidad nominal	99,83	---	0,1198	0,0013	---

6.2 Difracción de Rayos X

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos de la difracción de rayos X para la muestra de Cu-0%v TaC 30 h posterior a la extrusión en caliente.

Tabla 8: Resultados de DRX para polvos extruidos de Cu-0%v TaC.

Tiempo de molienda [h]	d_{Cu} [nm]	e_{Cu}	Cu [%p]
30	60,5	0,056	100

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la difracción de rayos X para las muestras de Cu-7,5%v TaC nominal posterior a la extrusión.

Tabla 9: Resultados de DRX para polvos extruidos de Cu-7,5%v TaC.

Tiempo de molienda [h]	d_{Cu} [nm]	e_{Cu}	Cu [%p]	Ta [%p]
30	51,7	0,048	95,67	4,33
40	35,5	0,014	96,39	3,61
50	51,7	0,026	94,90	5,10

En la Tabla 10 se presentan los resultados de la difracción de rayos X para las muestras de Cu-5%v TaC nominal posterior a la extrusión.

Tabla 10: Resultados de DRX para los polvos extruidos de Cu-5%v TaC.

Tiempo de molienda [h]	d_{Cu} [nm]	e_{Cu}	Cu [%p]	Ta [%p]
30	33,700	0,066	95,08	4,92
40	46,567	0,045	97,26	2,74
50	26,159	0,086	97,47	2,53

En la Tabla 11 se presentan los resultados de la difracción de rayos X para las muestras de Cu-2,5%v TaC nominal posterior a la extrusión.

Tabla 11: Resultados de DRX para los polvos extruidos de Cu-2,5%v TaC.

Tiempo de molienda [h]	d_{Cu} [nm]	e_{Cu}	Cu [%p]	Ta [%p]
30	59,7	0,043	98,09	1,91
40	22,5	0,012	98,29	1,71
50	68,8	0,035	99,21	0,79

6.3 Micrografía SEM y Análisis EDS

Con la finalidad de poder determinar la distribución de Ta y C en la matriz de Cu de las aleaciones fabricadas, posterior a la extrusión en caliente, se realizó un análisis mediante micrografía SEM y análisis EDS.

En la Figura 4 y Tabla 12 se muestran la micrografía y los espectros correspondientes a la aleación fabricada Cu-7,5%v TaC 30 h. Considerando el análisis EDS de ambos espectros, se puede determinar que las partículas blancas observadas corresponden a Ta precipitado.

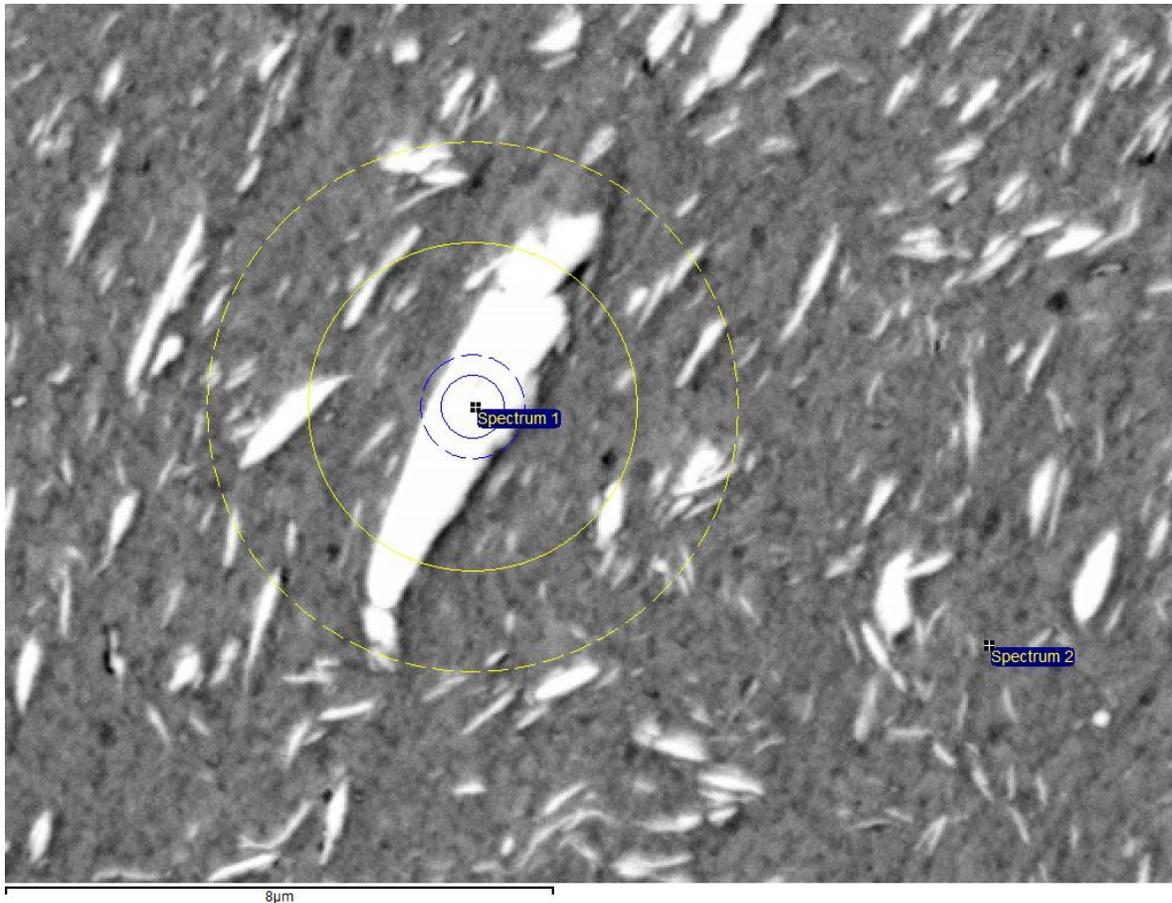


Figura 4: Micrografía SEM de las diferentes zonas analizadas mediante EDS para aleación Cu-7,5%v TaC 30 h.

Tabla 12: Análisis EDS para aleación Cu-7,5%v TaC 30 h.

Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Si [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]
Spectrum 1	28,09	1,18	0,00	0,00	9,95	60,78
Spectrum 2	36,68	1,05	0,21	0,82	61,23	0,00

En la Figura 5 se presenta la distribución de C, Cu y Ta para la aleación fabricada de Cu-5%v TaC 30 h, mediante análisis EDS. Para las otras aleaciones se obtuvieron resultados similares.

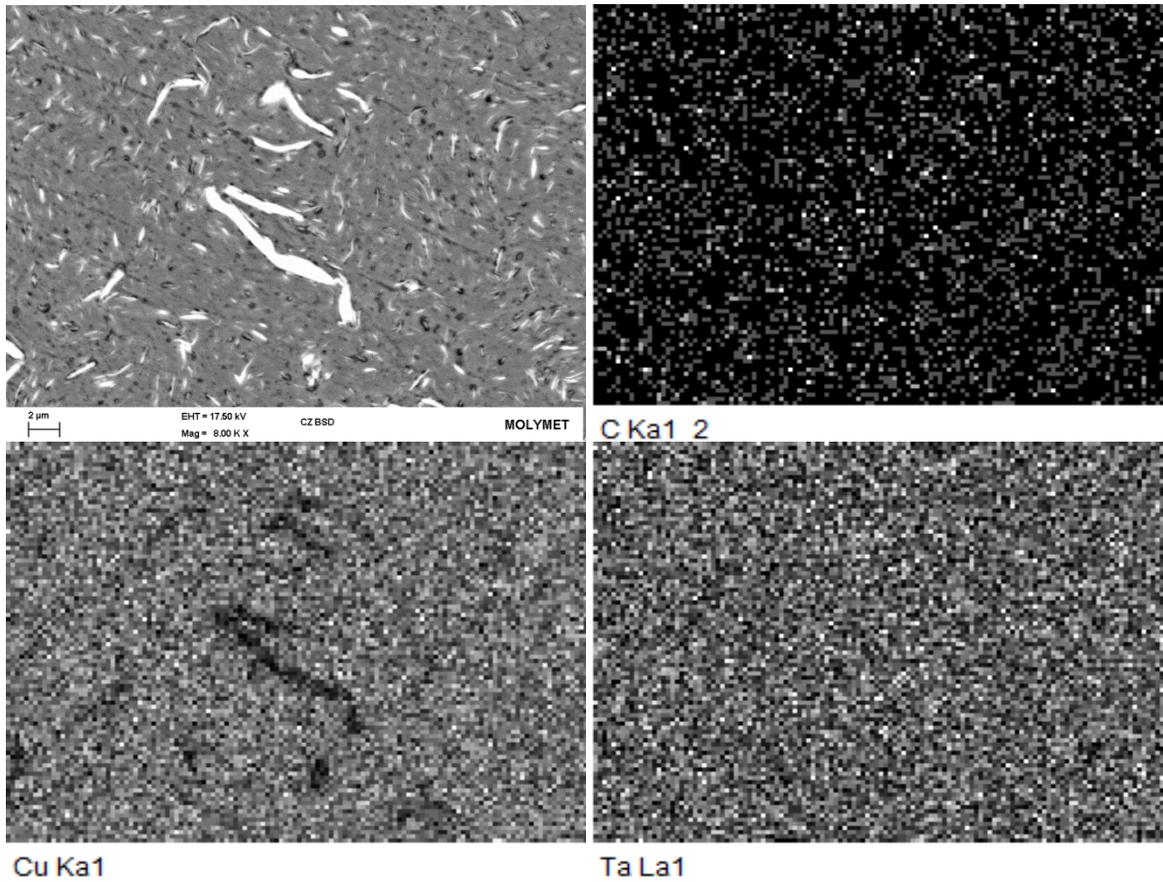


Figura 5: Mapeo mediante análisis EDS de aleación Cu-5%v TaC 30 h.

En la Figura 6 se presenta la distribución de C y Cu para la aleación fabricada de Cu-0%v TaC 30 h, mediante análisis EDS. Se observa una distribución homogénea del C.

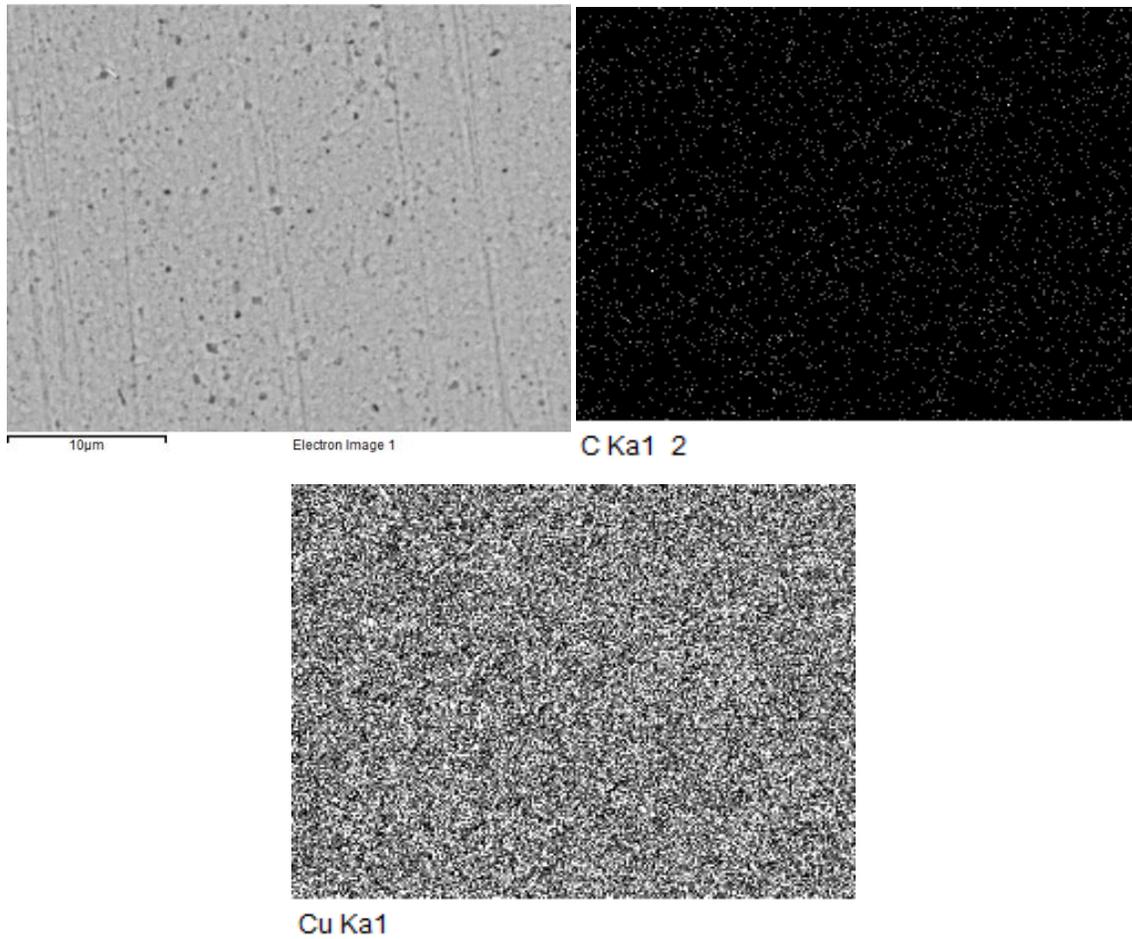


Figura 6: Mapeo mediante análisis EDS de aleación Cu-0%v TaC 30 h.

En la Figura 7 y Tabla 13 se presentan la micrografía y los espectros correspondientes a la aleación de Cu-0%v TaC 30 h. Considerando el análisis EDS para el espectro 2 y 3, se determina que se tiene una fina dispersión de partículas de C. Estas partículas corresponden a las zonas oscuras de la micrografía.

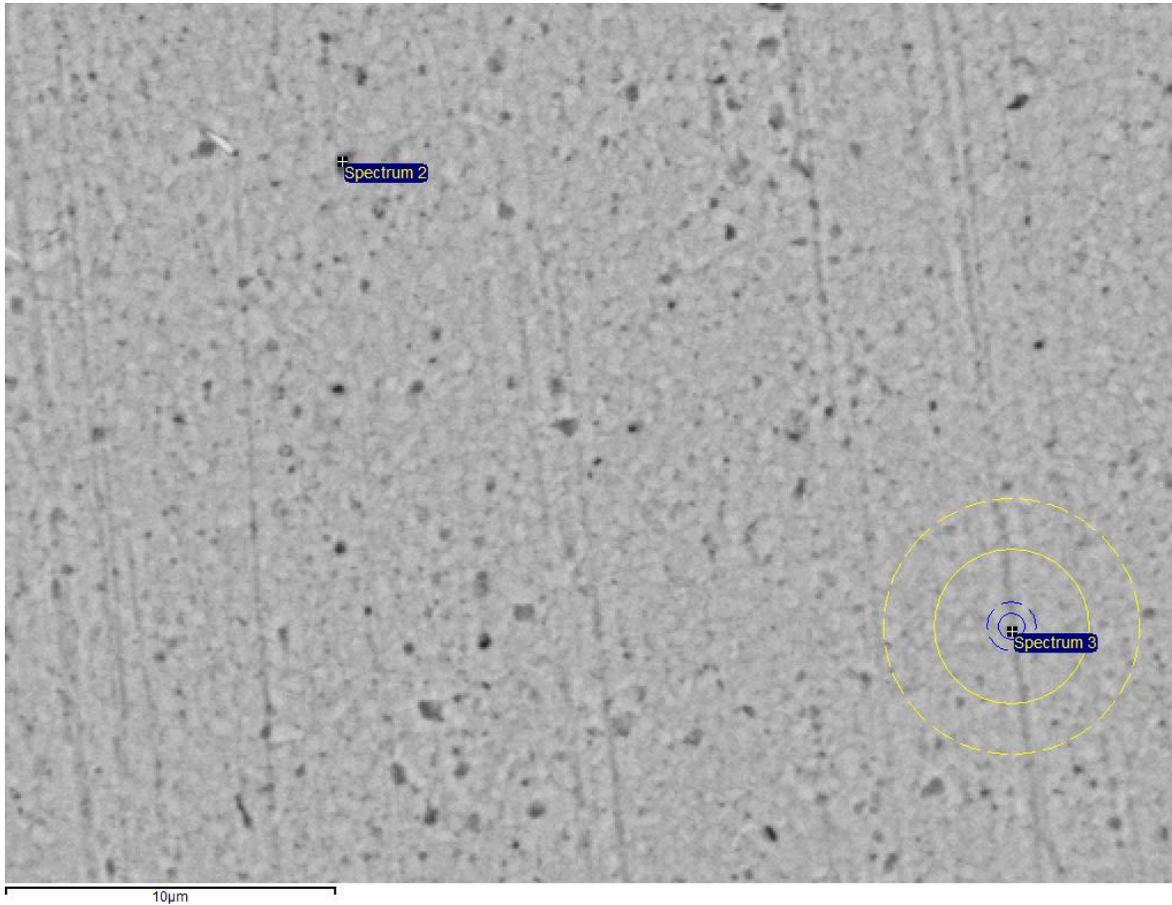


Figura 7: Micrografía SEM de las diferentes zonas analizadas mediante EDS para aleación Cu-0%v TaC 30 h.

Tabla 13: Análisis EDS para aleación Cu-0%v TaC 30 h.

Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Cu [%p]
Cuadro completo	4,62	1,05	0,3	94,03
Espectrum 2	9,59	0,74	0,0	89,68
Espectrum 3	12,89	1,11	0,0	85,99

En la Figura 8 se pueden apreciar las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para las diferentes aleaciones de Cu-Ta fabricadas, posterior a su extrusión en caliente.

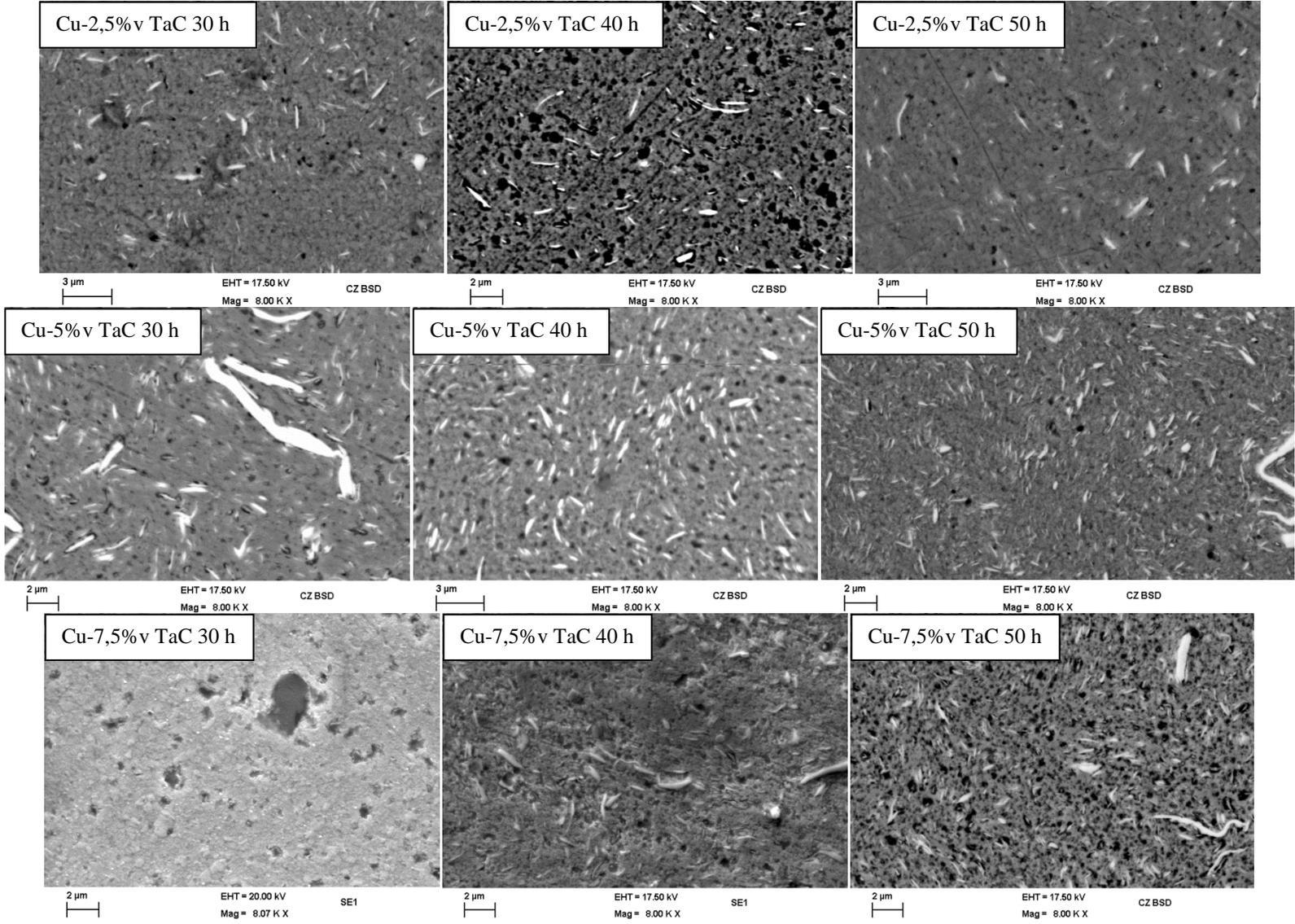


Figura 8: Fotografías obtenidas mediante SEM de las diferentes aleaciones fabricadas posterior a su extrusión en caliente.

