



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

**INFLUENCIA DEL MEDIO DE APORTE DE C SOBRE
LA FORMACIÓN DE TIC EN ALEACIONES CU – TI - C
OBTENIDAS EN MOLIENDA REACTIVA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

DIEGO ALONSO TORRES ULLOA

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO, CHILE

2015

Resumen ejecutivo

Parte importante del trabajo de investigación científica en ciencia de materiales trata sobre el mejoramiento de las propiedades mecánicas de materiales y aleaciones, así como de procesos de manufactura. Uno de los procesos utilizados para este fin es la molienda reactiva de polvos elementales, que permite la generación de materiales compuestos al insertar una segunda fase en una matriz, gracias a la reacción de uno de los polvos con el medio de molienda. En este trabajo se utiliza la molienda reactiva de cobre y titanio en distintos medios de molienda que aporten carbono con el propósito de formar TiC (Carburos de titanio), para luego extruir los polvos obtenidos y generar una aleación de matriz cúprica con dispersoides cerámicos que entorpecen el avance de dislocaciones. Estas aleaciones son posteriormente analizadas para observar el efecto de los medios de molienda en el material final.

Para obtener un material de mejores características se diseñó una experiencia que permite estudiar los cambios de propiedades mecánicas en función de parámetros como el tiempo de molienda y el medio de aporte de carbono.

Los tamaños de cristalito muestran una tendencia a decrecer mientras se aumenta el tiempo de molienda para todos los medios de molienda. Para todos los medios de molienda se observaron mejores propiedades mecánicas. La tendencia a incrementar dichas propiedades es considerablemente mayor en el hexano que en el tolueno o carbono activado y metanol, llegándose a observar esfuerzos de fluencia dos o tres veces más altos. Estos resultados pueden explicarse, entre otros factores, por una pobre densificación de las muestras realizadas bajo medio de molienda tolueno, y por una menor afinidad a la formación de cerámicos duros a bajo tiempo de molienda para el carbono activado y metanol.

Tabla de contenido

1.	Introducción	1
1.1.	Motivación e introducción	1
1.2.	Objetivos	2
1.2.1.	Objetivos generales	2
1.2.2.	Objetivos específicos	2
1.2.3.	Alcances	2
1.3.	Hipótesis del trabajo de título	3
2.	Antecedentes	4
2.1.	Procesos de trabajo y análisis.....	4
2.1.1.	Molienda reactiva.....	4
2.1.2.	Difracción de rayos X	5
2.2.	Materiales a utilizar.....	7
2.3.	Mecanismos de endurecimiento.....	9
2.3.1.	Endurecimiento por solución sólida (Ashby, 1980).....	9
2.3.2.	Endurecimiento por dispersión (Ashby, 1980)	10
2.3.3.	Endurecimiento por deformación plástica	12
2.3.4.	Endurecimiento por refinamiento de tamaño de grano (Ashby, 1980)	13
3.	Metodología	15
3.1.	Diseño de la experiencia	15
3.2.	Preparación de la mezcla de polvos	16
3.3.	Molienda	17
3.4.	Compactación	18
3.5.	Extrusión	18
3.6.	Ensayos y mediciones	19
3.6.1.	Difracción de rayos X	19
3.6.2.	Ensayo de dureza	19
3.6.3.	Ensayo de compresión	19
3.6.4.	Microscopía óptica.....	20
4.	Resultados	21

4.1.	Morfología de los polvos	21
4.2.	Difracción de rayos X	23
4.3.	Ensayo de compresión	49
4.4.	Medición de densidad	66
4.5.	Microscopía óptica	69
4.6.	Medición de dureza	77
4.7.	Análisis químico	82
4.8.	Micrografía SEM	90
4.9.	Discusiones generales	99
5.	Conclusiones	107
6.	Bibliografía	108

1. Introducción

1.1. Motivación e introducción

La ingeniería y la ciencia han requerido que los materiales sean cada vez más resistentes en términos de propiedades mecánicas, resistencia a altas temperaturas, desgaste, peso, conductividad térmica y eléctrica, y bajo precio. Así, los procesos y la ciencia ligada a la ingeniería de materiales ha evolucionado muy fuertemente, y en un mundo altamente globalizado se hace importante ser parte de los avances, pues de esta manera pueden elevarse los estándares de vida de sociedades enteras. Se habla del cobre como el sueldo de Chile, pero existe la idea de que es posible que la demanda de éste descienda en un plazo no menor. Así, se hace importante poder generar nuevas necesidades y nuevos usos para este material. Este trabajo espera poder contribuir en el desarrollo de nuevos estudios sobre el cobre. En particular, se busca generar una red de dispersoides de carburo de titanio en matriz de cobre mediante molienda reactiva y posterior extrusión en caliente, con el fin de poder mejorar sus propiedades mecánicas y su dureza sin comprometer las excelentes capacidades de conductividad eléctrica y térmica que posee el cobre puro.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivos generales

Como objetivo general, este trabajo pretende:

Estudiar la influencia de la fuente proveedora de carbono sobre la microestructura y propiedades mecánicas de una aleación Cu-2,7%Ti fabricada mediante molienda reactiva y extrusión en caliente.

1.2.2. Objetivos específicos

Dentro de los objetivos específicos de este trabajo se encuentran.

- Estudiar los efectos sobre la microestructura de la aleación que se presentan al variar la fuente de carbono en la molienda reactiva.
- Estudiar los efectos sobre la microestructura de la aleación que se presentan al variar el tiempo de molienda reactiva.
- Estudiar la variación de las propiedades mecánicas –microdureza, resistencia a la compresión- al variar la fuente proveedora de carbono y al variar el tiempo de molienda.

1.2.3. Alcances

- Este trabajo estudia la variación de las propiedades mecánicas correspondientes a microdureza y esfuerzo de fluencia de compresión, ambas a temperatura ambiente.
- Los medios de molienda de aporte carbono utilizados en este trabajo corresponden a tolueno líquido, hexano líquido y metanol con carbono activado en polvo.
- Este trabajo estudia micrografías ópticas y electrónicas de barrido.

1.3. Hipótesis del trabajo de título

El ingreso de átomos de carbono a la aleación final Cu-Ti-C obtenidos de la molienda reactiva y posterior extrusión depende del medio de aporte de carbono, siendo el medio de mayor riqueza de carbono el que entrega la mayor cantidad de átomos. La inclusión de carbono debería formar carburos de titanio TiC durante la extrusión, por lo que se espera una concentración volumétrica de TiC cercana a la concentración teórica. Gracias a los defectos cristalinos añadidos a la matriz de cobre -dispersión particulada de TiC, bordes y sub-bordes de grano, dislocaciones por deformación plástica durante la molienda-, las propiedades mecánicas de la aleación extruida final (Cu-Ti-C) deben ser superiores a las propiedades del cobre puro.

2. Antecedentes

2.1. Procesos de trabajo y análisis

2.1.1. Molienda reactiva

La molienda reactiva es el punto central de este proyecto. El proceso consiste en mezclar polvos elementales –en este caso, Cu y Ti- mediante sucesivos choques de bolas de metal en un molino attritor –mostrado en la ilustración 1-, en un medio reactivo que en este caso aportará carbono, y que para efectos del trabajo se considerará como grafito y tolueno. Mediante este proceso se pueden introducir en una matriz de cobre átomos de Ta y C en solución sólida, con la finalidad de formar partículas en dispersión que permitan mejorar las propiedades mecánicas del material final. Este proceso se suele llevar a cabo en una atmósfera de N para evitar la formación de óxidos en el proceso de molienda.