6.4 Resistencia a la Compresión

Se realizaron ensayos de compresión a las 10 aleaciones fabricadas, que corresponden a los diferentes %v TaC nominal y diferentes tiempos de molienda, además del caso base de Cu-C molido 30 horas.

Todos los ensayos fueron realizados bajo las mismas condiciones de temperatura (20°C) y velocidad de compresión (0,5 [mm/min]) como se especificó anteriormente.

Los límites de fluencia en cada uno de los casos se calculó utilizando el 0,2% de deformación plástica como el punto en que comienza la fluencia del material. En la Tabla 14 se muestran los valores alcanzados para las diferentes aleaciones estudiadas.

Tabla 14: Límite de fluencia para las diferentes aleaciones fabricadas.

%v TaC nominal	Tiempo de molienda [h]	Límite de fluencia [MPa]
0	30	389,8
7,5	30	541,0
7,5	40	492,5
7,5	50	453,2
5	30	473,7
5	40	591,3
5	50	441,8
2,5	30	394,5
2,5	40	506,7
2,5	50	566,3

6.5 Dureza

Los ensayos de dureza se realizaron sobre las probetas maquinadas de las barras provenientes del proceso de extrusión de los polvos fabricados por molienda reactiva, para las diferentes temperaturas de recocido.

En la Tabla 15 se muestran los resultados de las mediciones de dureza para las diferentes temperaturas de recocido para un tiempo de molienda de 30 horas.

Tabla 15: Resumen de resultados de dureza para muestras de 30 horas.

Temperatura [°C]	Cu-0%v TaC 30 horas	Cu-2,5%v TaC 30 horas	Cu-5%v TaC 30 horas	Cu-7,5%v TaC 30 horas
	Microdureza Vickers [HV]	Microdureza Vickers [HV]	Microdureza Vickers [HV]	Microdureza Vickers [HV]
T. Ambiente	134,7	171,00	216,00	202,80
400	111,0	180,33	219,67	200,50

500	109,0	183,00	220,50	202,33
600	103,3	188,75	226,50	219,50
700	70,5	197,67	239,25	245,25
800	36,9	76,60	227,50	198,67
900	19,8	48,25	226,75	95,53

En la Tabla 16 se presentan los resultados de las mediciones de dureza para las diferentes temperaturas de recocido para un tiempo de molienda de 40 horas.

Tabla 16: Resumen de resultados de dureza para muestras de 40 horas.

Temperatura [°C]	Cu-2,5%v TaC 40 horas	Cu-5%v TaC 40 horas	Cu-7,5%v TaC 40 horas
	Microdureza Vickers [HV]	Microdureza Vickers [HV]	Microdureza Vickers [HV]
T. Ambiente	175,25	212,25	206,25
400	177,00	201,50	180,00
500	178,00	221,25	182,00
600	187,00	235,50	185,00
700	195,00	242,25	199,50
800	175,67	213,75	201,67
900	47,47	58,27	53,82

En la Tabla 17 se muestran los resultados de las mediciones de dureza para las diferentes temperaturas de recocido para un tiempo de molienda de 50 horas.

Tabla 17: Resumen de resultados de dureza para muestras de 50 horas.

Temperatura [°C]	Cu-2,5%v TaC 50 horas	Cu-5%v TaC 50 horas	Cu-7,5%v TaC 50 horas
	Microdureza Vickers [HV]	Microdureza Vickers [HV]	Microdureza Vickers [HV]
T. Ambiente	190,33	196,00	252,25
400	166,67	214,20	220,00
500	166,75	224,00	221,00
600	179,00	230,25	227,00
700	201,33	227,20	276,00
800	191,33	212,50	248,00
900	75,33	207,33	244,00

7 Análisis y Discusión

Antes de realizar cualquier análisis de los resultados presentados anteriormente, es importante notar que hay una contradicción en el porcentaje en peso de tantalio al comparar los análisis de DRX (Tabla 9) y análisis químico (Tabla 4) para la aleación de Cu-7,5%v TaC 30 h. Por una parte, el análisis químico muestra un 0,3696 [%p] de Ta, mientras que el análisis por difracción de rayos X muestra un 4,33 [%p] de Ta. Aquí se detecta un error en el análisis químico. El elemento aleante (Ta) que se encuentra por análisis de DRX es el que está en forma libre sin reaccionar, no considerando el tantalio que se encuentra en solución sólida y formando carburos de Ta. Por otra parte, el análisis químico encuentra la totalidad de Ta que hay presente en la aleación. Por lo señalado anteriormente, la cantidad de Ta encontrada por el análisis químico debiese ser mayor o igual a la cantidad de Ta encontrada por el análisis de DRX. Además, según micrografía SEM y análisis EDS realizados a la aleación Cu-7,5%v TaC 30 h, sí existe Ta a un nivel superior que la de contaminantes como Fe, Mo y O. Por todo esto es posible concluir que el análisis químico presenta un error en la cantidad de Ta señalada.

A continuación se presenta el análisis y las discusiones de los resultados presentados anteriormente.

7.1 Composición Química de Polvos

En los siguientes párrafos se presenta la discusión de los datos correspondientes a las tablas de la 3 a la 7.

Antes de analizar la composición química de las diferentes aleaciones fabricadas hay que considerar los datos de la Tabla 3, la que muestra la composición química del cobre utilizado como insumo para realizar las mezclas de polvos para la molienda reactiva. Aquí es importante destacar que los polvos ya poseen un 0,12[%p] de oxígeno, un 0,045[%p] de molibdeno y trazas de hierro (0,0013[%p]).

Los gráficos de la Figura 9, Figura 10, Figura 11 y Figura 12 son construidos con los datos de la Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6.

En todas las aleaciones fabricadas, excepto Cu-7,5%v TaC 30 h, la cantidad de Ta es igual o mayor a la necesaria para formar el carburo de tantalio nominal deseada. Esto significa que en porcentaje en masa hay más tantalio que el agregado en la mezcla de polvos a la molienda reactiva en un inicio. Observando la Figura 12, se puede explicar el comportamiento descrito anteriormente notando que la cantidad de Cu es menor que la nominal. De esta manera se puede concluir que se perdieron polvos de Cu en algún momento del procedimiento experimental, aumentando el porcentaje en masa de los polvos de tantalio. La pérdida de Cu se produce al momento de la molienda reactiva, ya que según se observó luego de cada molienda, una pequeña cantidad de Cu se adhiere a las bolas debido a los choques sucesivos. Evidencia de esto fue el Cu que se encontró en la vasija luego de la limpieza de las bolas antes de cada molienda.

Por otra parte, todas las aleaciones presentan un máximo de cantidad de elemento aleante (Ta) a las 40 horas de molienda reactiva, siendo la mayor diferencia entre los tiempos de 30 y 40 horas para la aleación Cu-5%v TaC, con un valor de 1,05 [%p]. Esto se explica debido a la incrustación de las partículas de polvo de Ta en las bolas de acero en el proceso de molienda reactiva; evidencia de esto es el color que tomaron las bolas al finalizar la molienda para el tiempo de 50 horas. Al momento de someter las bolas al proceso de limpieza, posterior a las moliendas de 50 horas, el líquido de limpieza salió notoriamente más oscuro debido al Ta que estaba incrustado en las bolas.

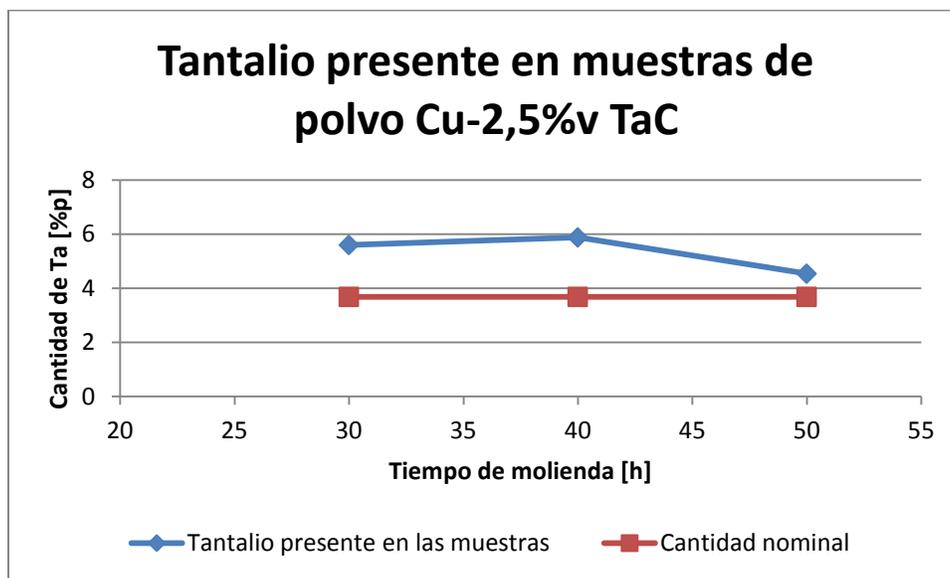


Figura 9: Cantidad de Ta de las muestras de Cu-2,5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

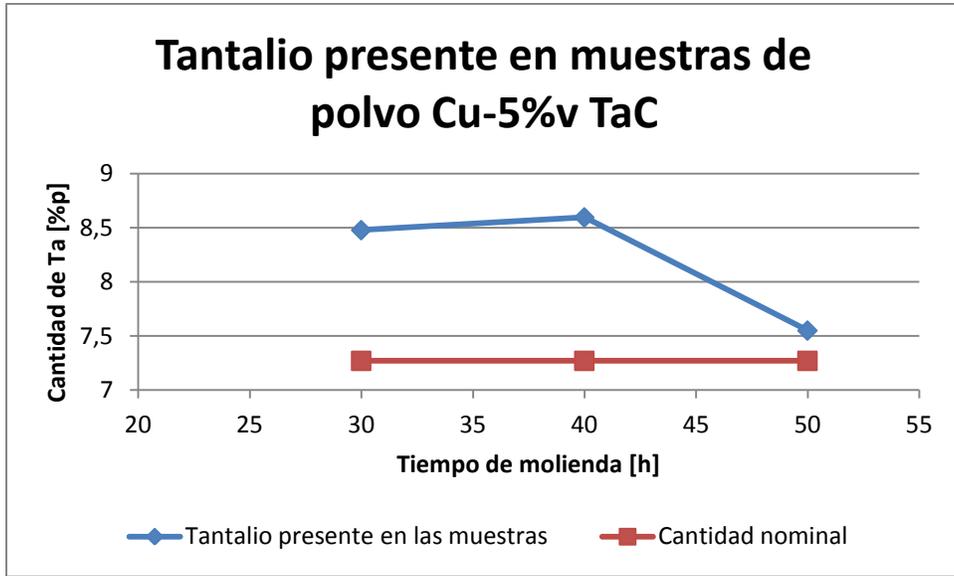


Figura 10: Cantidad de Ta de las muestras de Cu-5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

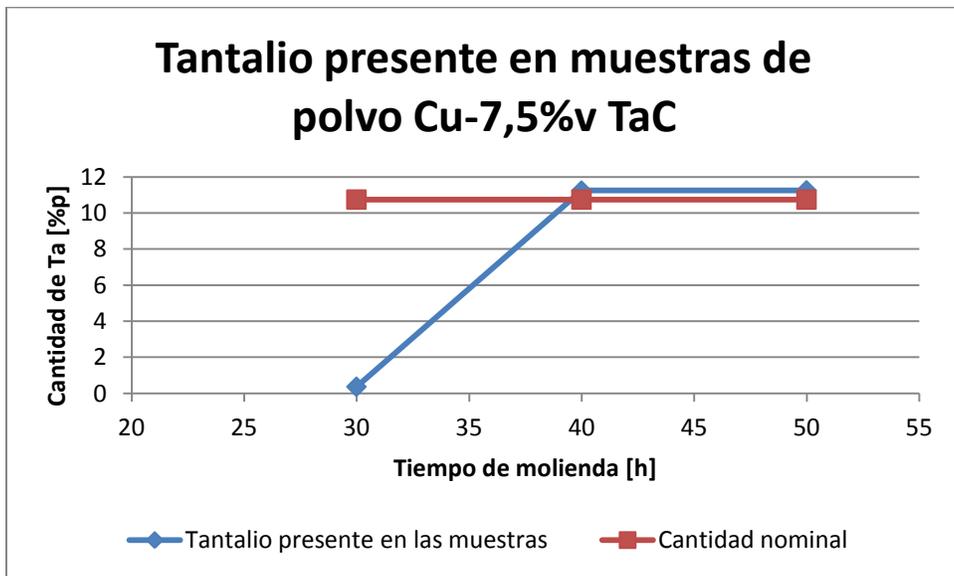


Figura 11: Cantidad de Ta de las muestras de Cu-7,5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

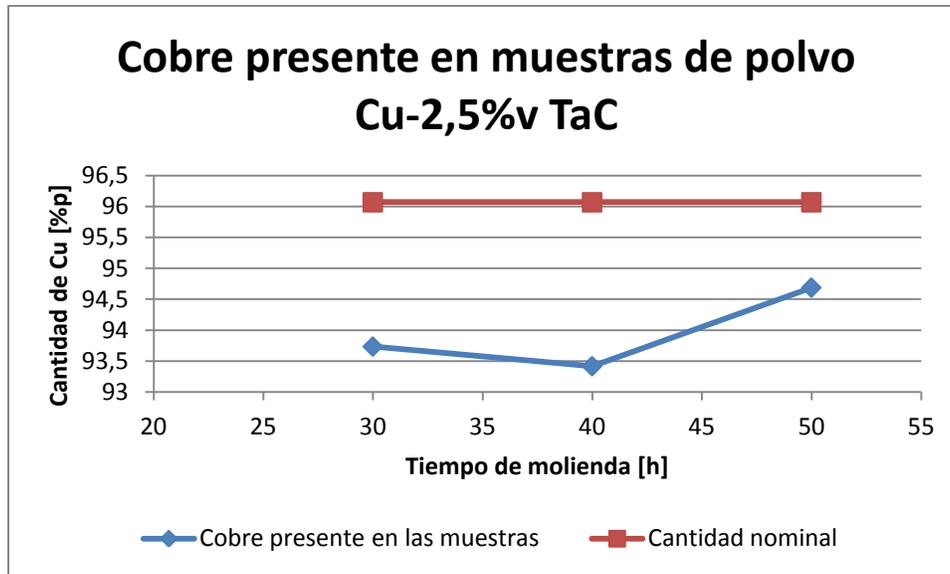


Figura 12: Cantidad de Cu de las muestras de Cu-2,5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

En los gráficos de la Figura 13, Figura 14 y Figura 15 se muestra la cantidad de carbono real en las aleaciones Cu-2,5%v TaC, Cu-5%v TaC y Cu-7,5%v TaC, respectivamente, para los diferentes tiempos de molienda.

En estos gráficos se puede observar que la cantidad de carbono aumenta a medida que aumenta el tiempo de molienda, alcanzando un máximo de 0,64[%p] para los polvos de Cu-7,5%v TaC molidos 50 horas.

Por otra parte, hay que notar que todas las aleaciones Cu-Ta poseen mayor cantidad de carbono que la aleación Cu-0%v TaC 30 h, incluso las aleaciones Cu-Ta que fueron molidas 30 horas. Además se concluye que a mayor cantidad de elemento aleante, mayor es la cantidad de carbono en la aleación, para tiempos iguales de molienda.

En las aleaciones de Cu-2,5%v TaC y Cu-5%v TaC 50 horas el carbono es suficiente para formar la cantidad de carburo deseada. En el resto de las aleaciones, por el contrario, el carbono es el elemento limitante para la formación de la cantidad de carburo nominal deseada.

Luego de observar la influencia de los factores tiempo y cantidad de Ta por separado sobre la cantidad de C presente en las muestras, con el gráfico de la Figura 16 es posible establecer la importancia de cada uno de estos factores. Considerando las pendientes de las líneas de tendencia de los gráficos de la Figura 13, Figura 14 y Figura 15, se puede observar que son del orden de 0,0085 en promedio. Por otra parte, las pendientes de las líneas de tendencia del gráfico de la Figura 16 son de 0,03. Esto muestra que la cantidad de C absorbida durante el proceso de molienda reactiva, depende mayormente de la cantidad de elemento formador de carburo (Ta) que del tiempo de molienda.

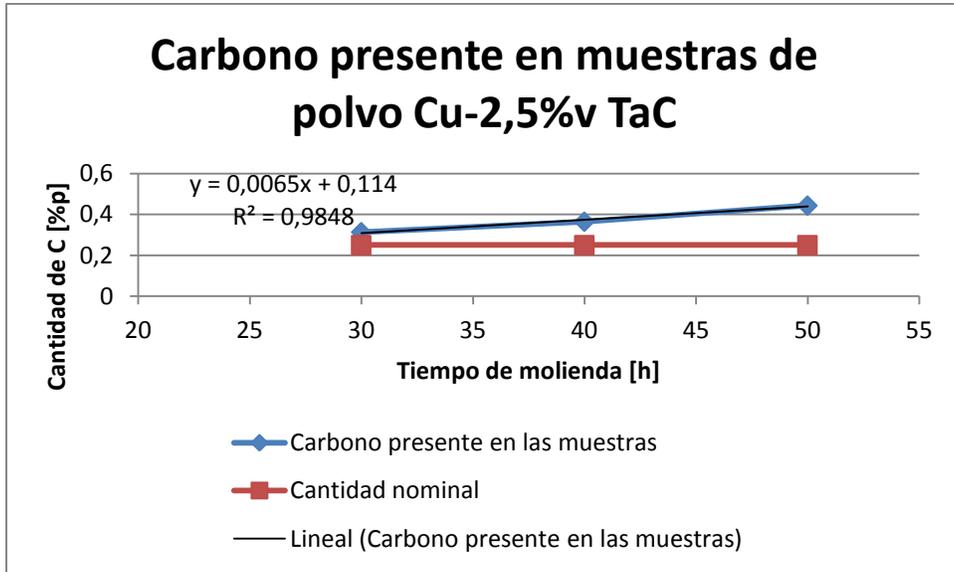


Figura 13: Cantidad de C de las muestras de Cu-2,5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

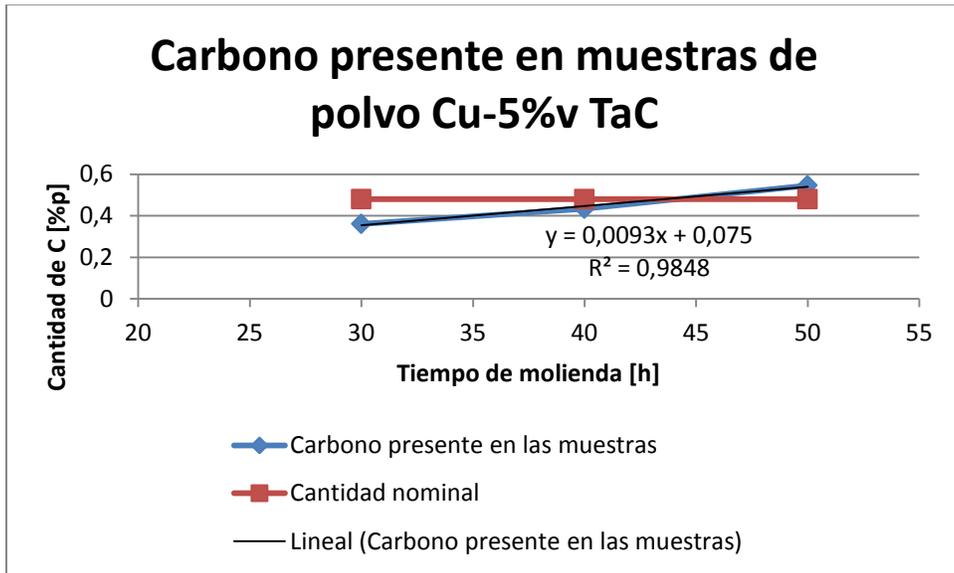


Figura 14: Cantidad de C de las muestras de Cu-5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

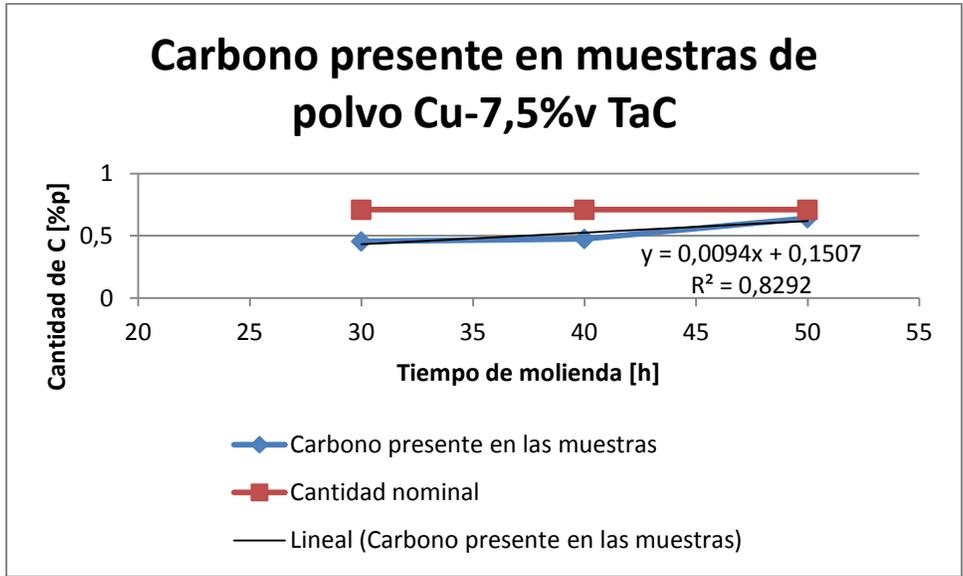


Figura 15: Cantidad de C de las muestras de Cu-7,5%v TaC para diferentes tiempos de molienda.

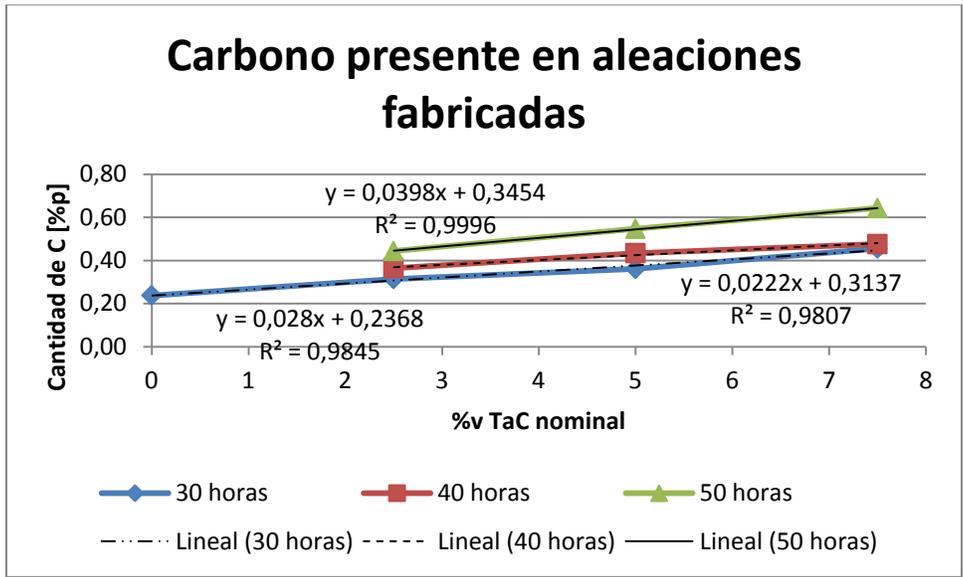


Figura 16: Cantidad de C presente en las muestras versus %v TaC nominal de las muestras para diferentes tiempos de molienda.

Luego de analizar la composición de C y Ta de las aleaciones fabricadas por separado, es posible determinar el máximo porcentaje en volumen teórico de carburo de tantalio formado. Al restar el Ta libre sin reaccionar con el Ta encontrado por el análisis químico, se obtiene una estimación del Ta que se encuentra en solución sólida y, eventualmente, en carburos.

Cabe destacar que en trabajos previos con aleaciones de 5%v TaC nominal y un tiempo de molienda de 30 horas no se encontró evidencia de TaC mediante TEM, posterior al proceso de molienda reactiva. Por el contrario luego de realizar el proceso de extrusión, en iguales condiciones a la metodología utilizada en este trabajo de título, se encontró carburo Ta₄C₃ [3].

De esta manera, al comparar la cantidad de Ta en solución sólida y C real con su cantidad nominal, y mediante una proporción, es posible calcular el %v TaC máximo a formarse en la aleación. Se calcula un límite teórico para %v TaC utilizando la cantidad de Ta en solución sólida, y otro utilizando la cantidad de C. Al seleccionar el menor, se tiene el límite teórico que se muestra en la Tabla 18. De esta tabla se puede observar que para las aleaciones de 2,5%v TaC nominal el límite teórico es mayor o igual a la cantidad de carburo de tantalio deseada. Para el resto de las aleaciones fabricadas el valor obtenido es menor al %v TaC nominal deseado. Para el caso de la aleación de Cu-7,5%v TaC 30 h, el valor teórico no es calculado dado que el error en ese análisis químico no permite estimar la cantidad de Ta en solución sólida.

Tabla 18: Máxima cantidad de TaC formada dada la composición química de las aleaciones.

%v TaC nominal	Tiempo de molienda [h]	Ta real [%p]	C real [%p]	%v TaC máximo teórico
2,5	30	5,60	0,31	2,5
2,5	40	5,88	0,36	2,8
2,5	50	4,54	0,44	2,5
5	30	8,48	0,36	2,5
5	40	8,60	0,43	4,0
5	50	7,55	0,55	3,5
7,5	30	0,37	0,46	---
7,5	40	11,25	0,48	5,0
7,5	50	11,26	0,64	4,3

7.2 Difracción de Rayos X

En los párrafos siguientes se analizan los datos mostrados en la Tabla 8, Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11.

En la Figura 17 se aprecia que para las aleaciones de Cu-2,5%v TaC y Cu-5%v TaC, a mayor cantidad de horas de molienda menor es la cantidad de Ta libre, sin reaccionar. Esto se explica debido a que a mayor tiempo de molienda, mayor es la cantidad de Ta que entra en solución sólida en la red de Cu por lo que hay una menor cantidad de partículas de Ta libre. Por el contrario en el caso de la aleación fabricada de Cu-7,5%v TaC, se presenta un mínimo de la cantidad de Ta en su forma libre a las 40 horas. Esto podría deberse a que a ese tiempo, se alcanza el límite de solubilidad, bajo estas condiciones fuera del equilibrio, de Ta en el Cu.

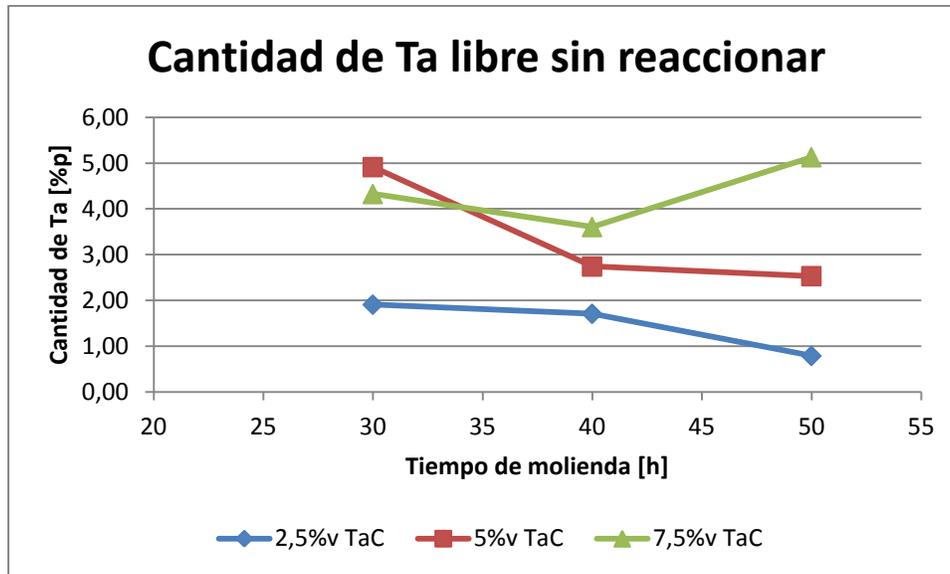


Figura 17: Cantidad de tantalio precipitado versus tiempo de molienda para diferentes %v TaC nominales.

Al comparar la composición según el análisis químico y el análisis por DRX, se tiene que según DRX la aleación Cu-7,5%v TaC 30h posee un 4,3[%p] de Ta, Por otra parte, según el análisis químico, la muestra posee un 0,37[%p] de Ta. Por esto se considera que debió haber un error de calibración en el equipo al momento de realizar esa medición.

Si se considera el porcentaje en peso del resto de las aleaciones según el análisis químico, y se contrasta con el análisis por difracción de rayos X, se tiene que el Ta libre detectado por DRX es menor. Esto da cuenta de la presencia de Ta en solución sólida en las muestras de Cu-Ta, y/o una dispersión de carburo (TaC). La cantidad de TaC, si existe, es menor que el límite de detección del equipo de DRX, ya que no se presenta un peak de esta fase.

En la Figura 18 se muestra la relación entre la cantidad estimada de tantalio en solución sólida y el tiempo de molienda para las diferentes aleaciones fabricadas. No se tiene el punto correspondiente a la aleación Cu-7,5%v TaC 30 h, debido al error en el análisis composicional químico de esta aleación. Como es de esperar, a mayor %v TaC nominal, mayor es la cantidad de Ta en solución sólida para tiempos iguales, lo que se debe a que hay mayor cantidad de Ta disponible durante el proceso de molienda reactiva. Por otra parte la existencia de un máximo de elemento aleante en solución sólida para igual %v TaC se debe a que la cantidad total de Ta posee el mismo comportamiento (Figura 9, Figura 10 y Figura 11), ya que las partículas de polvo de Ta se incrustan en las bolas debido a los sucesivos choques. Luego de las 40 horas este efecto comienza a tener mayor importancia en relación a la cantidad de Ta que entra en solución sólida debido a la gran cantidad de choques entre las bolas y los polvos de Cu.

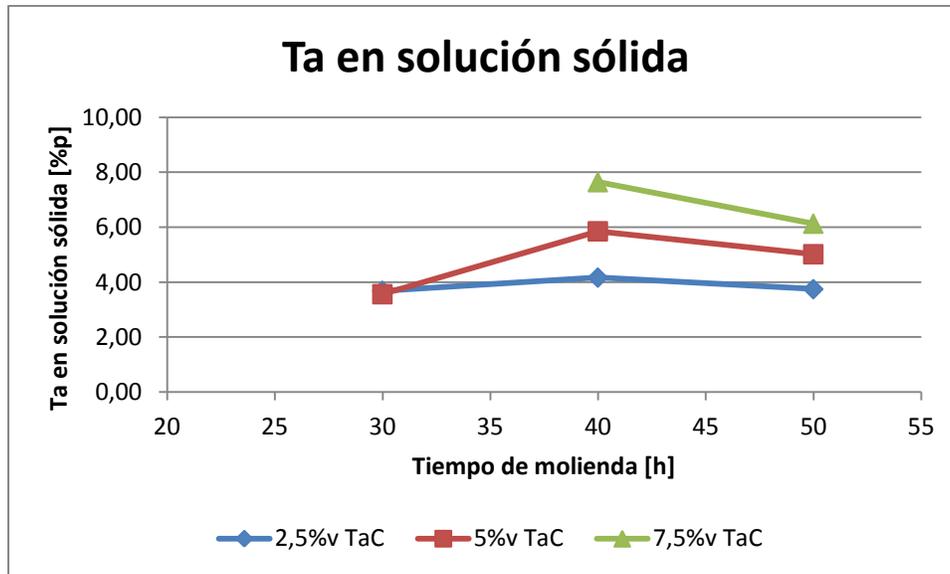


Figura 18: Tantalio en solución sólida versus el tiempo de molienda para los diferentes %v TaC nominales.

En el gráfico de la Figura 19 se observa la dependencia del tamaño de cristalita versus el tiempo de molienda reactiva para las diferentes aleaciones de Cu-Ta fabricadas, posterior a la extrusión en caliente.

Para las aleaciones de Cu-2,5%v TaC y Cu-7,5%v TaC el tamaño de cristalita alcanza un mínimo a las 40 horas de molienda. El mínimo valor de tamaño de cristalita lo posee la aleación de Cu-2,5%v TaC 40 h, alcanzando un valor de 22,5 [nm].

El tamaño de cristalita debería disminuir con el tiempo de molienda, debido a que la deformación plástica de las partículas de polvo aumenta con el tiempo de molienda. Esto genera, a su vez, un aumento en la cantidad de maclas, disminuyendo el tamaño de cristalita [3].

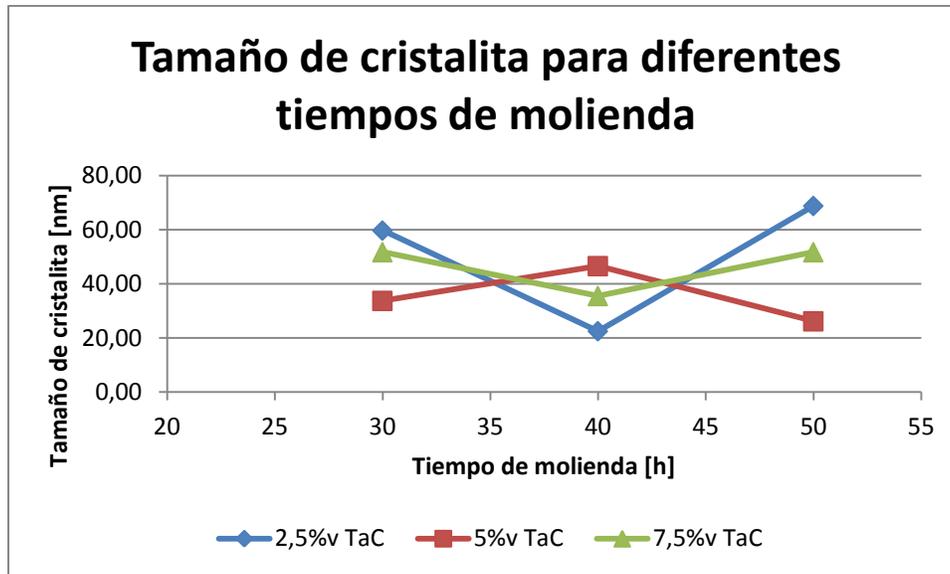


Figura 19: Tamaño de cristalita de la matriz de Cu versus el tiempo de molienda reactiva.

En el gráfico de la Figura 20 se observa la relación de la microdeformación de la red de Cu versus el tiempo de molienda reactiva para las diferentes aleaciones de Cu-Ta fabricadas, posterior a la extrusión en caliente.

Se puede observar la presencia de un mínimo para las tres curvas a las 40 horas de molienda, siendo muy parecidos los valores para las aleaciones de Cu-2,5%v TaC y Cu-7,5%v TaC. El valor mínimo de microdeformación es 0,012 para la aleación de Cu-2,5%v TaC 40 h. Esta misma aleación (Cu-2,5%v TaC 40 h) posee el mínimo valor de tamaño de cristalita, 22,5 [nm].

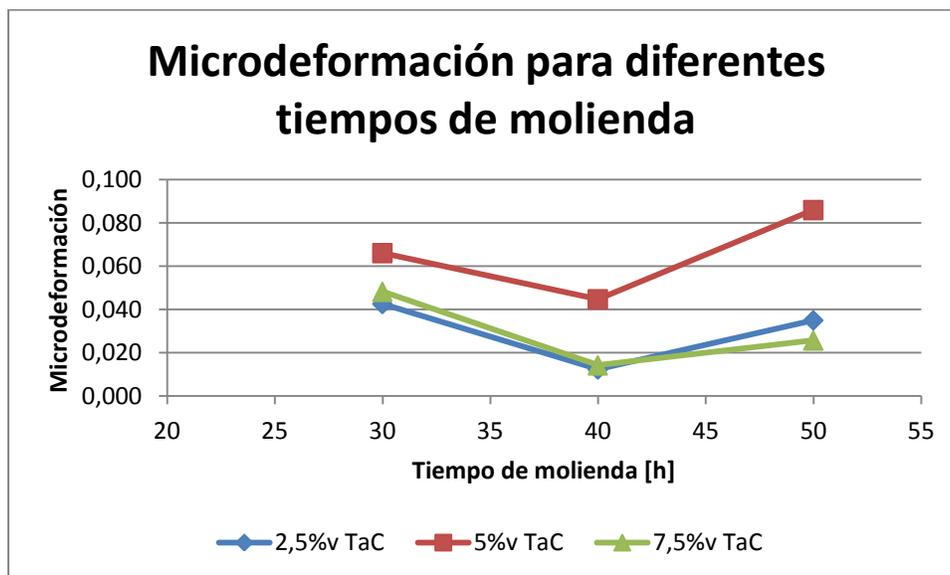


Figura 20: Microdeformación de la matriz de Cu versus el tiempo de molienda reactiva.

7.3 Micrografía SEM y Análisis EDS

Considerando la Tabla 12 y Figura 4, es posible notar que las partículas más claras en la micrografía corresponden a precipitados de Ta. Esto se aprecia en el espectro 1, en donde se encuentra una composición de 60,78[%p] de tantalio. Por el contrario, al analizar mediante EDS una zona con un color más oscuro se tiene una composición rica en Cu y C, 61,23[%p] y 36,28[%p], respectivamente. Los porcentajes de O y Al detectados por el análisis EDS corresponden a partículas de alúmina que quedaron en la superficie, producto del proceso de pulido.

En la Figura 5 se aprecia la distribución de C y Ta para la aleación Cu-5%v TaC 30 h. En ella se puede apreciar una partícula de Ta, en donde se encuentra una notoria disminución de Cu. Salvo esa partícula en el centro de la imagen, la distribución de C y Ta es homogénea en la sección transversal estudiada. Iguales resultados de encontraron para las otras aleaciones Cu-Ta fabricadas.

Para el caso base de la aleación Cu-0%v TaC 30 h, en la Figura 6 se puede apreciar una distribución uniforme del carbono en ausencia de tantalio. Además, en base a la Figura 7 y a la Tabla 13, es posible determinar que las partículas oscuras en las micrografías SEM corresponden a C.

En la Figura 8 se muestran las micrografías obtenidas para las diferentes aleaciones Cu-Ta fabricadas, posterior a su extrusión en caliente. Se puede apreciar que, a mayor composición nominal de TaC, mayor es el tamaño de las partículas de Ta observadas.

Por otra parte, aunque siempre es posible observar partículas grandes de Ta, a mayor tiempo de molienda se observa un menor tamaño de las partículas de tantalio. En las aleaciones Cu-5%v TaC 40 h y Cu-5%v TaC 50 h, se nota cierta orientación preferencial de las partículas de Ta. Por el contrario, en las aleaciones Cu-7,5%v TaC 40 h y Cu-7,5%v TaC 50 h se encuentra una distribución de partículas de Ta muy fina y sin ninguna orientación preferencial.

7.4 Resistencia a la Compresión

Los ensayos de compresión realizados en el presente trabajo de título tienen por objetivo determinar el límite de fluencia de las aleaciones fabricadas. Los datos analizados a continuación están presentes en la Tabla 14.

En el gráfico de la Figura 21 se observa que, como es de esperar, la muestra sin tantalio posee el límite de fluencia más bajo, 389,8 [MPa]. Aún así, este límite de fluencia es muy alto en relación al valor conocido para el cobre puro (Cu recocido: 34 [MPa] [8], Cu molido

30 horas con hexano: 410 [MPa] [9]) lo que se explica debido al proceso de fabricación de la aleación. El proceso de molienda reactiva y posterior extrusión en caliente genera una gran densidad de dislocaciones y un tamaño de grano pequeño.

Para la curva de 30 horas, se aprecia un aumento del límite de fluencia a medida que aumenta el porcentaje nominal de TaC. Por el contrario, no se aprecia este efecto para las muestras fabricadas a partir de polvos molidos 50 horas.

La baja en el límite de fluencia de la curva de las aleaciones molidas 40 horas se puede explicar debido a que posee una menor microdeformación con respecto de las otras aleaciones molidas el mismo tiempo, como se observa en la Figura 22.