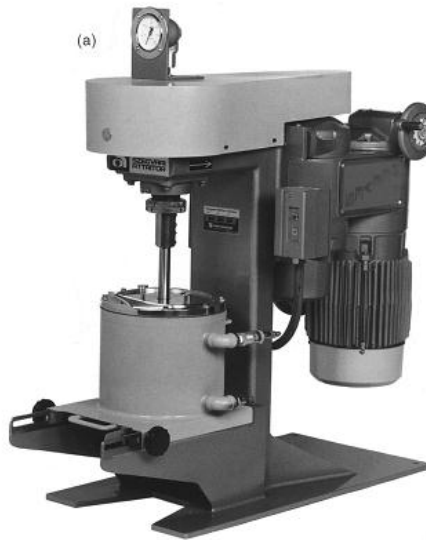


Ilustración 1: Molino tipo Attritor (Maraboli, 2014)

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 maclaje o *twinning* (Manotas-Albor, Vargas-Uscategui, Palma, & Mosquera, 2014).

2.1.2. Difracción de rayos X

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

Este fenómeno se explica mediante la Ley de Bragg (Cullity, 1967), que caracteriza los ángulos a los que la estructura cristalina creará interferencia constructiva dependiendo de la señal recibida. Esta interferencia constructiva genera picos de intensidad que son observables mediante sensores de rayos X. En la ilustración 2 se observa el fenómeno de difracción para un plano atómico arbitrario.

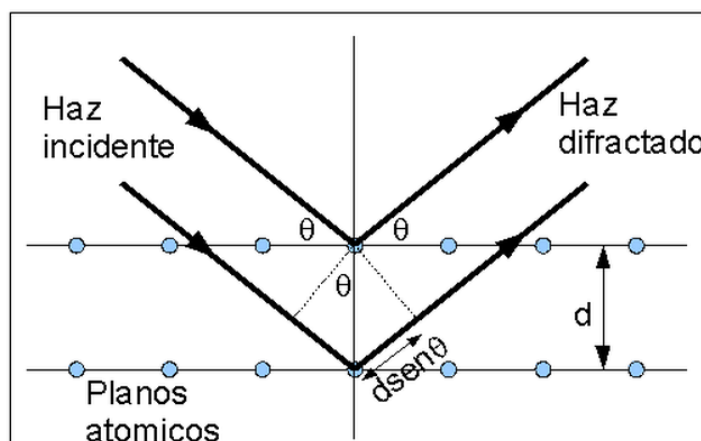


Ilustración 2: Difracción de rayos en cristal (Física PUC, 2013)

Los perfiles de difracción obtenidos presentan diferentes picos de intensidad en los ángulos de interferencia constructiva obtenidos por la ley de Bragg, aunque debido a la geometría del equipo y del método de experiencia, los resultados se obtienen en función del ángulo 2θ . Un ejemplo de patrón de difracción puede observarse en la ilustración 3.

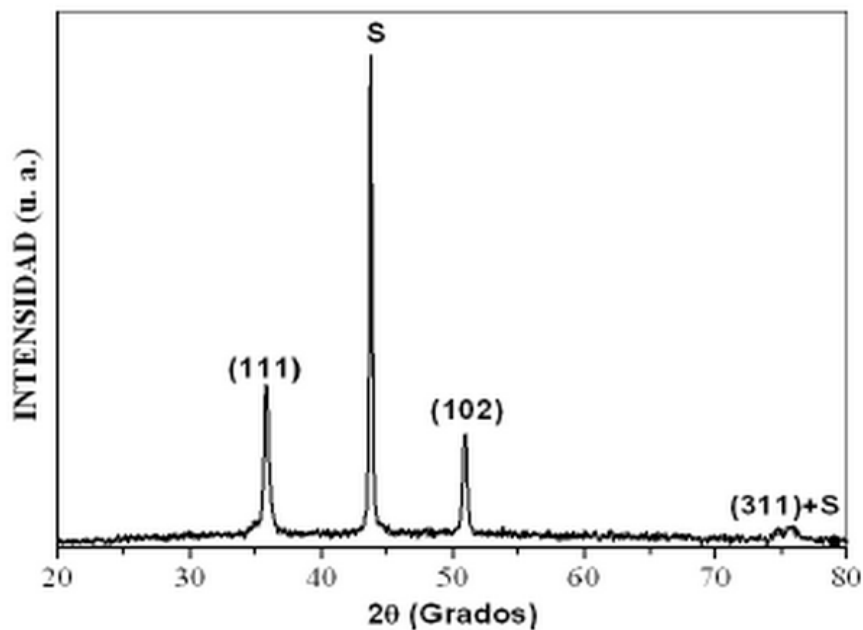


Ilustración 3: Ejemplo de patrón de difracción (Gustavo A. Holguín, 2013)

Antes de analizar un patrón de difracción de rayos X es necesario comprender los posibles resultados a obtener, y razones de la obtención de patrones definidos. En la ilustración 4 se muestra el efecto de diversos factores del cristal sobre el espectro XRD obtenido. En (a) se observa la alteración que se obtiene debido al equipo en la adquisición de datos. También se aprecia el efecto de la microdeformación de la red cristalina del material, que achata el pico de intensidad obtenido. En (b) se aprecia el efecto del tamaño de cristalita sobre el patrón de difracción, en el que se observa que a menor tamaño de cristalita, el pico es más ancho, sin variar la intensidad normalizada obtenida. En (c) y (d) se observa la influencia de la

deformación de la muestra sobre el patrón, mostrándose que si la deformación es isotrópica, ocurrirá un corrimiento de la muestra; mientras que para deformación anisotrópica ocurrirá un ensanchamiento del pico de intensidad además del corrimiento obtenido por deformación.

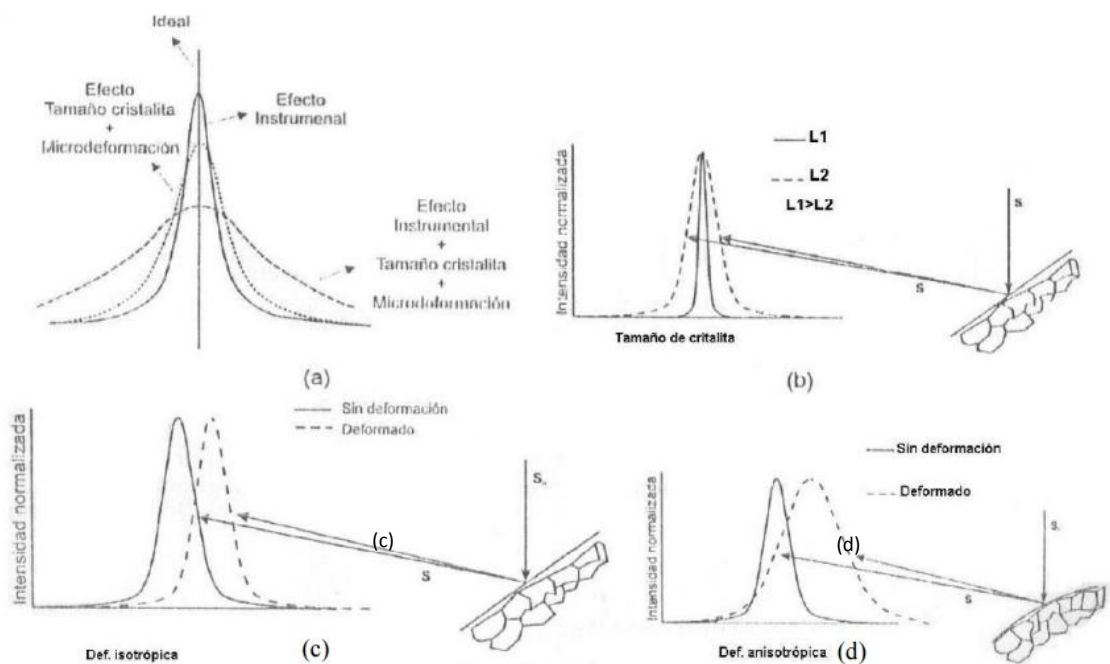


Ilustración 4: Fenómenos ocurrientes que alteran patrones XRD (Soto Yancán, 2014)

2.2. Materiales a utilizar

Se pretende obtener un material consistente en carburos de titanio (TiC) dispersos uniformemente en una matriz de cobre. Para poder tener una noción de las propiedades a obtener, es necesario tener conocimiento de las propiedades mecánicas de los materiales primarios a trabajar. Se compararán en la siguiente tabla (Tabla 1) las propiedades mecánicas a medir, es decir, dureza y esfuerzos de tracción.