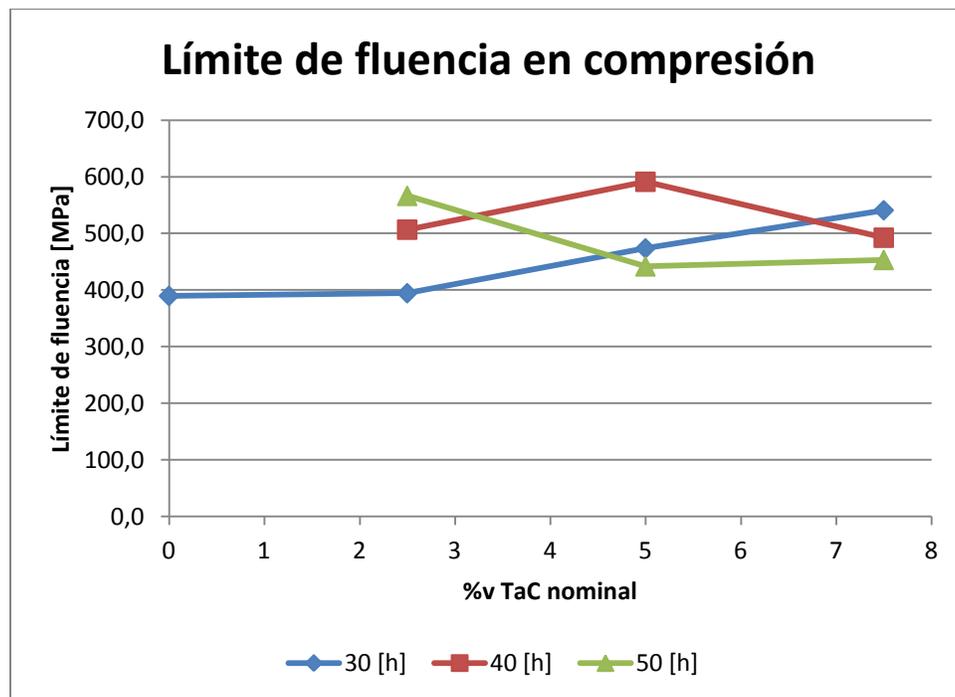


Figura 21: Límite de fluencia versus %v TaC nominal de la aleación.

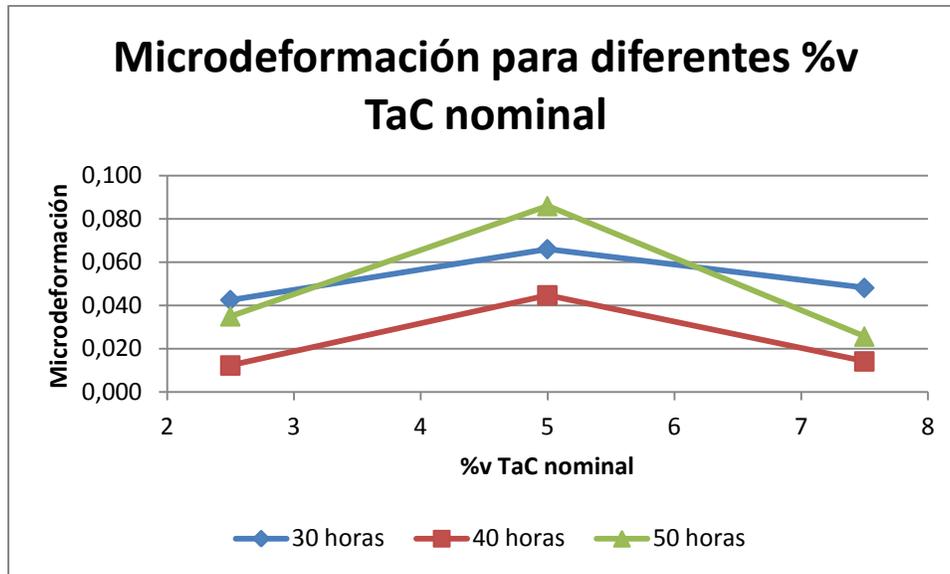


Figura 22. Microdeformación para diferentes %v TaC nominal para los diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 23 se muestra un gráfico que relaciona el límite de fluencia con el tamaño de cristalita de las aleaciones fabricadas. Se puede apreciar que existe un comportamiento complejo entre estas dos variables. Si se considera que el tamaño de cristalita es similar al tamaño de grano, a menor tamaño de cristalita debiese ser mayor el límite de fluencia. Esta tendencia se da solo en las aleaciones de Cu-2,5%v TaC 40 y 30 h, y Cu-7,5%v TaC 40 y 50 h. En el resto de las aleaciones no se sigue esta tendencia, lo que se puede deber a que la aproximación del tamaño de grano por el tamaño de cristalita no es correcta. El tamaño de cristalita puede ser menor que el tamaño de grano debido a la existencia de maclas producto del alto grado de deformación plástica debido a los impactos de las bolas en el proceso de molienda reactiva [3].

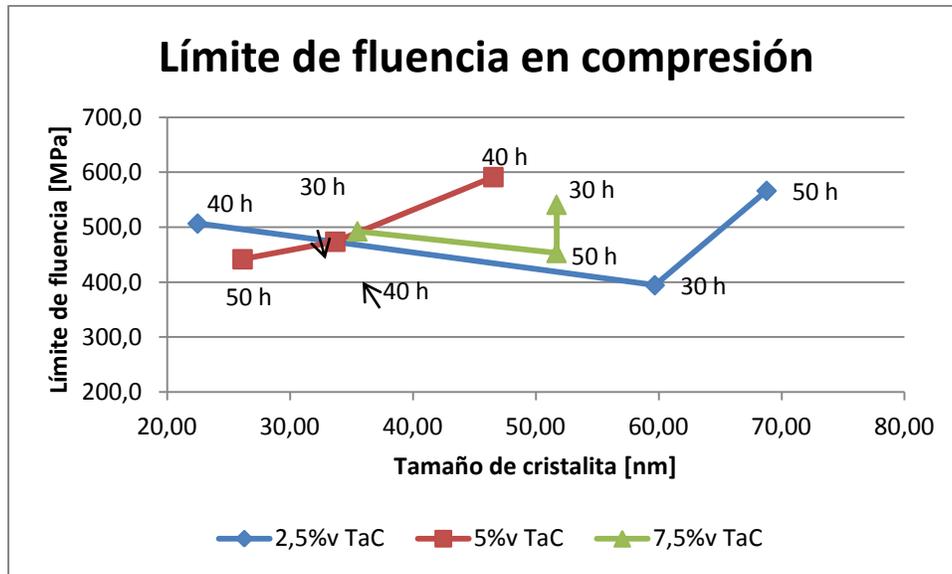


Figura 23: Límite de fluencia en compresión versus tamaño de cristalita para los diferentes %v TaC.

7.5 Dureza

Los gráficos a continuación presentes se construyen en base a la información mostrada en la Tabla 15, Tabla 16 y Tabla 17.

En la Figura 24 se puede ver la variación de la microdureza Vickers en función de la temperatura de recocido para las aleaciones molidas 30 horas.

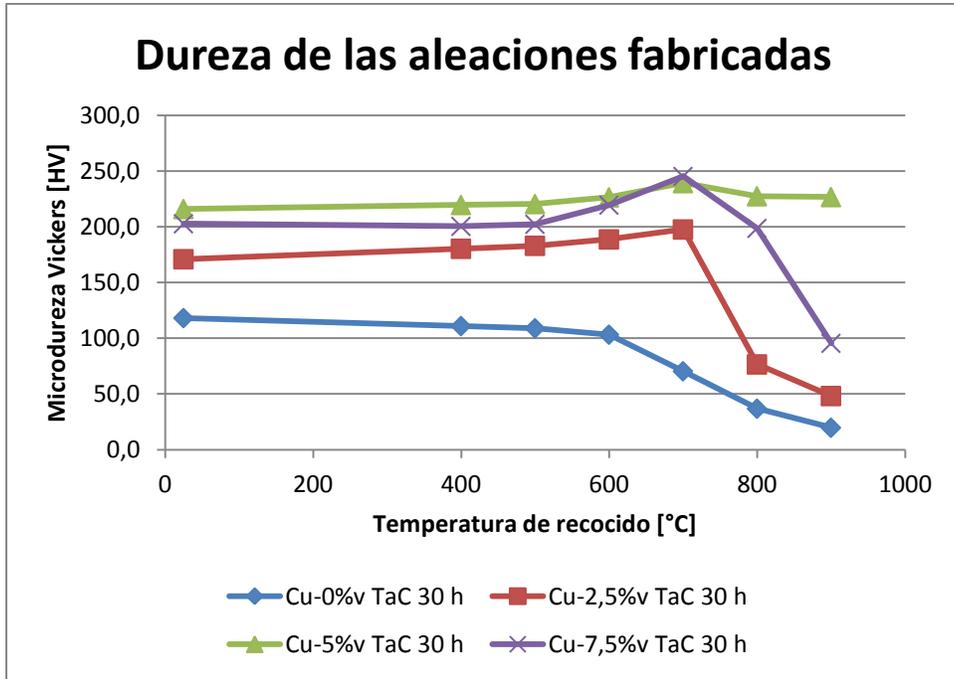


Figura 24: Variación de la microdureza Vickers según la temperatura de recocido para aleaciones molidas 30 horas.

En la Figura 25 se puede ver la variación de la microdureza Vickers en función de la temperatura de recocido para las aleaciones molidas 40 horas.

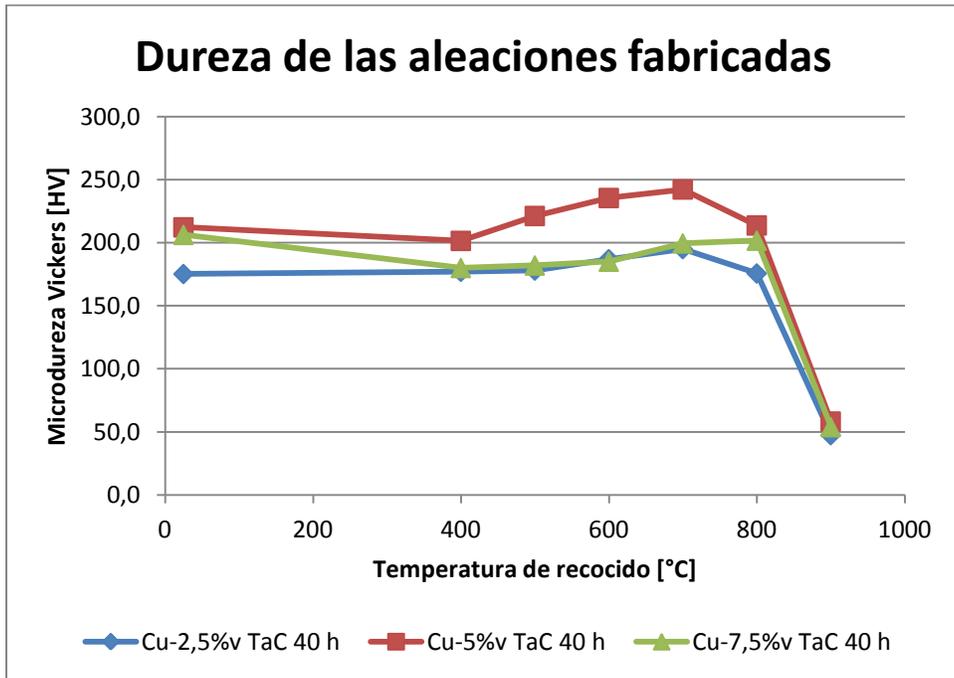


Figura 25: Variación de la microdureza Vickers según la temperatura de recocido para aleaciones molidas 40 horas.

En la Figura 26 se puede ver la variación de la microdureza Vickers en función de la temperatura de recocido para las aleaciones molidas 50 horas.

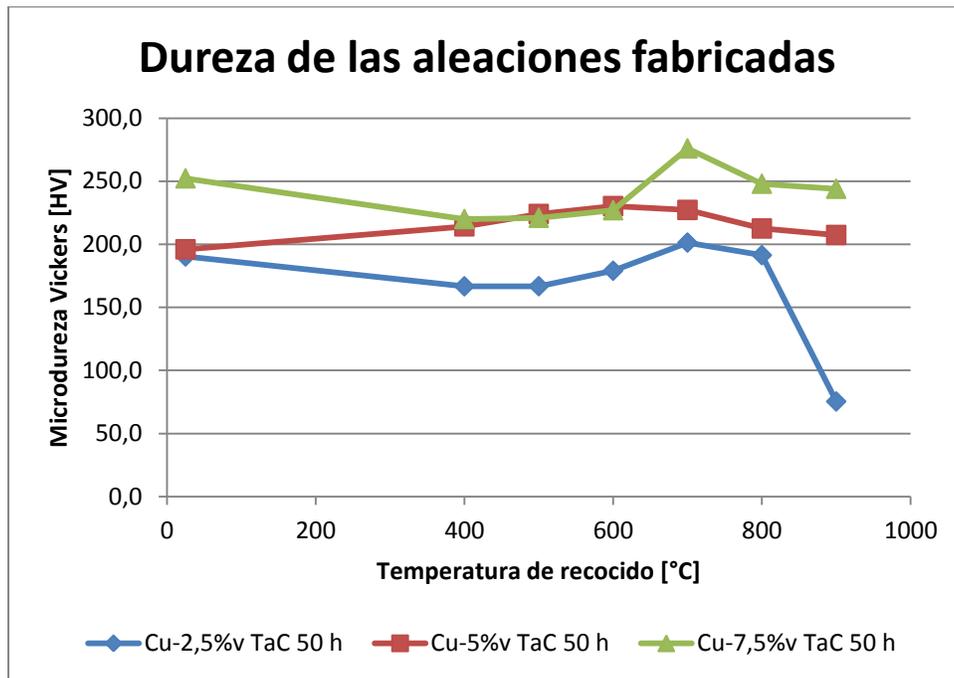


Figura 26: Variación de la microdureza Vickers según la temperatura de recocido para aleaciones molidas 50 horas.

En los gráficos de la Figura 24, Figura 25 y Figura 26 se pueden apreciar tres efectos diferentes a nivel de la microestructura.

El primer efecto se observa en mayor medida en la curva de la muestra Cu-0%v TaC 30 h (Figura 24). En este caso se aprecia el efecto de la recristalización de la aleación a medida que aumenta la temperatura de recocido. Esto se debe a que dado que el alto grado de deformación plástica debido al proceso de molienda reactiva, el cobre recristaliza (disminuye la densidad de dislocaciones) y crece el grano, reduciendo la dureza del material rápidamente a partir de los 600 °C hasta 19,8 [HV] a los 900 °C.

El segundo efecto, que se aprecia en todas las muestras que poseen tantalio, es que la dureza aumenta a medida que se aumenta la temperatura de recocido. En general, todas las muestras alcanzaron un máximo de dureza a 700°C, excepto Cu-5%v TaC 50 h y Cu-7,5%v TaC 40 h, que presentaron un máximo a 600 °C y a 800 °C, respectivamente. Este máximo alcanzado por las muestras se explica debido a que en el proceso de extrusión en caliente no se alcanza a formar todo el carburo de tantalio, por lo que al aumentar la temperatura, aumenta la difusión que permite que se junten los átomos de Ta con C para formar las partículas de TaC, endureciendo así el material.

El tercer efecto que se observa en las muestras con tantalio corresponde al comportamiento de las curvas luego de alcanzado el máximo de dureza. Algunas aleaciones, como por

ejemplo Cu-2,5%v TaC 40 h (Figura 25), presentan un descenso significativo en su dureza (hasta 53,8 [HV]). Una posible explicación de este comportamiento es que las partículas de TaC puedan engrosar y además no exista una suficiente cantidad de ellas para evitar una eventual recristalización y crecimiento de tamaño de grano. Por otra parte, en muestras como Cu-5%v TaC 50 h y Cu-7,5%v TaC 50 h (Figura 26), aunque la dureza cae luego de alcanzado su máximo, no cae significativamente manteniéndose en ambos casos sobre 200 [HV]. Este comportamiento se explicaría por la mayor cantidad, en estos casos, de los dispersoides cerámicos de TaC, los que evitarían la recristalización y el crecimiento de los granos.

En trabajos anteriores con el mismo proceso de fabricación de aleación por molienda reactiva, pero con aleaciones de Cu-Mo, se ha estudiado la resistencia al ablandamiento de la misma forma que en el presente trabajo de título. En aleaciones de Cu – 5%v Mo₂C y Cu – 10%v Mo₂C molidos 40 y 80 horas, no se presentan máximos de dureza. Además, la dureza de las aleaciones fabricadas cae por debajo de los 200 [HV] luego de los 700°C [10].

En el gráfico de la Figura 24, se aprecia que la dureza para la muestra Cu-7,5%v TaC 30 h es más baja que la de la muestra Cu-5%v TaC 30 h, excepto en sus máximos donde esto se invierte. Este comportamiento se explica dado que finalmente al alcanzarse la temperatura para la formación del carburo de tantalio prevalece el efecto de endurecimiento producto del este dispersoide cerámico.

Por otra parte, dada la poca variación de la dureza en la muestra Cu-5%v TaC 30 h para las diferentes temperaturas de recocido, se puede deducir que gran parte del carburo de tantalio que podía formarse, lo hizo en el proceso de extrusión en caliente.

En la Figura 27 se puede ver la variación de la microdureza Vickers máxima en función del %v TaC nominal para cada uno de los tres diferentes tiempos de molienda. Aquí se puede apreciar que no existe gran diferencia en la dureza entre las aleaciones con 2,5%v TaC y 5%v TaC nominal. Cabe destacar que la dureza semejante para estas muestras se debe a que la composición real de C es similar entre ellas para cada uno de los tiempos de molienda, por lo que la cantidad de TaC formado debe ser similar. También de este gráfico se puede observar que la dureza máxima alcanzada corresponde a la muestra Cu-7,5%v TaC nominal que fue fabricada a partir de polvos molidos 50 horas. Esto es consistente, ya que esta muestra posee el tiempo de molienda y composición nominal de TaC más alta de todas las aleaciones fabricadas, además del mayor porcentaje en peso real de Ta de todas las muestras, por lo que debiese tener la mayor cantidad de carburo.

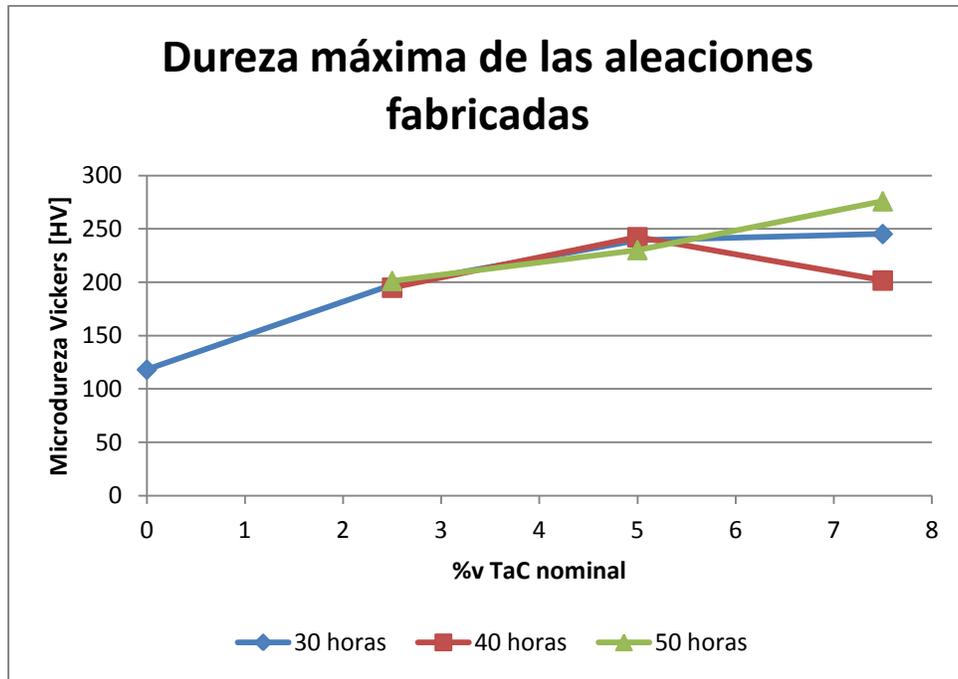


Figura 27: Microdureza máxima en función del %v TaC nominal para los diferentes tiempos de molienda.

8 Conclusiones

A continuación se presentan las principales conclusiones del trabajo de título.

La cantidad de C que entra en la aleación depende mayormente de la cantidad de Ta agregada en la mezcla de polvos previa a la molienda reactiva, más que del tiempo que se muelen los polvos.

El proceso de molienda reactiva es capaz de generar una solución sólida de tantalio en la matriz de cobre.

Para igual composición nominal de %v TaC, se tiene que para las aleaciones de 2,5 y 5%v TaC, a mayor tiempo de molienda menor es la cantidad de Ta libre sin reaccionar en la matriz de Cu.

Mediante micrografía SEM y análisis EDS, es posible concluir que si bien existe Ta libre sin reaccionar en todas las aleaciones fabricadas de Cu-Ta, su distribución es homogénea. Además, su tamaño disminuye al aumentar el tiempo de molienda. Por otra parte, la distribución de C en las aleaciones de Cu-Ta también es homogénea.

En relación a la resistencia al ablandamiento, la dureza se mantiene constante tras recocidos de 1h, lo que indica que el carburo de tantalio es estable hasta altas temperaturas (0.9 de la temperatura de fusión), siendo capaz de mantener la dureza de varias aleaciones fabricadas sobre los 200 [HV] a 900°C.

En el proceso de fabricación de las aleaciones, se produce la formación de carburo de Ta durante la extrusión en caliente de los polvos molidos. Además, el carburo de Ta presenta una precipitación secundaria en las aleaciones fabricadas, producida por el aumento de temperatura durante el proceso de recocido.