Tabla 1: Propiedades de materiales a utilizar (ASM, 1994)

Material	Dureza (Vickers)	Esfuerzo de fluencia (MPa)	UTS (MPa)
Cobre	50	60	400
Titanio	60	180	300
Carburo de titanio	3200	3000*	3200*
Grafito	10	20	25

Dado que el material final será una dispersión de TiC en matriz Cu, se espera que las propiedades de este material estén en un punto intermedio entre las propiedades del cobre y las del carburo de titanio.

Los materiales a utilizar como medios de molienda corresponden a hexano, tolueno y carbono activado con metanol como medio líquido. En la tabla 2 se observan propiedades importantes de estos materiales, y en la ilustración 5 se muestran las estructuras químicas de dichos medios (Lide, 2005).

Tabla 2: Propiedades de medios líquidos de molienda

Material	Punto de ebullición	% Carbono	% Oxígeno	Viscosidad [cP]
Hexano	69 °C	85,0	0	0,29
Tolueno	111 °C	91,0	0	0,59
Metanol	65 °C	37,5	50	0,59

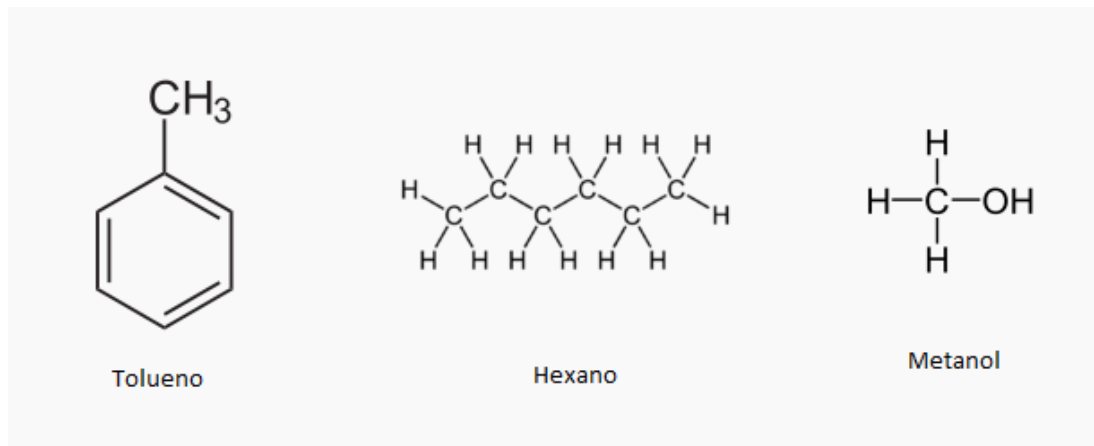


Ilustración 5: Estructuras de medios líquidos de molienda.

2.3. Mecanismos de endurecimiento

Se mencionó anteriormente que el material a obtener tendría mejores propiedades debido a la dispersión de partículas sólidas, que se espera sean carburos de titanio. Esto ocurre por lo que se conoce como Mecanismos de endurecimiento, que se basan en la obstaculización del avance de las dislocaciones por el material. Los tres principales mecanismos de endurecimiento para materiales cristalinos son el endurecimiento por dispersión, endurecimiento por deformación plástica, y deformación por refinamiento del tamaño de grano.

2.3.1. Endurecimiento por solución sólida (Ashby, 1980)

Es uno de los mecanismos de endurecimiento que se basa en hacer al material impuro. En este caso, se agrega otro elemento que es capaz de ocupar el espacio de un átomo de la matriz modificando localmente las líneas de planos de deslizamiento, debido a que los

átomos agregados tienen distinto tamaño a los átomos existentes previamente. En la ilustración 6 puede verse el ejemplo de endurecimiento por solución sólida de Zn en Cu.

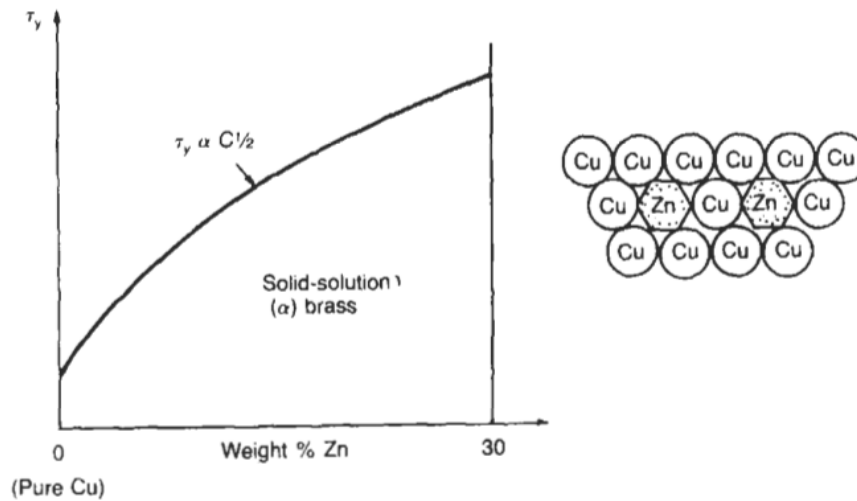


Ilustración 6: Endurecimiento por solución sólida en sistema Cu-Zn

2.3.2. Endurecimiento por dispersión (Ashby, 1980)

Partículas pequeñas agregadas a la matriz interfieren o evitan el movimiento de dislocaciones, como se muestra en la ilustración 7. El esfuerzo que genera el movimiento inicial de la dislocación debe lograr empujar la dislocación entre los obstáculos. El esfuerzo requerido disminuye a medida que la curvatura de la dislocación crece, como se muestra en la ilustración 8. La configuración crítica de curvatura ocurre para la forma semicircular. Las configuraciones posteriores se denominan como configuraciones de escape. El esfuerzo requerido para provocar el movimiento de las dislocaciones a través de las imperfecciones – por tanto, esfuerzo de fluencia- está definido por

$$\tau_y = \frac{2T}{bL}$$

y, como se observa, impurezas de gran tamaño muy poco espaciadas entre sí generan el mayor endurecimiento.

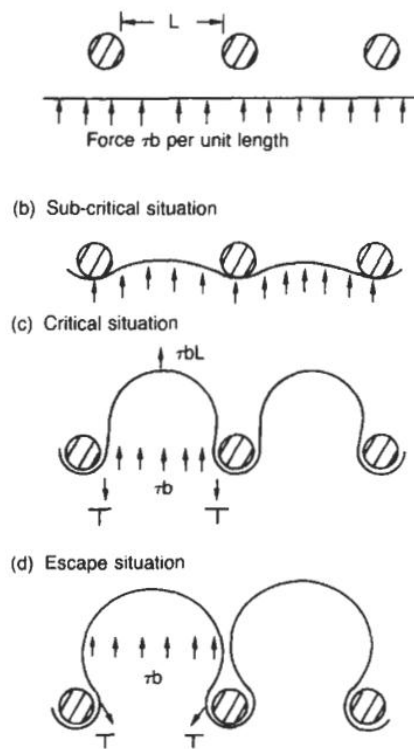


Ilustración 7: Esquemmatización del movimiento de dislocaciones a través de una matriz con dispersión de impurezas (Ashby, 1980)

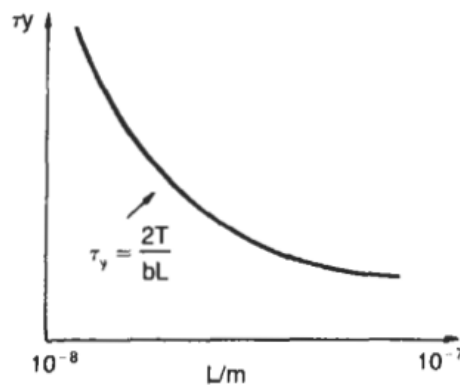


Ilustración 8: Gráfico de esfuerzo requerido para movimiento de dislocaciones en función del tamaño de la dislocación (Ashby, 1980)

Existen también otros modelos más complejos para cuantificar el aumento en el esfuerzo de fluencia debido a la dispersión de partículas en la matriz, como el modelo de Orowan, que utiliza más variables que las anteriormente consideradas. Una expresión para la resistencia al desplazamiento de dislocaciones dado por Orowan (R. Espinoza, 2008) viene dada por

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

donde M es el factor de Taylor, b es la magnitud del vector de Burger, G es el módulo de cizalle, ν es el módulo de Poisson, f_v es la fracción volumétrica total de los dispersoides y d_p es el diámetro medio de partícula.

2.3.3. Endurecimiento por deformación plástica

Las dislocaciones se mueven por los planos de deslizamiento, y estos planos son finitos para un material. Por lo tanto, las dislocaciones tenderán a moverse por caminos similares y, en muchos casos, se encontrarán. Al encontrarse, las dislocaciones se estorbarán entre ellas, pues cada dislocación conlleva una alteración de los planos cristalinos del material, y por tanto se requerirá un mayor esfuerzo para que continúen con su movimiento –o sea, se requerirá un mayor esfuerzo para la fluencia del material-. El resultado de esto es el endurecimiento por deformación plástica, también conocido como endurecimiento por trabajo en frío. Una esquematización de esto puede observarse en la ilustración 9.

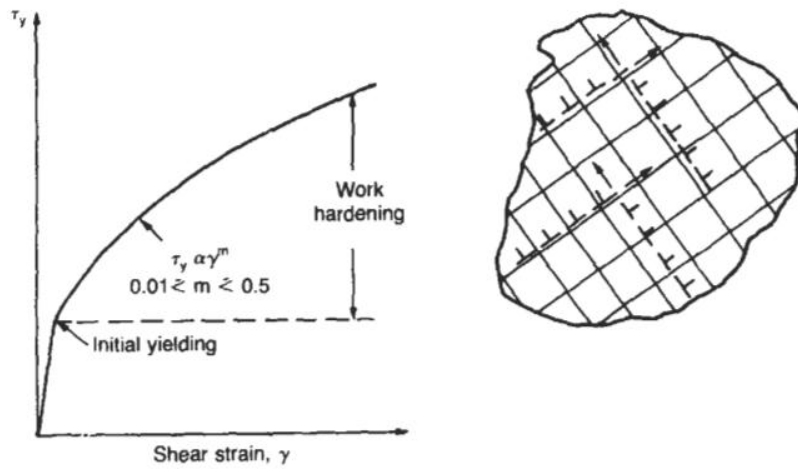


Ilustración 9: Movimiento entrecruzado de dislocaciones (Ashby, 1980)

2.3.4. Endurecimiento por refinamiento de tamaño de grano (Ashby, 1980)

Los materiales policristalinos son aquellos que, siendo un solo material, poseen muchos cristales o granos en su interior. Estos cristales son generalmente de composiciones y propiedades similares, pero difieren en su orientación planar al interior del material conjunto. El lugar donde se unen dos granos al interior de un policristal se denomina borde de grano. Dado que los granos generalmente no tienen orientaciones planares similares, los bordes de grano impiden el avance de las dislocaciones a través de ellos, como se muestra en la ilustración 10.

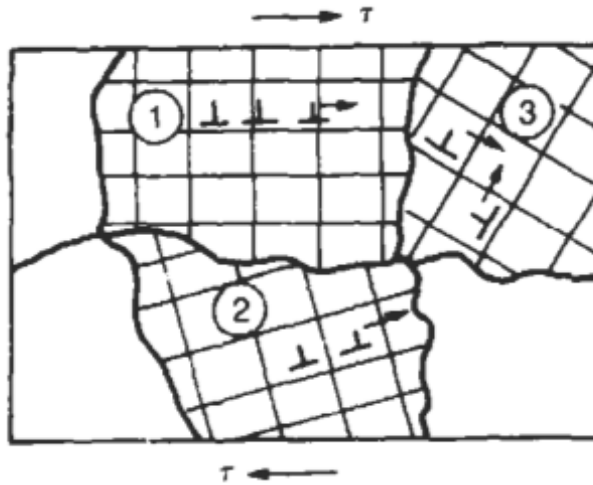


Ilustración 10: Movimiento de dislocaciones a través de un borde de grano (Ashby, 1980).

Por otro lado, al haber muchas orientaciones cristalinas simultáneamente, la deformación plástica se presenta en todos los cristales al mismo tiempo, puesto que la interacción entre los planos de deslizamiento y la dirección del esfuerzo es disímil en todos los cristales. Asimismo, los esfuerzos serán distintos para provocar fluencia en todos los cristales, provocando una necesidad mayor de esfuerzo para generar fluencia.

3. Metodología

3.1. Diseño de la experiencia

Tomando en cuenta la hipótesis previamente mencionada, debe diseñarse una experiencia que permita el estudio de diversas variables atinentes al trabajo, como el medio de molienda –es decir, la fuente proveedora de carbono- y el tiempo de molienda.

Las fuentes proveedoras de carbono se definen como Tolueno; Hexano; y Carbono activado con medio líquido de Metanol.

Cantidad de Titanio fijada para obtener 5% fracción volumétrica de TiC en la aleación final

Tiempos de molienda para cada muestra de 10, 20, y 30 horas.

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 (XRD y SEM), y ensayos de dureza y resistencia a la compresión de las muestras.

Los parámetros fijos del experimento serán:

- Razón de masa bolas/polvos = 10:1.
- Razón de áreas de extrusión 10:1.
- Diámetro de bolas: 3/16".
- Velocidad de molienda: 500 RPM.
- Temperatura y tiempo de calentamiento para la extrusión: 1023 K por 20 minutos.
- Tipo de molino: attritor.
- Atmósfera: nitrógeno.

- Temperatura de ensayos: temperatura ambiente.

Las variables a estudiar (posterior a la extrusión en caliente) serán:

- Cantidad y distribución de C en la aleación Cu-Ti-C.
- Cantidad y distribución de TiC en la aleación de Cu-Ti-C.
- Dureza para los tiempos de 10, 20 y 30 horas de molienda.
- Resistencia a la compresión para los tiempos de 10, 20 y 30 horas de molienda.
- Estudio de la morfología de las aleaciones en SEM.

3.2. Preparación de la mezcla de polvos

Se debe generar una mezcla de polvos con cantidades de polvos elementales, cuyo tamaño de partícula es de 40 micrómetros, calculadas para obtener una aleación final de 5% en volumen de TiC. Dado que la forma más sencilla de medir las cantidades de polvos es según su masa, se debió transformar la fracción volumétrica a fracción másica. Para esto, se usaron los datos mostrados en la tabla 3.

Tabla 3: Datos generales de los materiales a utilizar

Material	Peso molecular	Densidad [kg/m ³]
Ti	47,9	4507
C	12,0	2267
TiC	59,9	4920
Cu	63,5	8960
H	1,01	0,0899

Con los datos mostrados anteriormente se pueden obtener las cantidades de masa requeridas para realizar una muestra de 100 gramos. Estos resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Masa de materiales elementales para una muestra de 100 [g] de Cu-Ti-C al 5% volumétrico de TiC

Elemento	Masa [g]
TiC	2,81
Cu	97,19
Ti	2,25
C	0,56

Para las muestras cuyo medio de molienda es tolueno ($C_6H_5CH_3$) o hexano (C_6H_{14}) se generan mezclas de polvos sin carbono, puesto que éste se insertará durante la molienda y se obtendrá del tolueno o del hexano. Para las muestras cuyo medio de molienda es Etanol (CH_3OH) se añadirá la cantidad de Carbono activado mostrada en la tabla 3, para así obtener mezclas de polvos de 100g.