Para tiempos de molienda de 30 horas el límite de fluencia aumenta a medida que aumenta el porcentaje en volumen de TaC nominal. Para los tiempos de 40 y 50 horas no se tiene la misma tendencia. Además, los resultados presentan un comportamiento complejo en relación al tamaño de cristalita, por lo que quizás éste no es una buena aproximación del tamaño de grano de la aleación fabricada debido a la existencia de maclas. Por otra parte, considerando las aleaciones Cu-Ta fabricadas, fue posible aumentar en promedio un 27% el límite de fluencia en compresión en relación al caso base de solo cobre, molido y extruido.

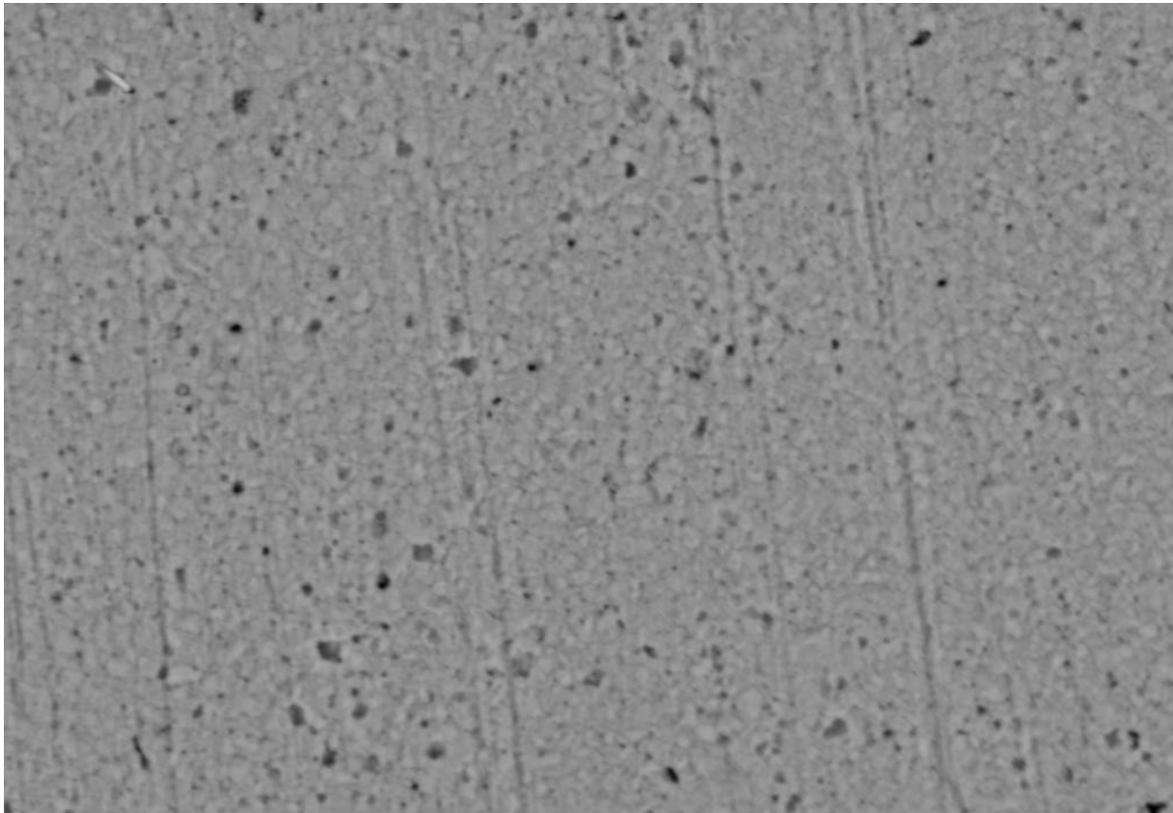
9 Bibliografía

- [1] M. F. Ashby y D. R. H. Jones, *Engineering Materials 1*, Oxford: Butterworth Heinemann, 1996.
- [2] R. G. Espinoza, R. Palma H., Sepúlveda, A. Sepúlveda O. y A. Zúñiga, «Creep behavior of a dispersion-strengthened Cu-Ti₃Al alloy obtained by reaction milling,» *Materials Science and Engineering A*, pp. 397-403, 2008.
- [3] M. Manotas-Albor, A. Vargas-Uscategui, R. Palma y E. Mosquera, «In situ production of tantalum carbide nanodispersoids in a copper matrix by reactive milling and hot extrusion,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 598, pp. 126-132, 2014.
- [4] R. Palma, A. Sepúlveda, A. Zúñiga, E. Donoso, M. J. Dianez y J. M. Criado, «Caracterización microestructural de aleaciones base cobre obtenidas mediante molienda reactiva,» *Revista de Metalurgia*, vol. 46, pp. 197-205, 2010.
- [5] J. C. L. W. Peng Song, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476, pp. 226-230, 2009.
- [6] B. M. Soto Yancán, «Optimización del proceso de sinterización de molibdeno con fase líquida de cobre. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico.,» Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2014.
- [7] «Tabla periódica de los elementos,» [En línea]. Available: <http://www.acienciasgalilei.com/qui/tablaperiodica0-densidad.htm#>. [Último acceso: 7 enero 2015].
- [8] H. W. S. J. M. C. Donald G. Fink, de *Manual práctico de electricidad para ingenieros. Tomo I.*, Barcelona, Reverté, 1981, p. 249.
- [9] L. Maraboli, «Creep de aleaciones Cu-Mo. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico.,» Santiago, 2015.
- [10] C. S. A. Nawrath Torres, «Resistencia mecánica de aleaciones de Cu-Mo-C obtenidas por molienda reactiva y extrusión. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico.,» 2014.

10 Anexos

Anexo A

Micrografías SEM de las aleaciones fabricadas



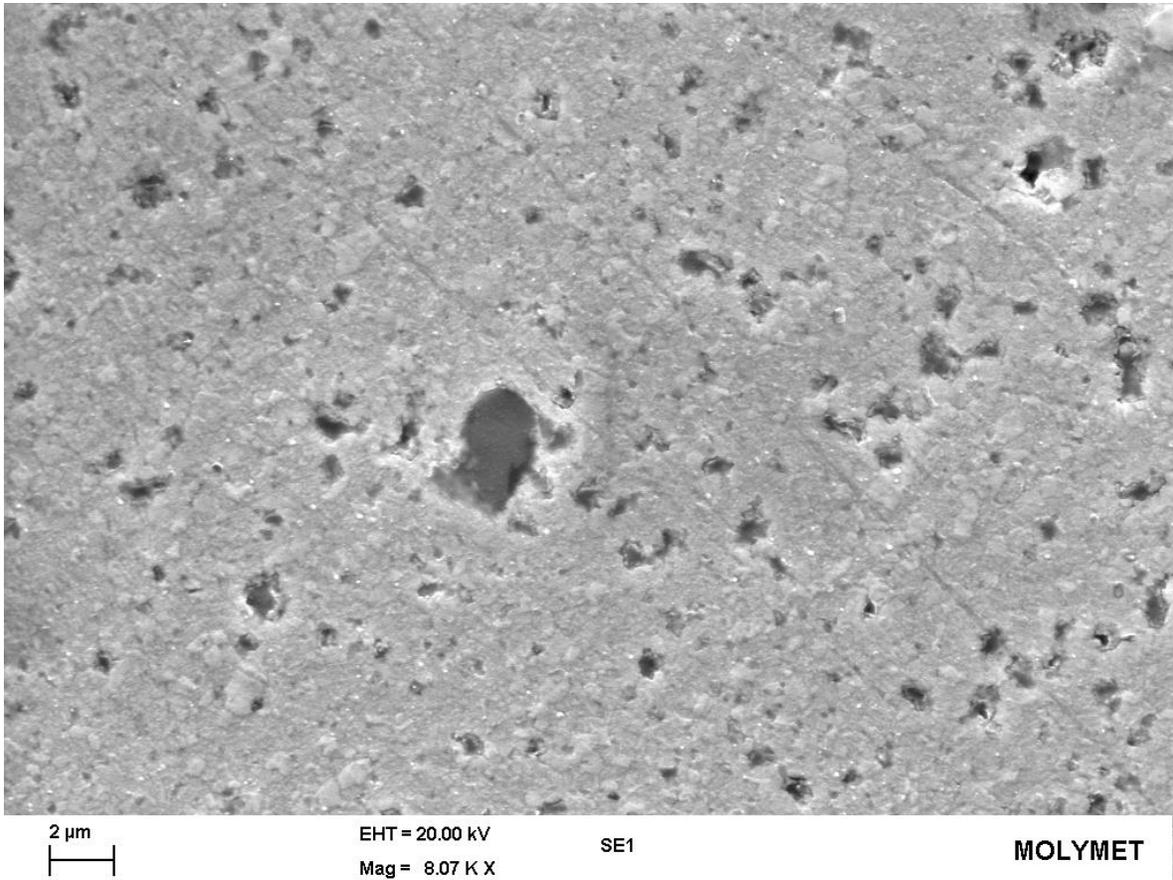
2 μm

EHT = 17.50 kV
Mag = 8.00 K X

CZ BSD

MOLYMET

Micrografía SEM de aleación Cu-0%v TaC 30 horas.



Micrografía SEM de aleación Cu-7,5% v TaC 30 horas.



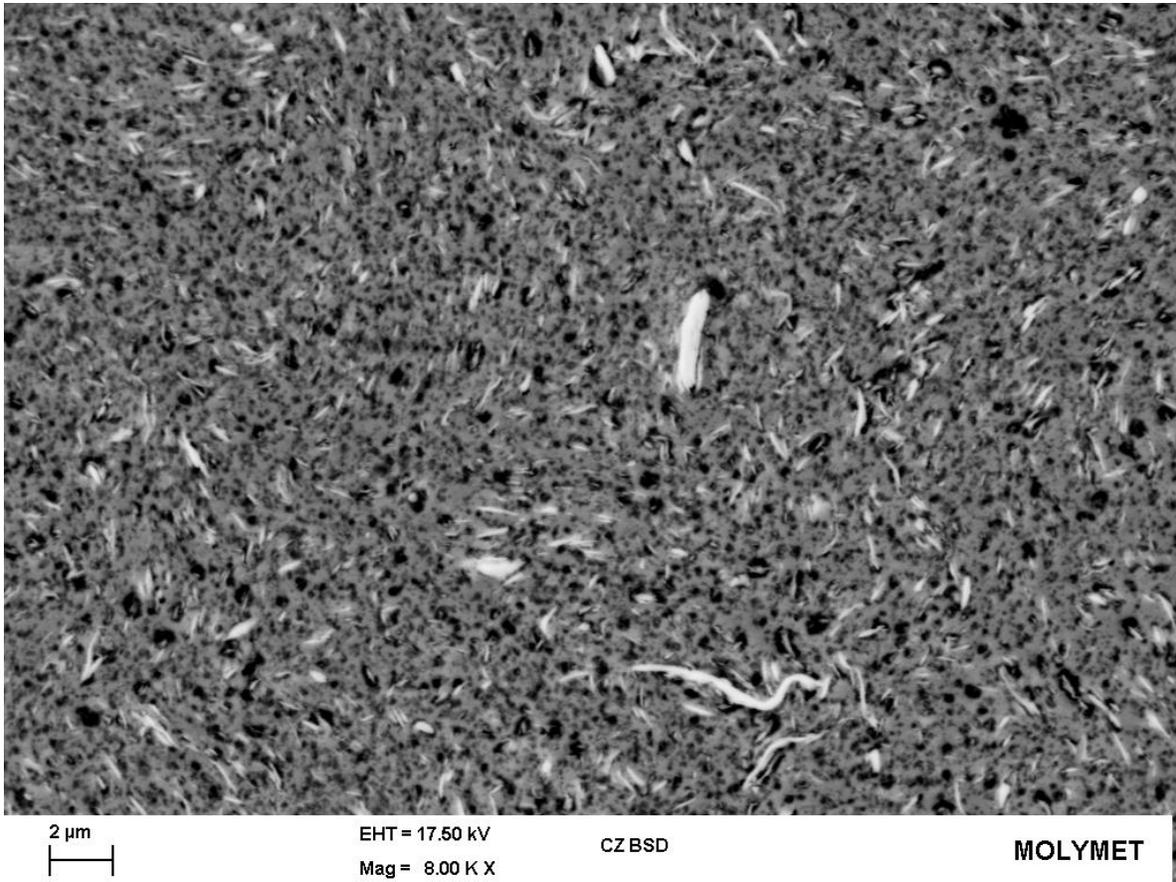
2 μm

EHT = 17.50 kV
Mag = 8.00 K X

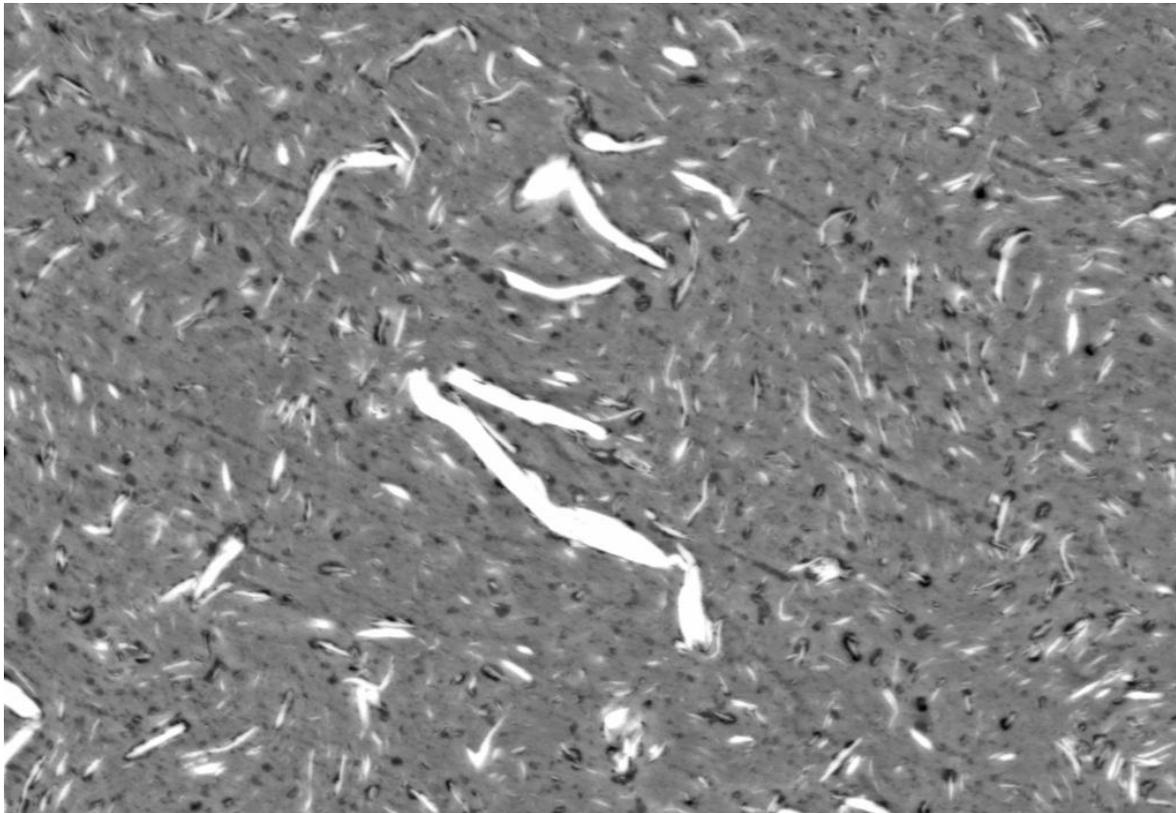
SE1

MOLYMET

Micrografía SEM de aleación Cu-7,5%v TaC 40 horas.



Micrografía SEM de aleación Cu-7,5% v TaC 50 horas.