Los polvos fueron mezclados en una cámara de guantes sellada para evitar la oxidación del titanio, y luego fueron homogeneizados en un torno a 50 RPM durante 2 horas para obtener una distribución pareja de titanio y carbono previo a la molienda.

3.3. Molienda

El procedimiento de molienda se detalla a continuación.

En primer lugar, se procede a limpiar la vasija y las bolas de molienda, para lo que se monta y carga el molino, agregando luego 500 [ml] de alcohol etílico (C_2H_5OH), para luego hacerlo funcionar durante 2 horas a una velocidad de giro de 500 [RPM], con lo que se remueven los polvos incrustados en las bolas y adherido a las paredes de la vasija. Una vez limpio y seco,

se procede a montar el molino para la molienda. Se agrega la cantidad de bolas requeridas para la cantidad de polvo a moler (La masa de las bolas es 10 veces mayor a la masa de los polvos), luego se añaden los polvos, y finalmente el medio líquido de molienda (700 [ml]). Luego del sellado de la vasija, se agrega nitrógeno gaseoso para remover el oxígeno, a razón de 0.5 [l/min]. Se pone en funcionamiento el sistema de refrigeración, y finalmente se enciende el molino, girando a 500 [RPM]. Al terminar el tiempo de molienda, se desmonta el molino y se recuperan los polvos con la ayuda de un colador. Los polvos luego se emplazan bajo una lámpara halógena para remover los remanentes de medio de molienda mediante su evaporación con calor.

3.4. Compactación

Se introducen los polvos ya secos al interior de vasijas de cobre generadas a partir de cañería de cobre de $\frac{3}{4}$ " de diámetro por 35 [mm] de largo. Luego, esta vasija se introduce en una compactadora, a la que se le aplica una presión por la cara libre de 6000 [psi]. A esta vasija se le suelda una tapa con un vástago consistente en cañería de $\frac{1}{4}$ " por 100 [mm] que permita su posterior extrusión.

3.5. Extrusión

Los polvos ya compactados se introducen en un extrusor en caliente, que consiste en un conjunto matriz, punzón, guía. Luego de insertar la cápsula de compactación en este conjunto, se eleva la temperatura del sistema a 750 [° C], para que se aplique una fuerza desde el punzón al fondo de la vasija de compactación, provocando que los polvos en

caliente emerjan por el vástago, obteniéndose la aleación final. La velocidad de avance del punzón es de 5 [mm/s].

3.6. Ensayos y mediciones

3.6.1. Difracción de rayos X

Posterior a la molienda, muestras de 5 gramos de cada uno de los polvos fueron analizados en una máquina de difracción de rayos X marca Siemens. El barrido realizado fue entre los 10° y 90° para obtener los primeros picos de intensidad correspondientes a los elementos o compuestos a buscar.

3.6.2. Ensayo de dureza

Muestras extruidas cilíndricas de 6 [mm] de diámetro fueron sometidas a ensayos de dureza Vickers bajo carga de 980 [mN] durante 15 segundos. Se obtuvieron 10 valores por cada muestra, descartando los resultados más alto y más bajo. También se obtuvieron los valores correspondientes a las diagonales del rombo obtenido durante la indentación

3.6.3. Ensayo de compresión

Muestras extruidas cilíndricas de 6 [mm] de diámetro y 10 [mm] de altura fueron sometidas a compresión entre dos placas a una velocidad de avance de placas de 0,5 [mm/min]. Se obtuvieron datos de esfuerzo, carga, deformación, curva de esfuerzo-deformación y esfuerzo de fluencia. El promedio de deformación obtenida fue de 15%, pero en algunos casos debió exigirse el aparato hasta lograr un 60% de deformación.

3.6.4. Microscopía óptica

Para realizar las microscopías ópticas se pulió tipo espejo una superficie plana de la muestra extruida con un paño con una solución de 50 g/L de polvo de alúmina de 1 micrómetro de tamaño de partícula suspendido en agua destilada. Luego de obtener una superficie espejo, se realiza un ataque químico durante 10 segundos con una mezcla de ácido clorhídrico, cloruro férrico y agua destilada. Las imágenes obtenidas fueron observadas con una ampliación 200X.

4. Resultados

4.1. Morfología de los polvos

Observando los polvos obtenidos para las muestras de Cu-Ti con 10, 20 y 30 horas de molienda usando como medio líquido el tolueno, se aprecia un aumento en el tamaño de partícula al aumentar el tiempo, que se muestran con forma de hojuelas. Esto puede ocurrir debido a soldadura en frío de los polvos durante el proceso de molienda. Se procedió a generar una nueva muestra con un tiempo de molienda mayor para el medio de tolueno, determinado como 60 horas, para así observar cómo varía el tamaño de las partículas obtenidas en función del tiempo. Se observa disminución de tamaño de hojuela al aumentar el tiempo de molienda, siendo los polvos de Cu-Ti con 60 horas de molienda los de menor granulometría, lo que podría deberse a la fractura de los polvos una vez alcanzado el punto máximo de tamaño de partícula, y la incapacidad de éstos de continuar la coalescencia debido al elevado endurecimiento por deformación.

El tamaño de los polvos obtenidos para otros medios de molienda corresponden con lo esperado: A mayor tiempo de molienda, menor tamaño de polvos, pese a que la disminución no es tan notoria. Esto fue apreciable tanto para las moliendas realizadas en hexano como para las moliendas realizadas en carbono activado y metanol. Dada la diferencia del tamaño de partícula entre los polvos realizados en tolueno con respecto a los polvos realizados en los otros medios de molienda, se buscan causas que expliquen tal anomalía. Una causa posible es que exista mayor temperatura al realizar la molienda en tolueno que al realizarla en otros medios, lo que tendería a favorecer la coalescencia de partículas. Otra posibilidad es que los polvos hayan reaccionado con oxígeno u otra impureza antes de su ingreso al molino o durante el proceso de molienda, por lo que su comportamiento podría variar. Esta hipótesis

podría ser confirmada con un análisis químico de los polvos luego de la molienda. Dado que se buscan impurezas previo a la molienda o durante la molienda, podría encontrarse oxígeno, hierro o zirconio, que podría aparecer como impureza por su uso en moliendas previas.

Debido a las anomalías observadas para el tamaño de partícula de los polvos obtenidos, se realizó una segunda molienda de polvos utilizando tolueno como medio de molienda. Para este segundo set de muestras los resultados fueron acordes con lo esperando, consiguiéndose un menor tamaño de partícula para mayores tiempos de molienda al analizar a simple vista.

Cabe mencionar que en el proceso de molienda no se observó incrustación de polvos en las bolas de molino, como sí se reporta en otros trabajos (Maraboli, 2015). Se reporta en otra investigación que la pérdida de polvos añadidos inicialmente a la mezcla de polvos en seco puede alcanzar un 50% (Palma & Sepúlveda, Creep behavior of two Cu-2 vol% TiC alloys obtained by reaction milling, 2013).

4.2. Difracción de rayos X

Se realizaron ensayos de difracción de rayos X a los polvos obtenidos luego de la molienda, para poder identificar fases de carburo de titanio (TiC) presentes en la matriz de cobre, así como posibles cúmulos de impurezas que pudiesen haber quedado posteriores a la molienda. Los resultados se muestran en las siguientes ilustraciones (11-23).