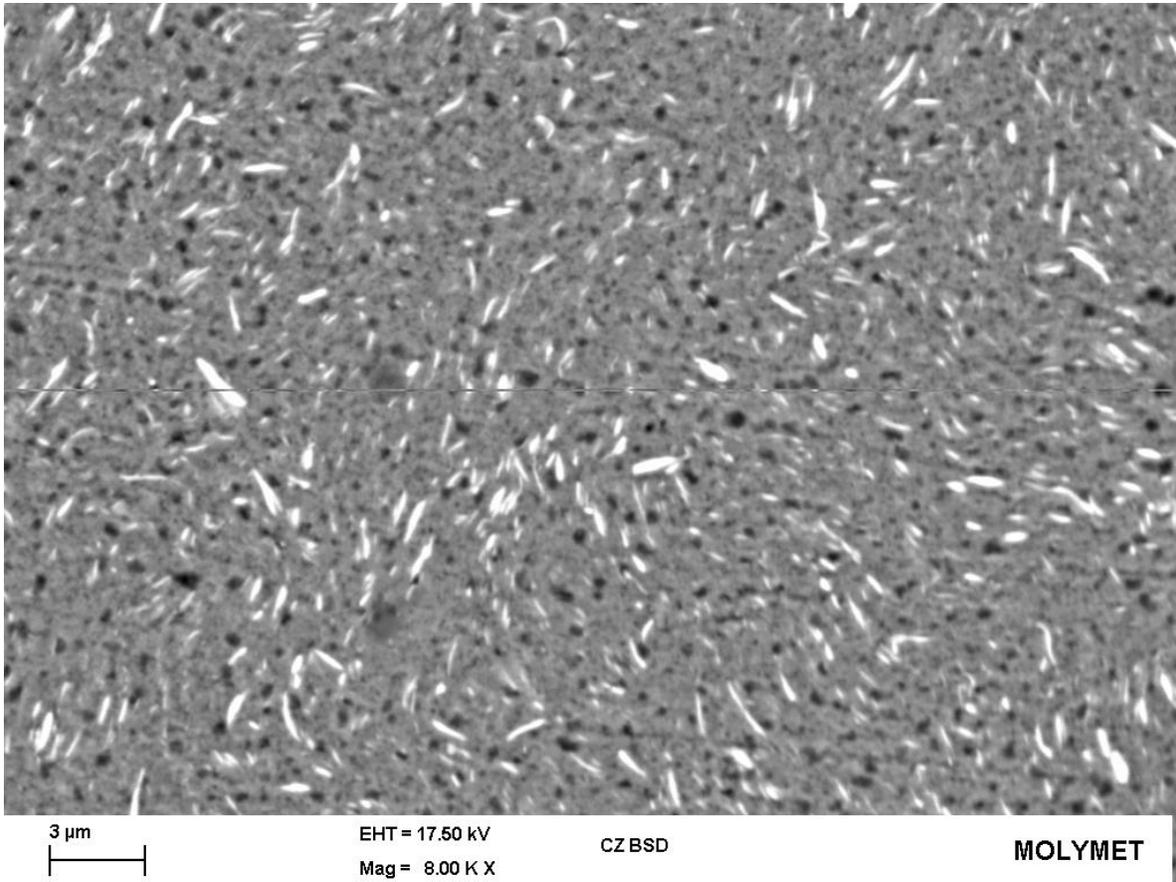
2 μm

EHT = 17.50 kV
Mag = 8.00 K X

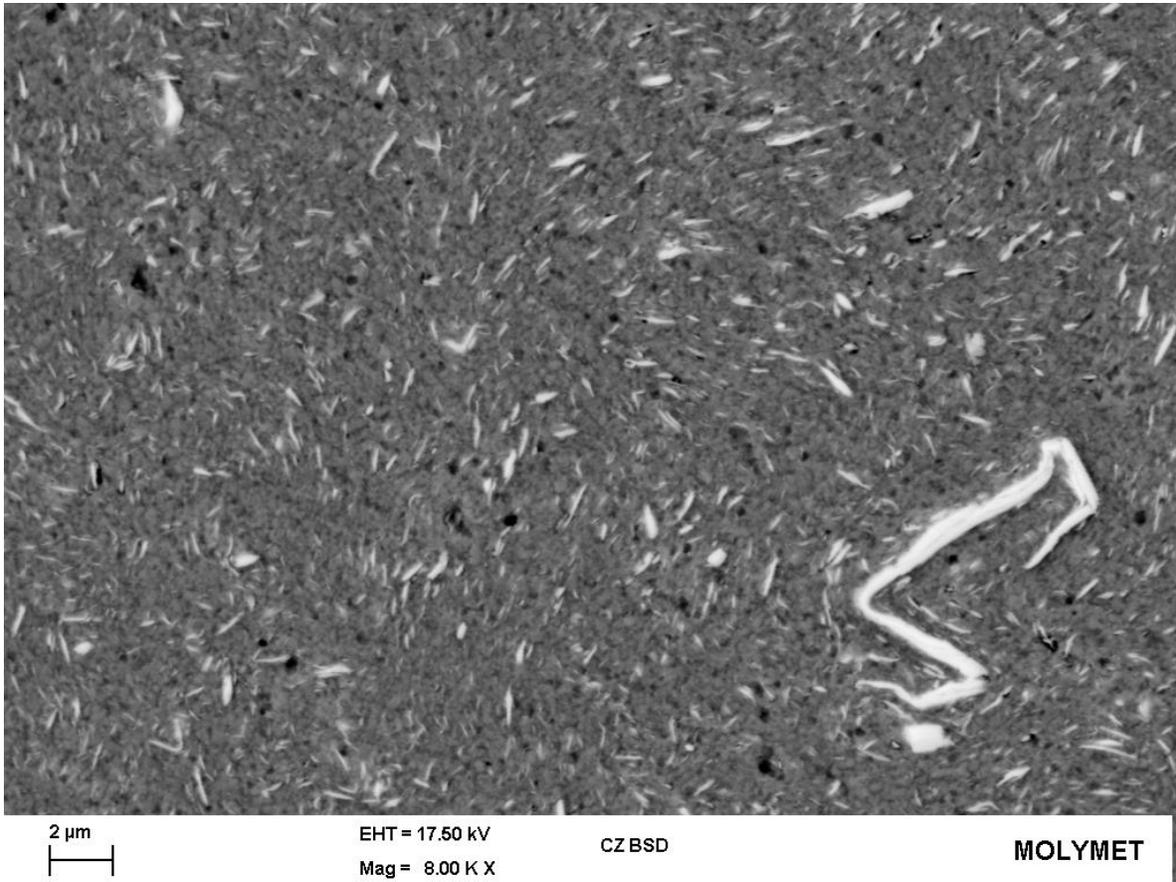
CZ BSD

MOLYMET

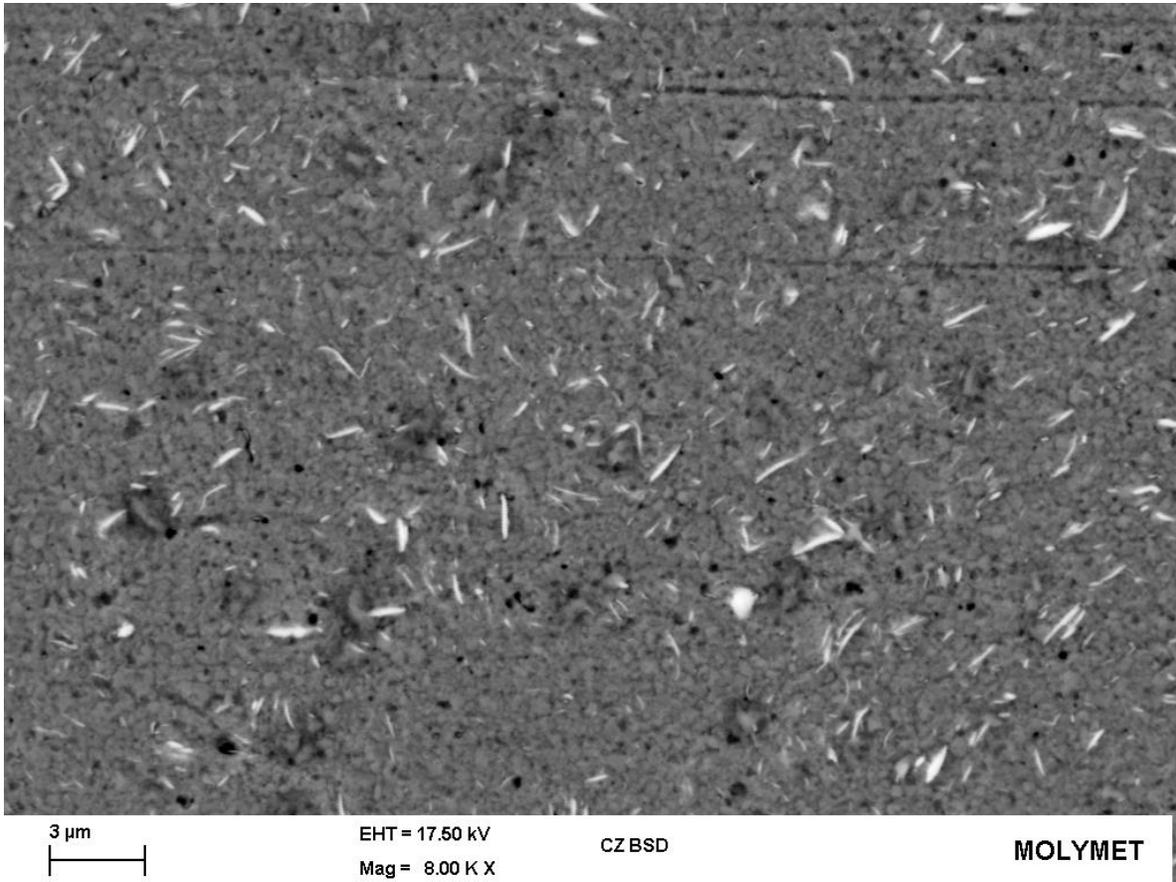
Micrografía SEM de aleación Cu-5% v TaC 30 horas.



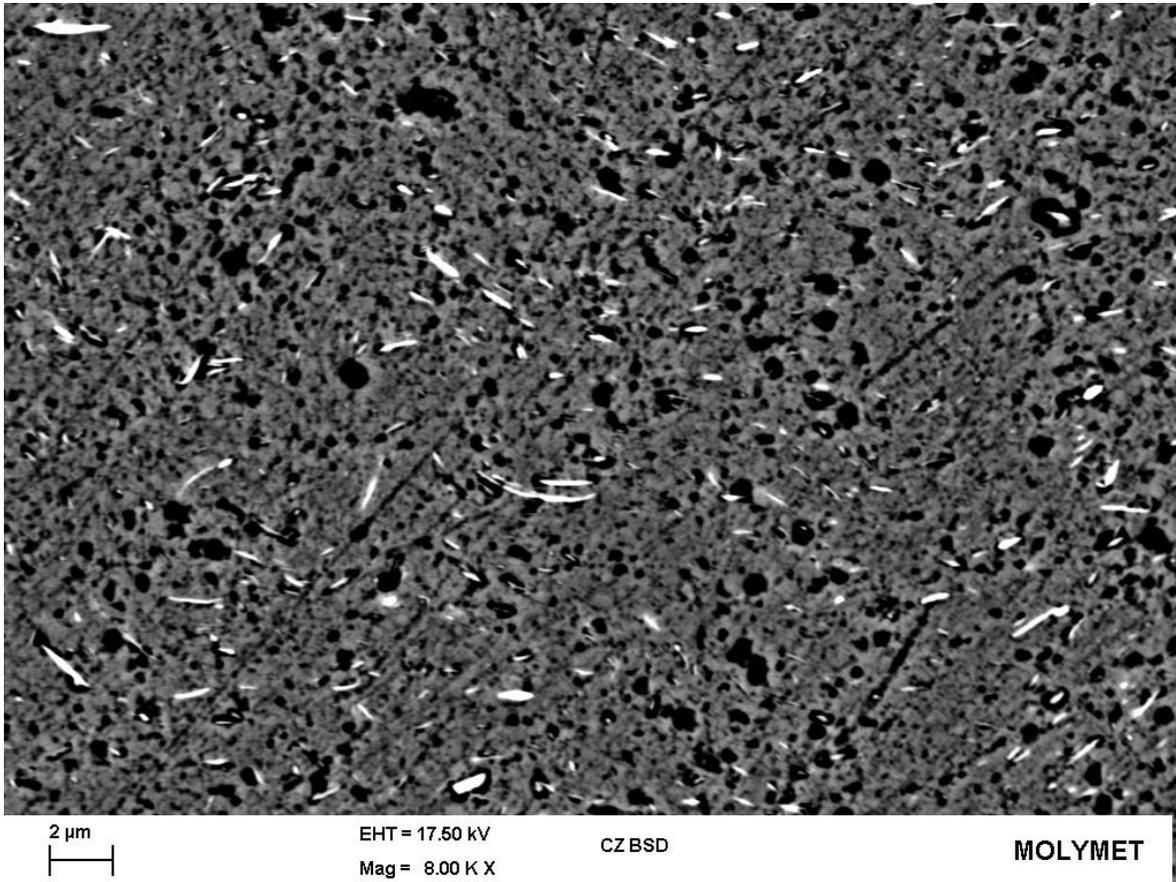
Micrografía SEM de aleación Cu-5% v TaC 40 horas.



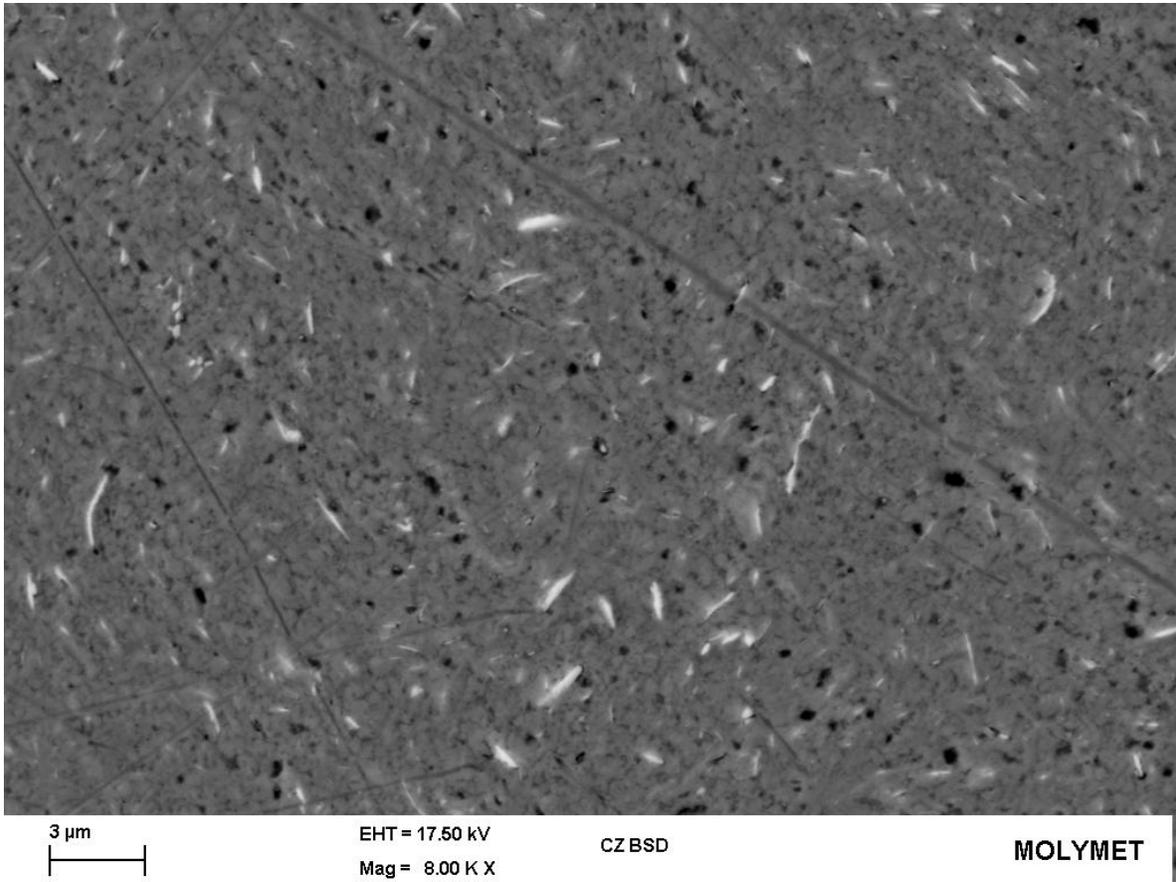
Micrografía SEM de aleación Cu-5% v TaC 50 horas.



Micrografía SEM de aleación Cu-2,5% v TaC 30 horas.



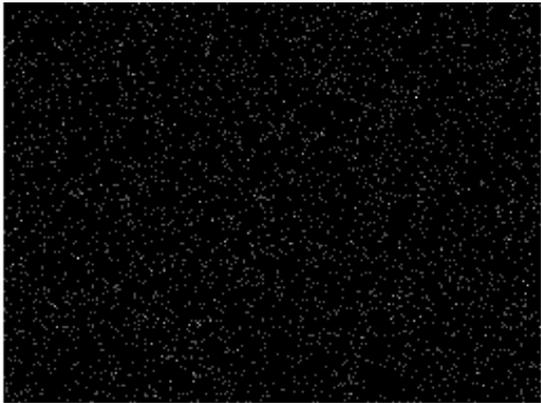
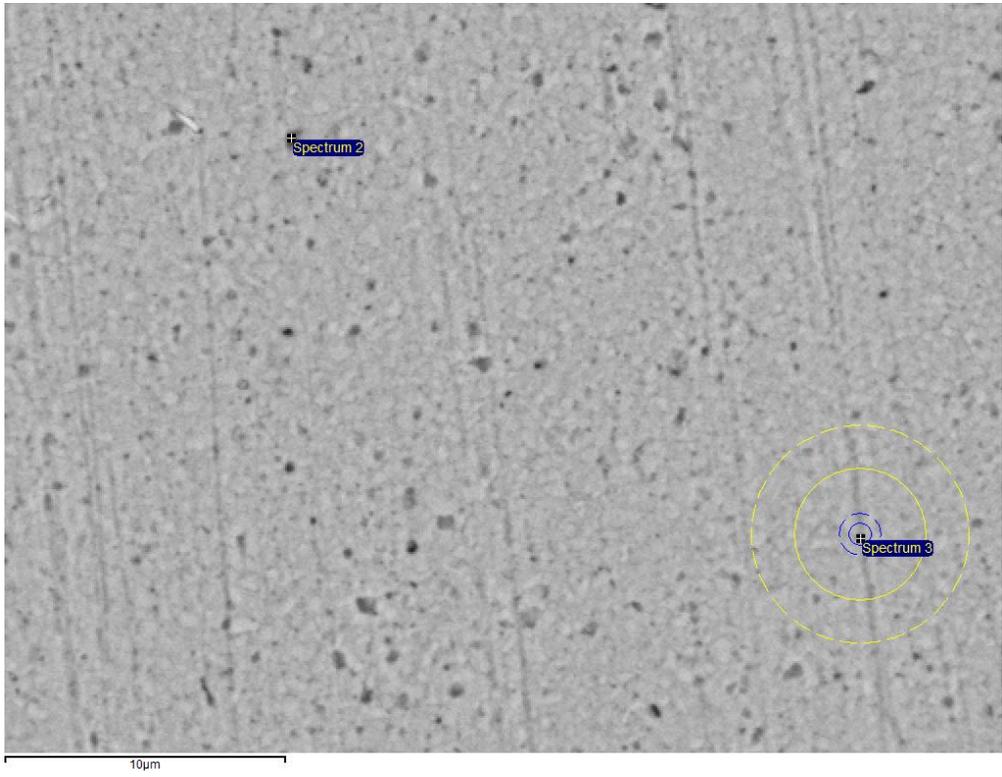
Micrografía SEM de aleación Cu-2,5% v TaC 40 horas.



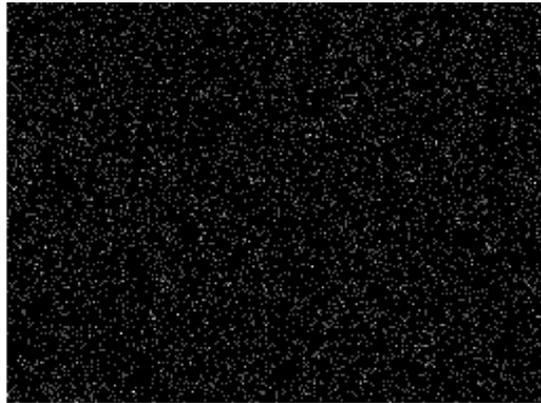
Micrografía SEM de aleación Cu-2,5% v TaC 50 horas.

Anexo B

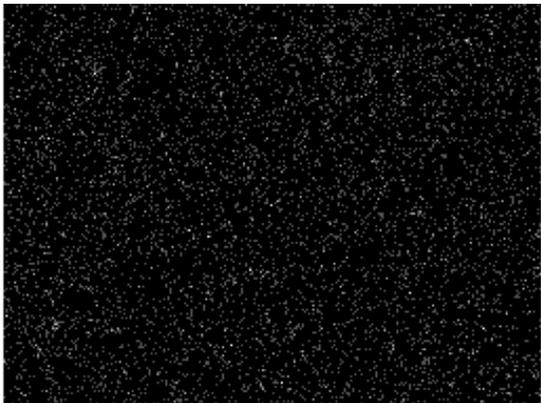
Análisis EDS de aleación Cu-0%v TaC 30 horas



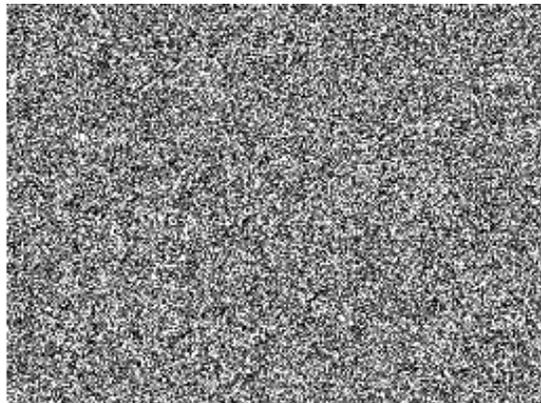
C Ka1_2



O Ka1



Al Ka1

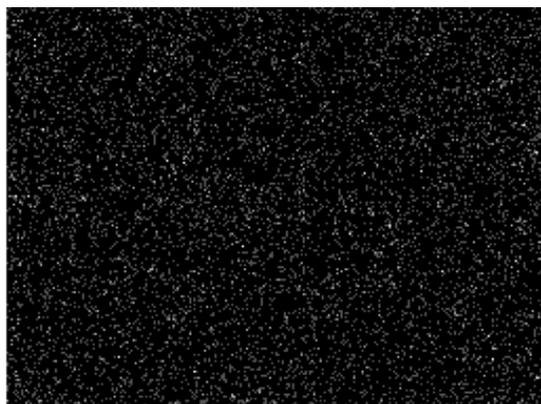
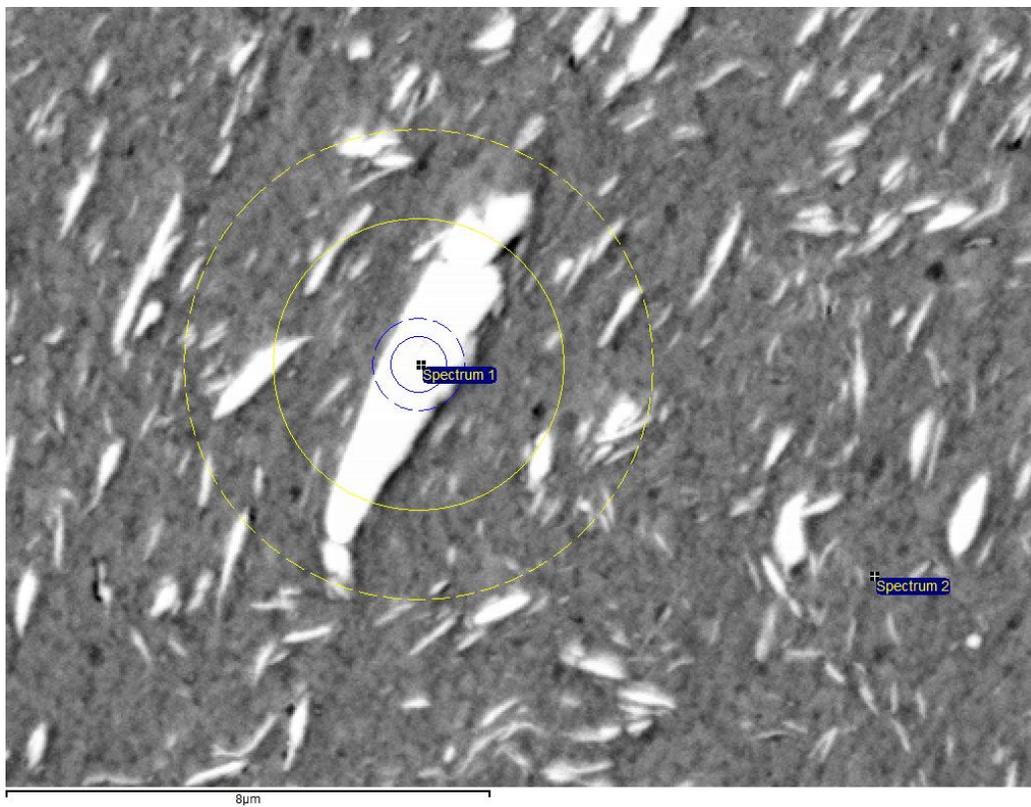