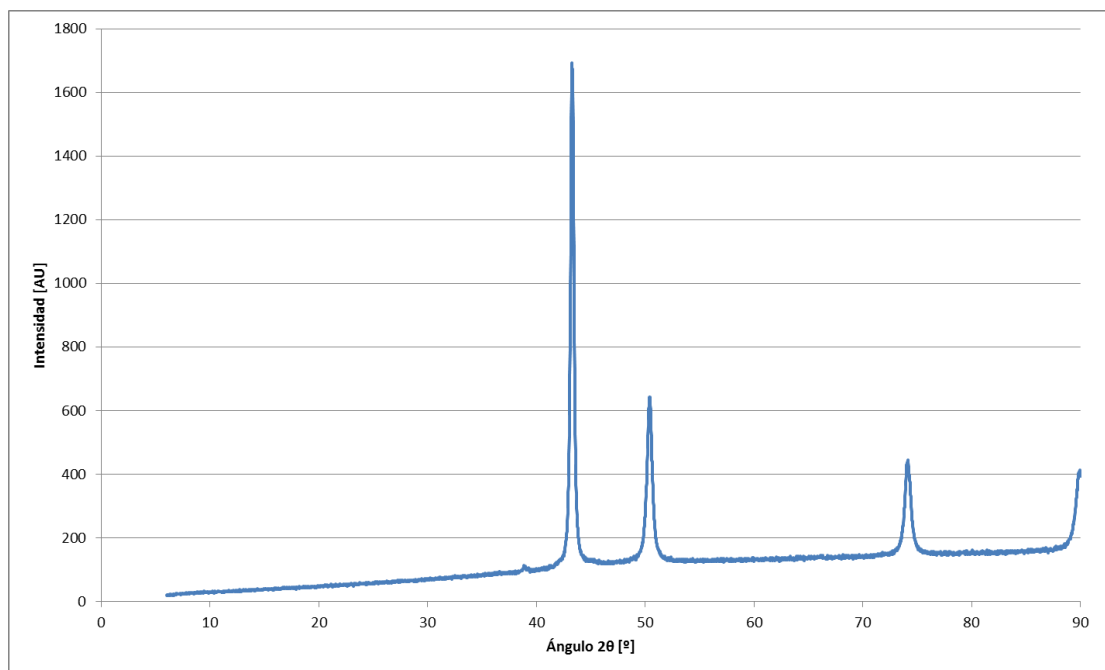


Ilustración 11: Patrón de difracción Cu puro en Hexano, 30 horas.

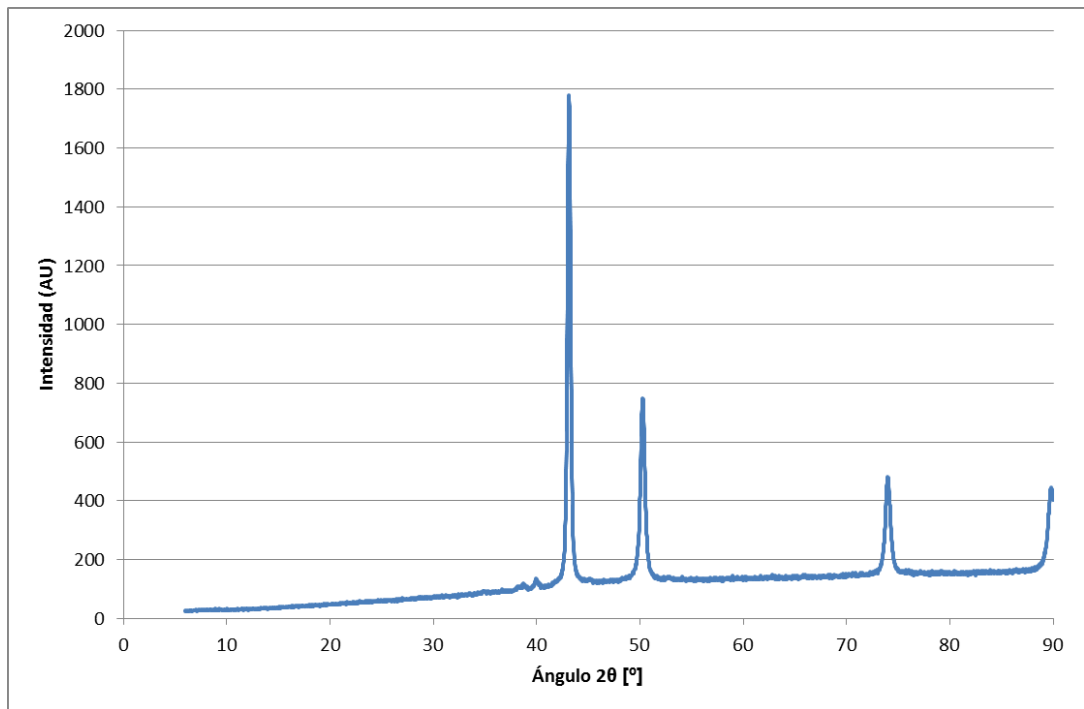


Ilustración 12: Patrón de difracción Cu-5Ti en Hexano, 10 horas.

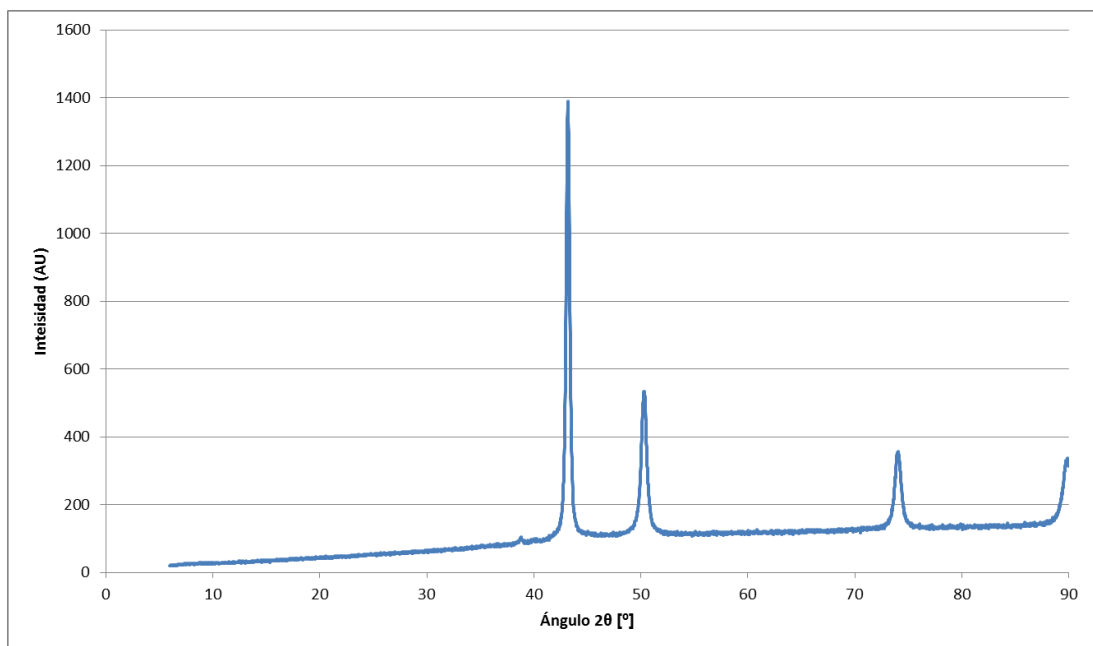


Ilustración 13: Patrón de difracción Cu-5Ti en Hexano, 20 horas.

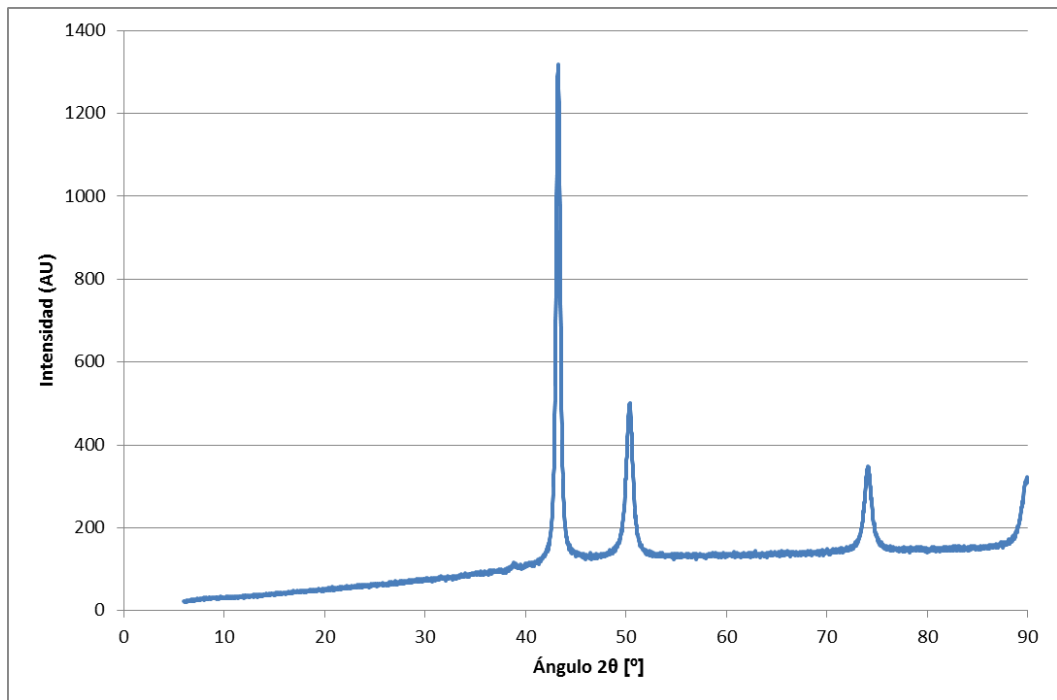


Ilustración 14: Patrón de difracción Cu-5Ti en Hexano, 30 horas.

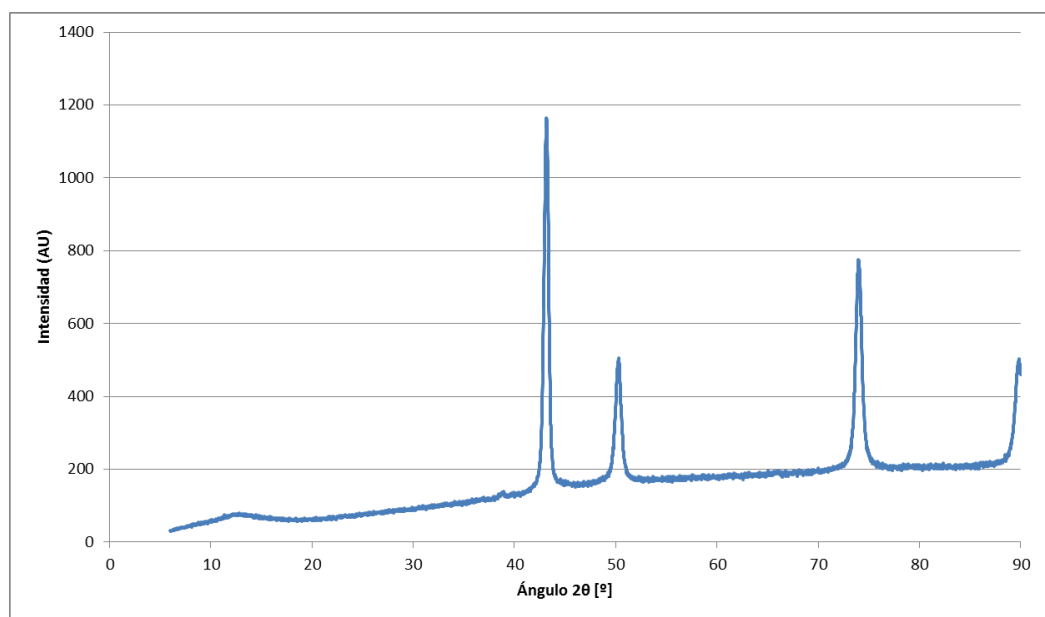


Ilustración 15: Patrón de difracción Cu puro en Tolueno, 30 horas.

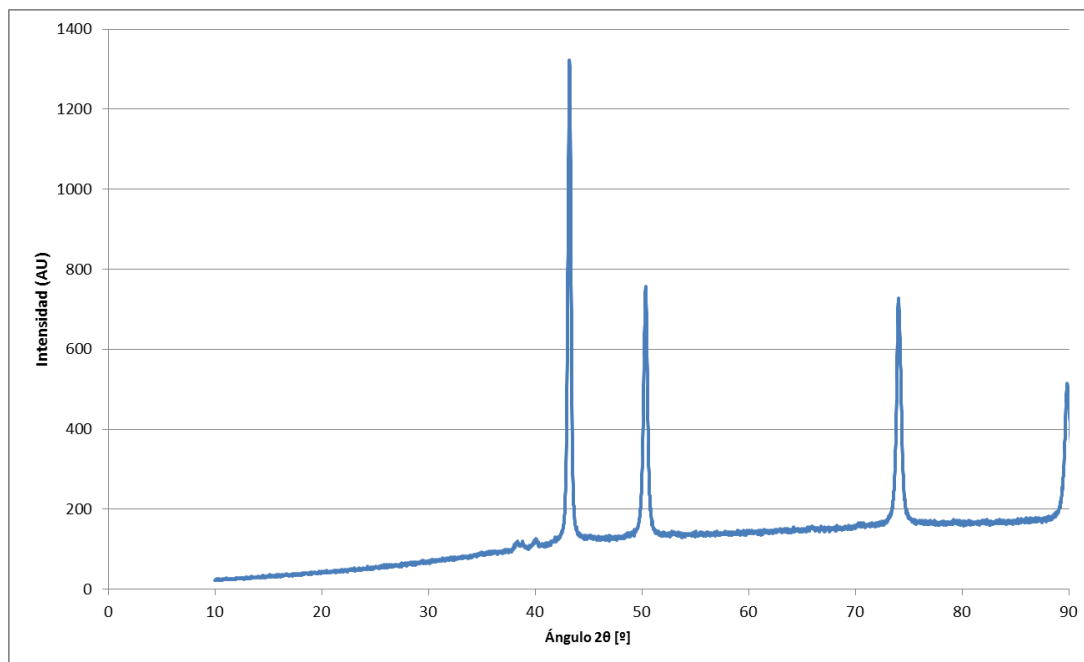


Ilustración 16: Patrón de difracción Cu-5Ti en Tolueno, 10 horas.

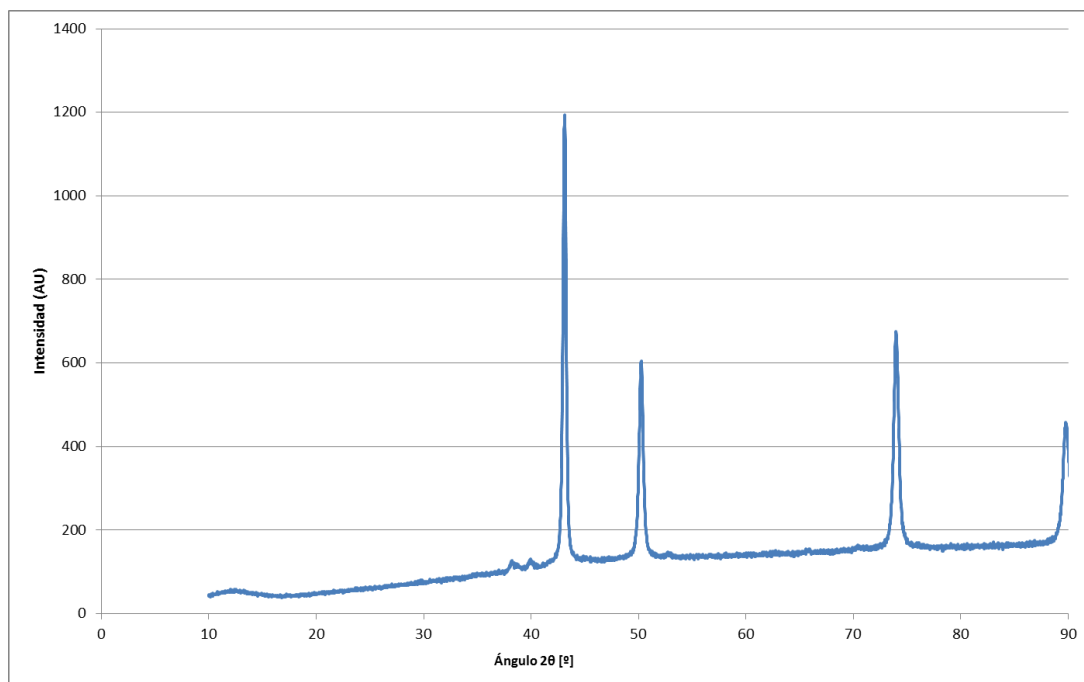


Ilustración 17: Patrón de difracción Cu-5Ti en Tolueno, 20 horas.