Cu Ka1

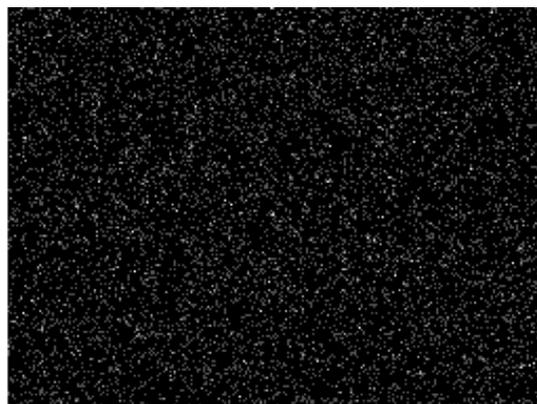
Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Cu [%p]	Total
Cuadro completo	4.62	1.05	0.30	94.03	100.00
Spectrum 2	9.59	0.74	0	89.68	100.00
Spectrum 3	12.89	1.11	0	85.99	100.00

Anexo C

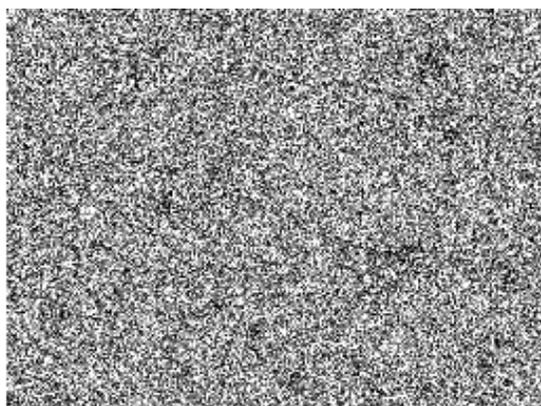
Análisis EDS de aleación Cu-7,5%v TaC 30 horas



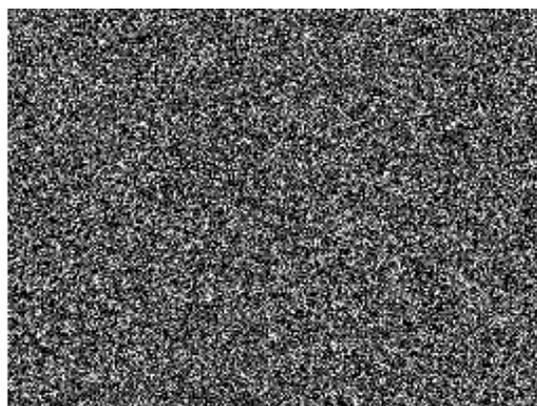
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

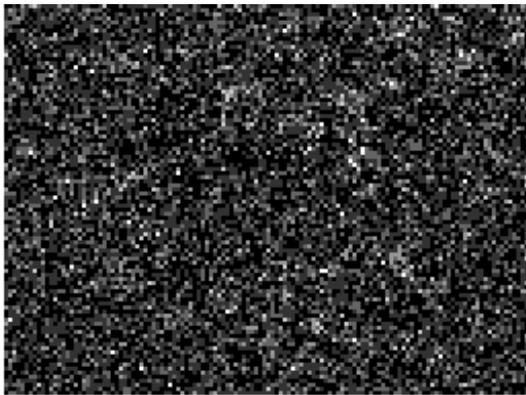
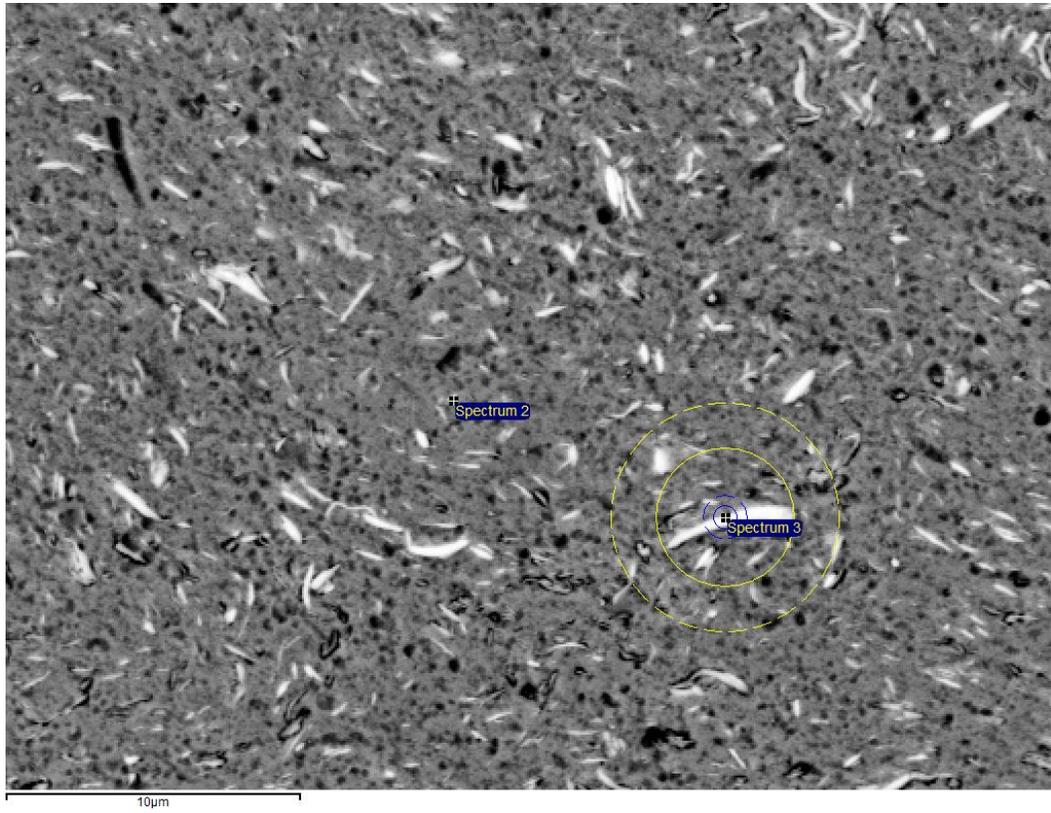


Ta La1

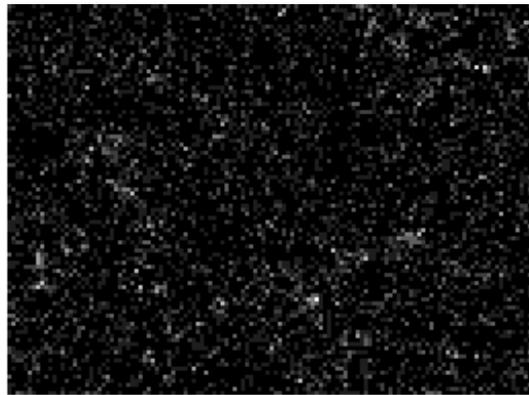
Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Si [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Spectrum 1	28.09	1.18	0	0	9.95	60.78	100.00
Spectrum 2	36.68	1.05	0.21	0.82	61.23	0	100.00

Anexo D

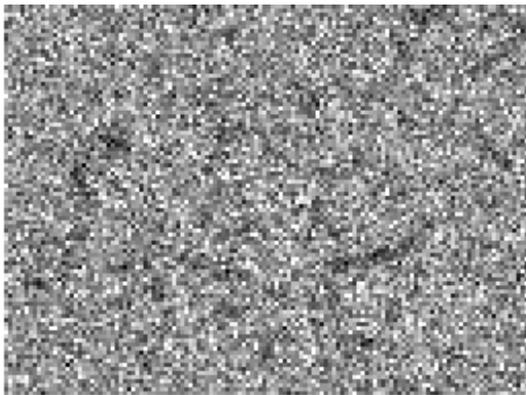
Análisis EDS de aleación Cu-7,5%v TaC 40 horas



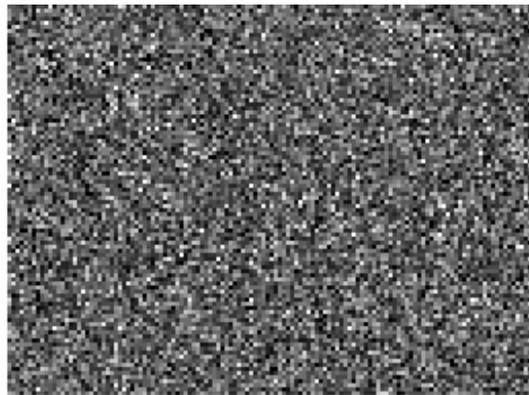
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

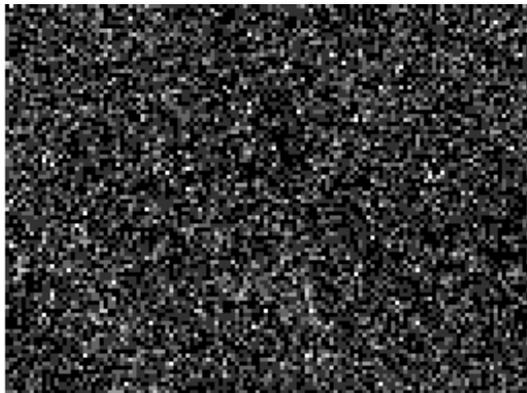
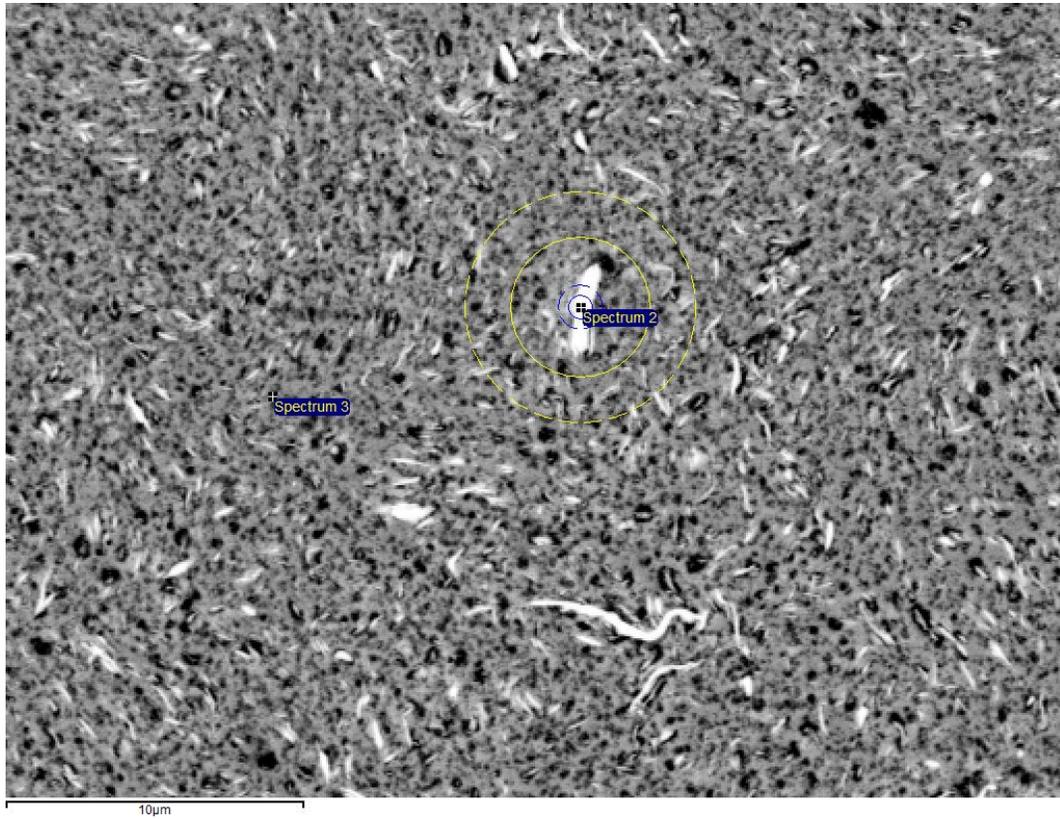


Ta La1

Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Cuadro completo	10.26	2.74	0.49	76.00	10.51	100.00
Spectrum 2	14.75	3.79	0.50	69.40	11.57	100.00
Spectrum 3	8.82	4.96	0	37.15	49.07	100.00

Anexo E

Análisis EDS de aleación Cu-7,5%v TaC 50 horas



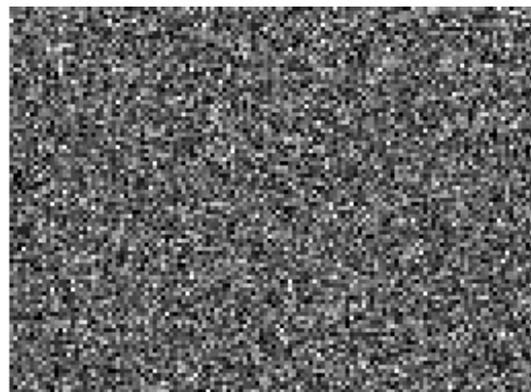
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

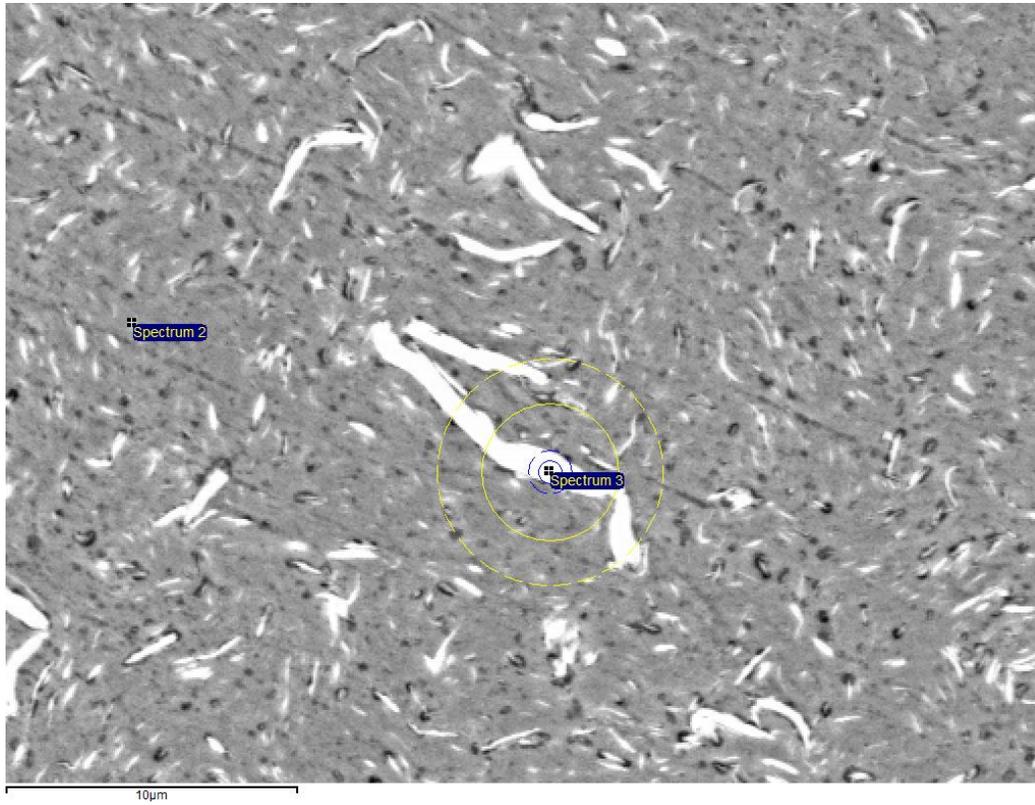


Ta La1

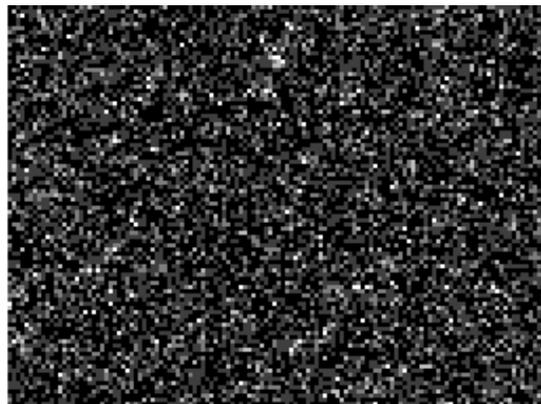
Espectro	C [%p]	O [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Cuadro completo	10.53	2.73	72.54	14.19	100.00
Spectrum 2	17.21	3.24	46.01	33.54	100.00
Spectrum 3	16.72	3.33	63.14	16.81	100.00

Anexo F

Análisis EDS de aleación Cu-5%v TaC 30 horas



C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

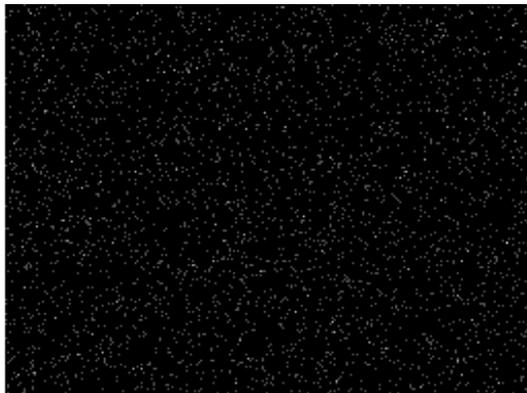
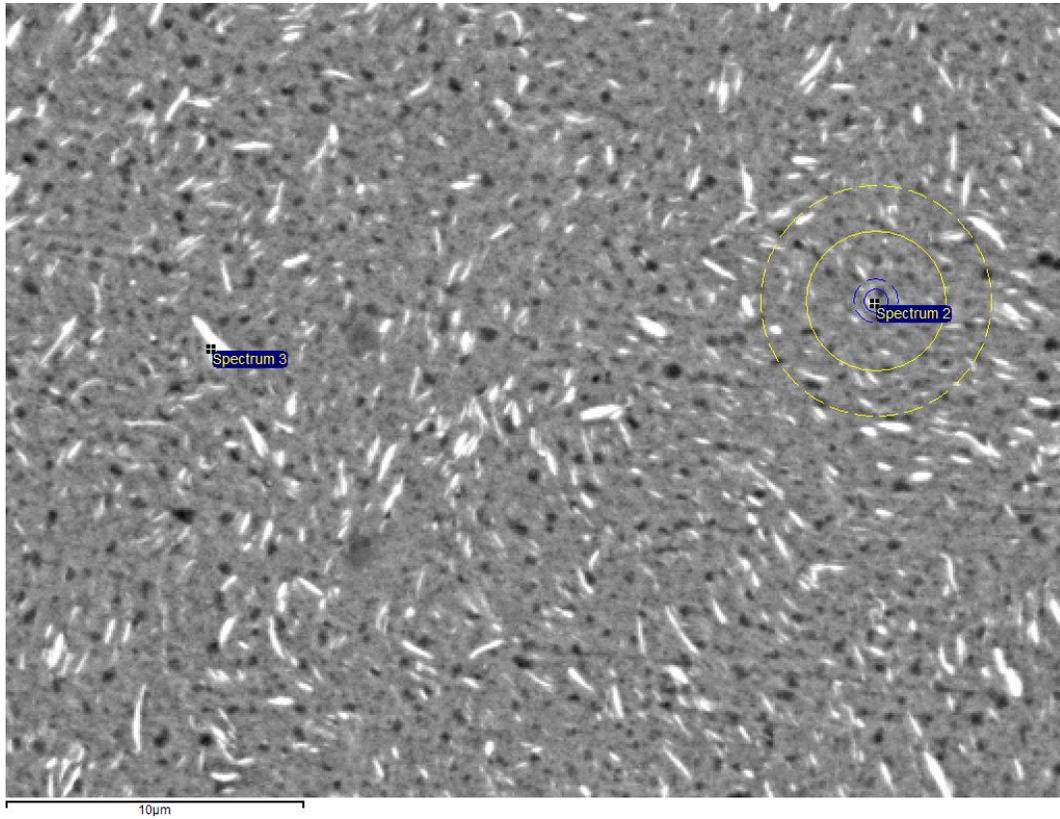


Ta La1

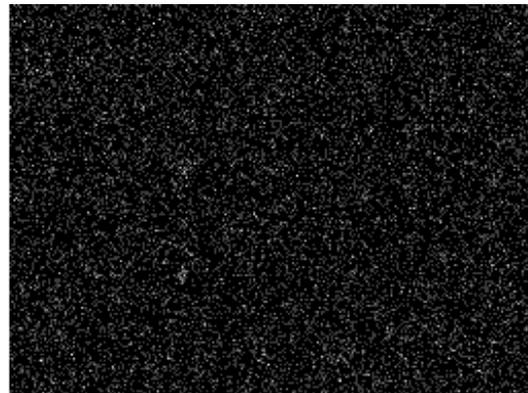
Espectro	C	O	Cu	Ta	Total
Cuadro completo	3.80	2.17	76.28	17.75	100.00
Spectrum 2	5.14	2.11	80.86	11.89	100.00
Spectrum 3	0.95	4.08	7.25	87.72	100.00

Anexo G

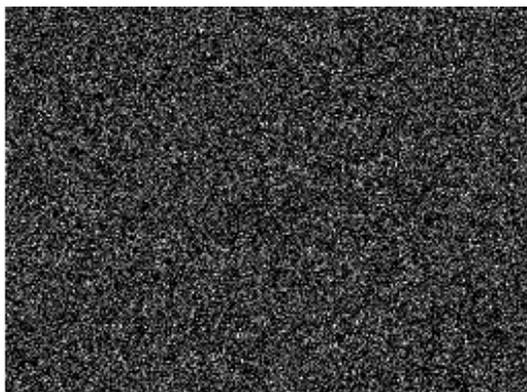
Análisis EDS de aleación Cu-5%v TaC 40 horas



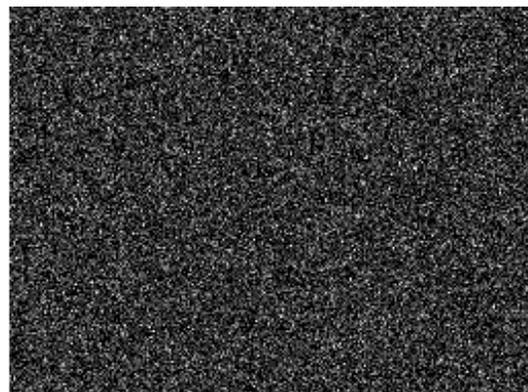
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

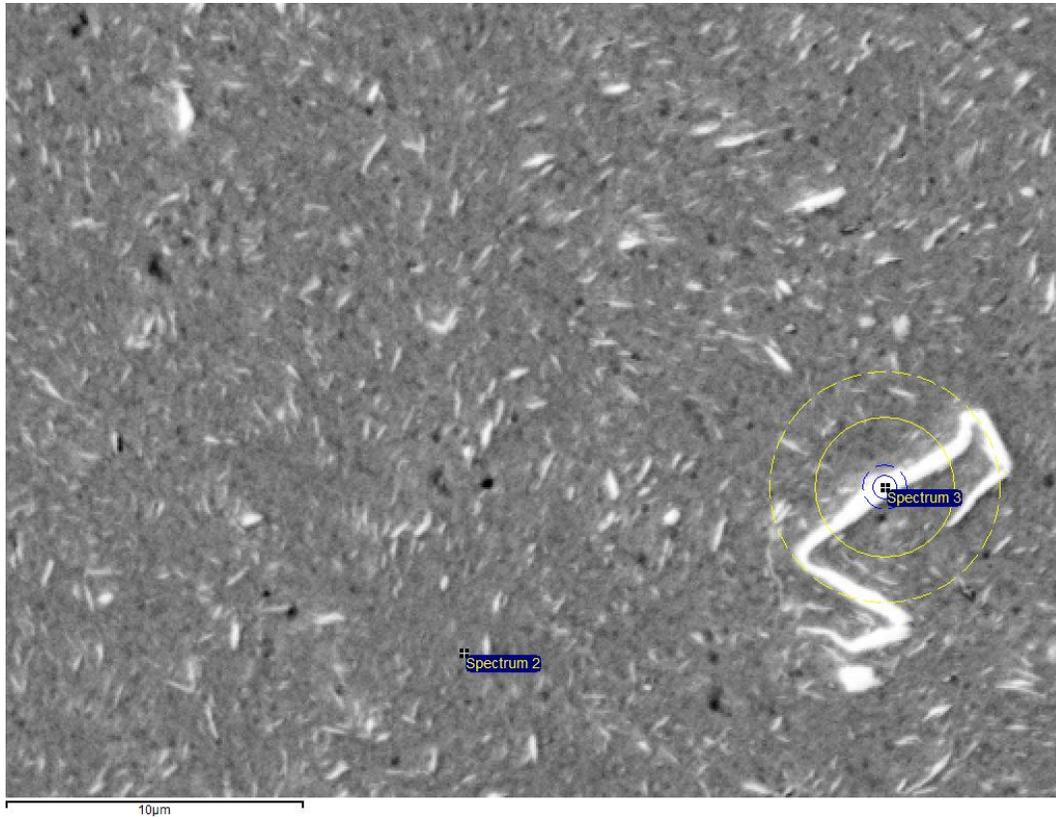


Ta La1

Espectro	C [%p]	O [%p]	Cl [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Cuadro completo	3.27	4.71	0.30	82.10	9.61	100.00
Spectrum 2	3.80	4.79	0.33	85.40	5.68	100.00
Spectrum 3	1.42	6.99	0.16	24.38	67.05	100.00

Anexo H

Análisis EDS de aleación Cu-5%v TaC 50 horas



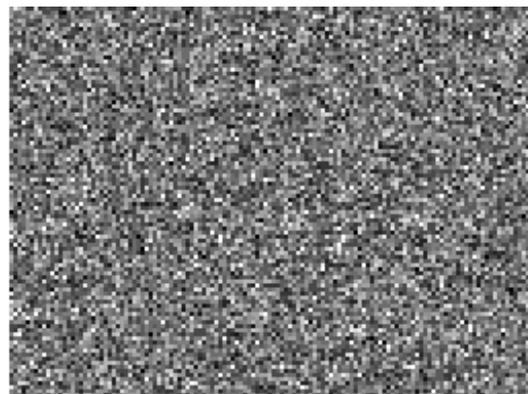
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

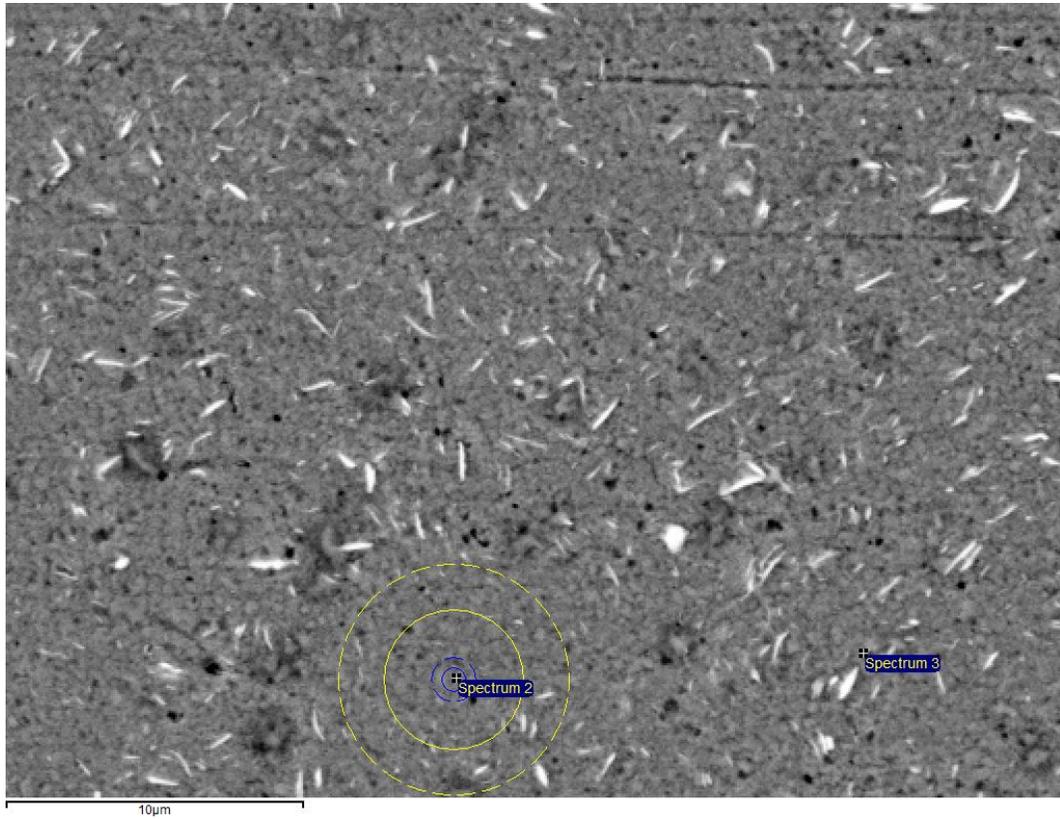


Ta La1

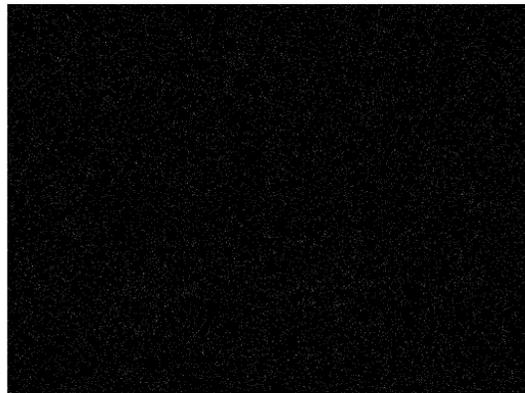
Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Cuadro completo	4.15	2.15	0.30	81.35	12.05	100.00
Spectrum 2	5.56	1.91	0.13	76.11	16.29	100.00
Spectrum 3	4.21	1.83	0.40	78.40	15.15	100.00

Anexo I

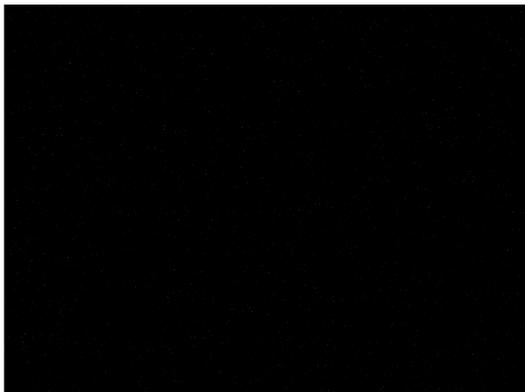
Análisis EDS de aleación Cu-2,5%v TaC 30 horas



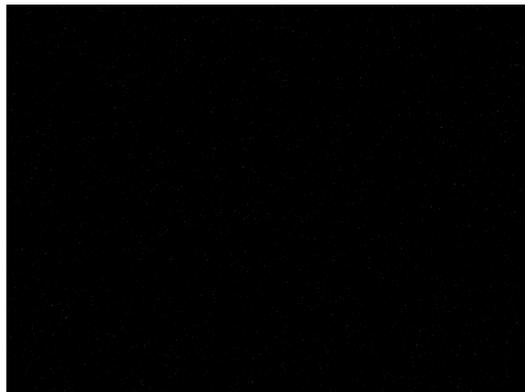
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

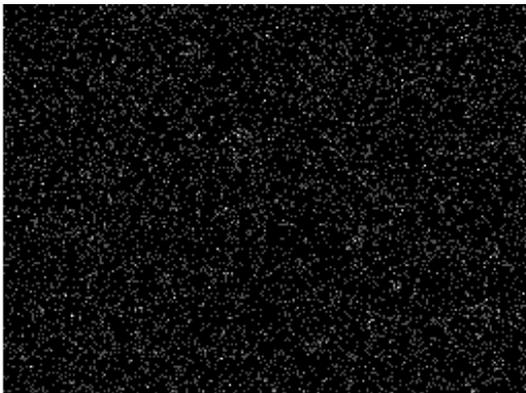
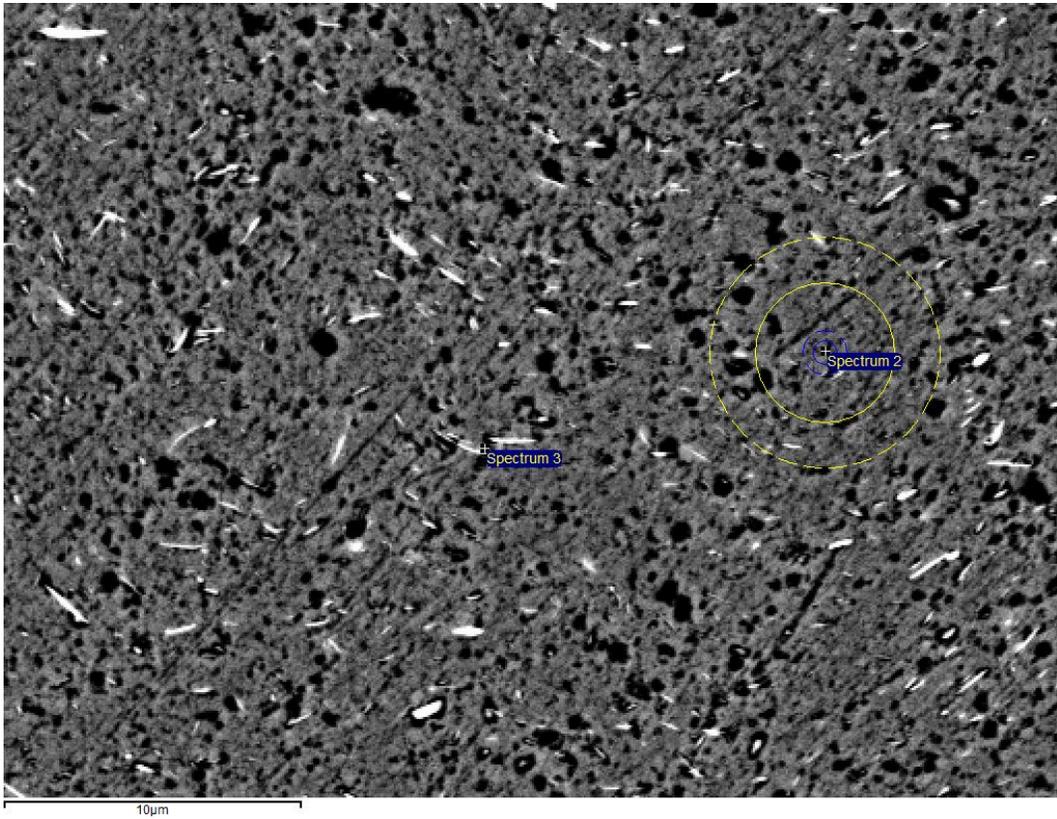


Ta La1

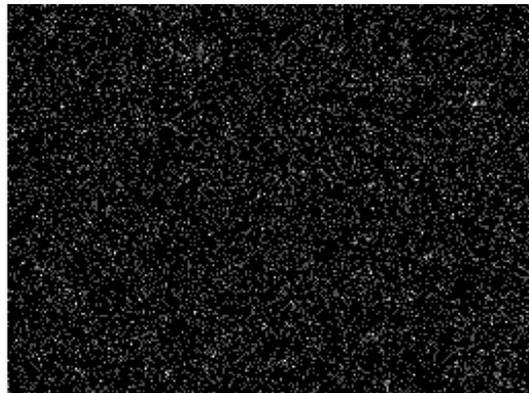
Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Si [%p]	Cl [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Cuadro completo	4.25	2.41	0.39	0.37	0.24	88.25	4.10	100.00
Spectrum 2	10.11	2.02	0.35	0.22	0.07	85.68	1.55	100.00
Spectrum 3	6.68	3.28	0.18	1.01	0.18	77.29	11.37	100.00

Anexo J

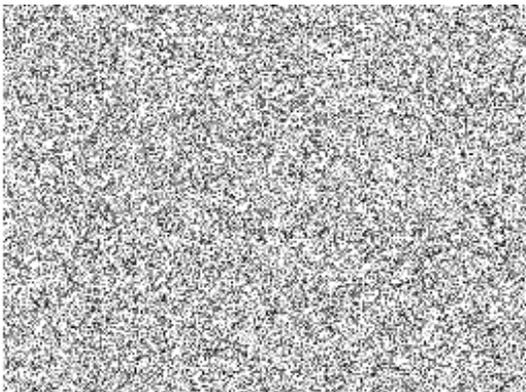
Análisis EDS de aleación Cu-2,5%v TaC 40 horas



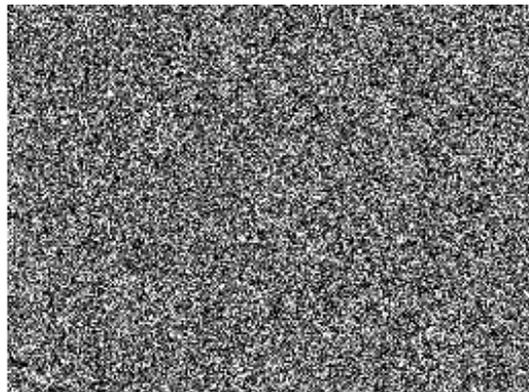
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1

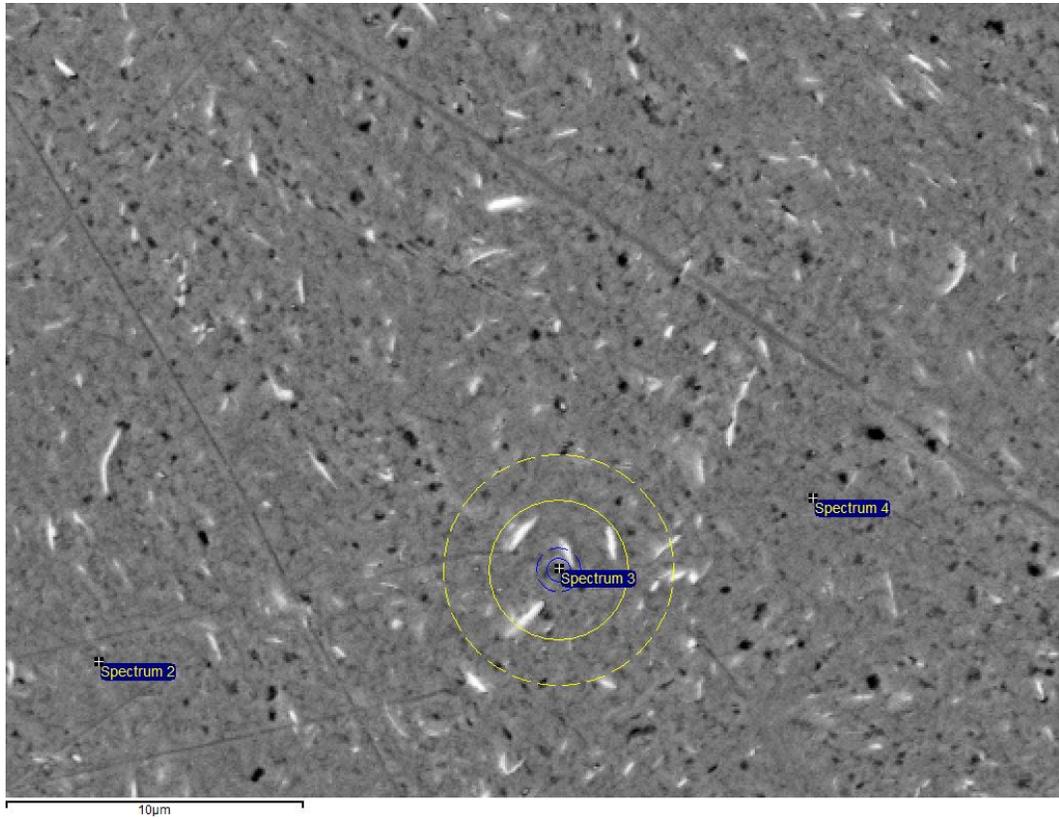


Ta La1

Espectro	C [%p]	O [%p]	Al [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Cuadro completo	6.98	1.53	0.28	86.03	5.17	100.00
Spectrum 2	8.88	1.18	0.16	85.85	3.92	100.00
Spectrum 3	11.96	2.96	0.16	54.52	30.40	100.00

Anexo K

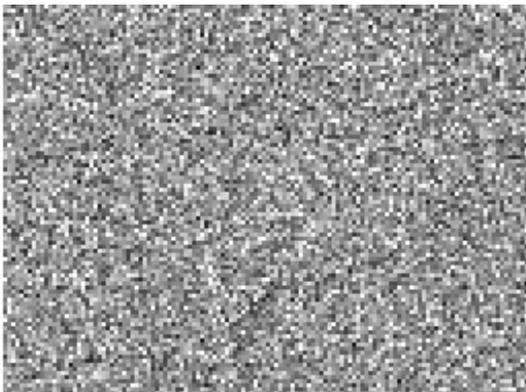
Análisis EDS de aleación Cu-2,5%v TaC 50 horas



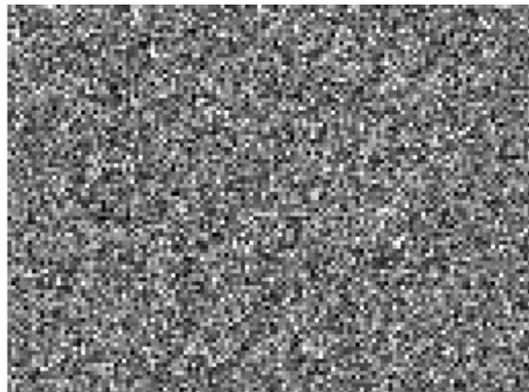
C Ka1_2



O Ka1



Cu Ka1



Ta La1

Espectro	C [%p]	O [%p]	Si [%p]	Cu [%p]	Ta [%p]	Total
Cuadro completo	4.49	1.07	0.38	90.65	3.40	100.00
Spectrum 2	8.47	0.70	0.14	89.67	1.02	100.00
Spectrum 3	8.36	1.52	0.80	79.86	9.46	100.00
Spectrum 4	5.99	0.97	0.13	92.01	0.91	100.00