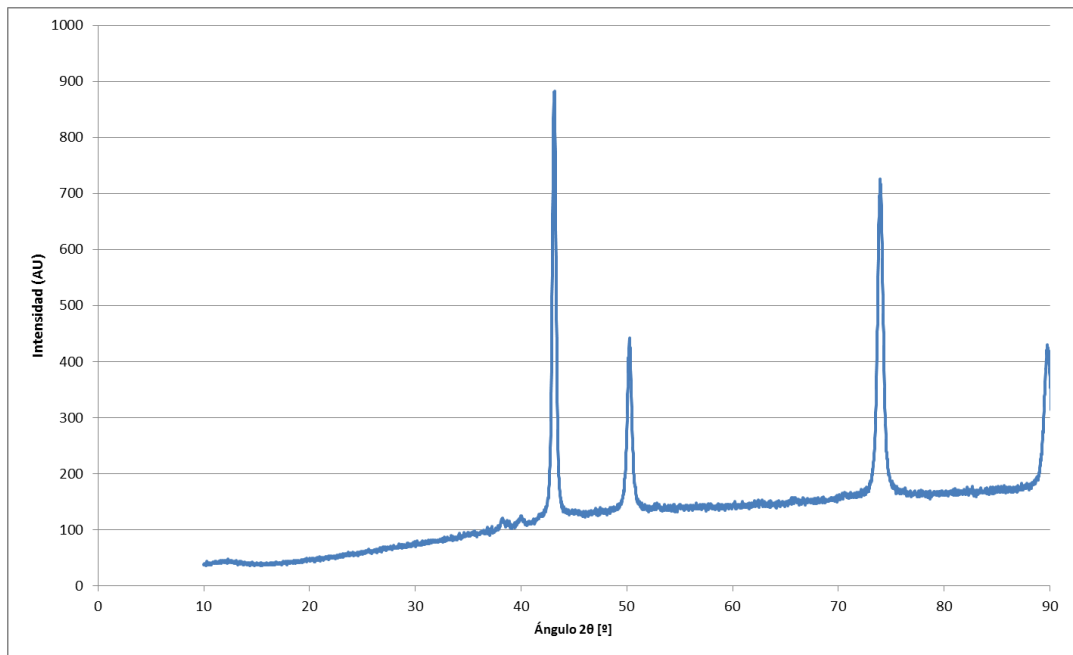


Ilustración 18: Patrón de difracción Cu-5Ti en Tolueno, 30 horas.

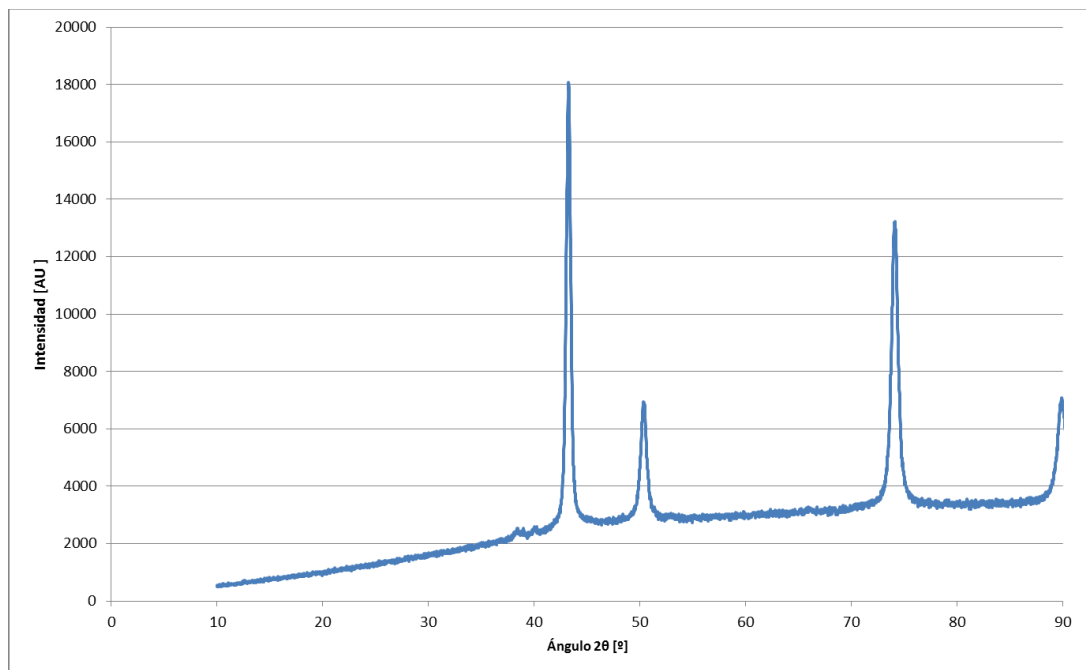


Ilustración 19: Patrón de difracción Cu-5Ti en Tolueno, 60 horas.

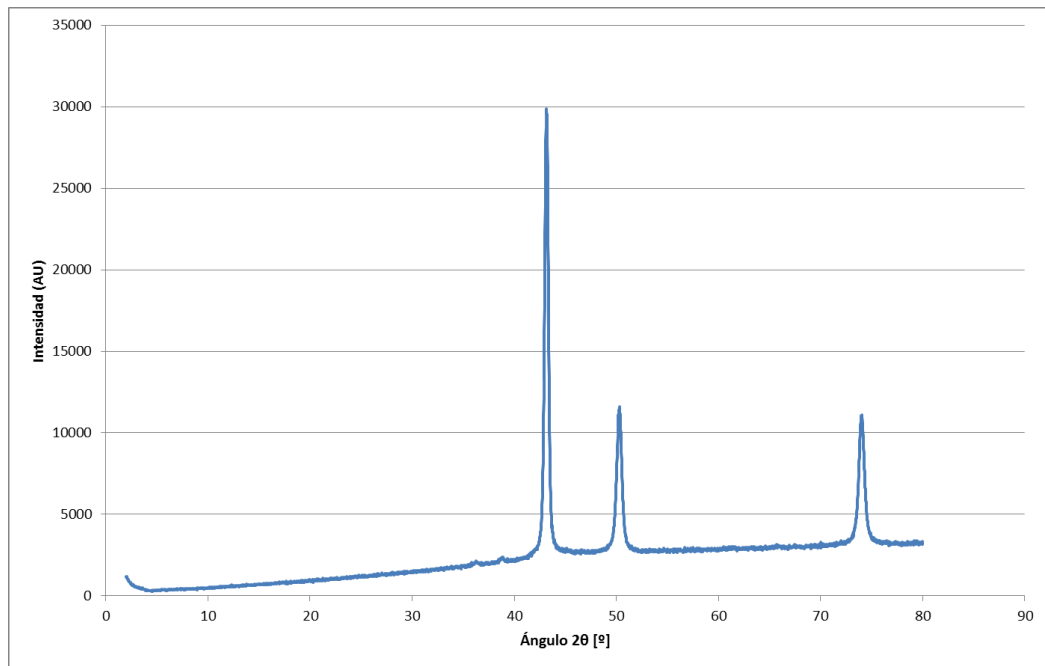


Ilustración 20: Patrón de difracción Cu puro en Carbono activado y metanol, 30 horas.

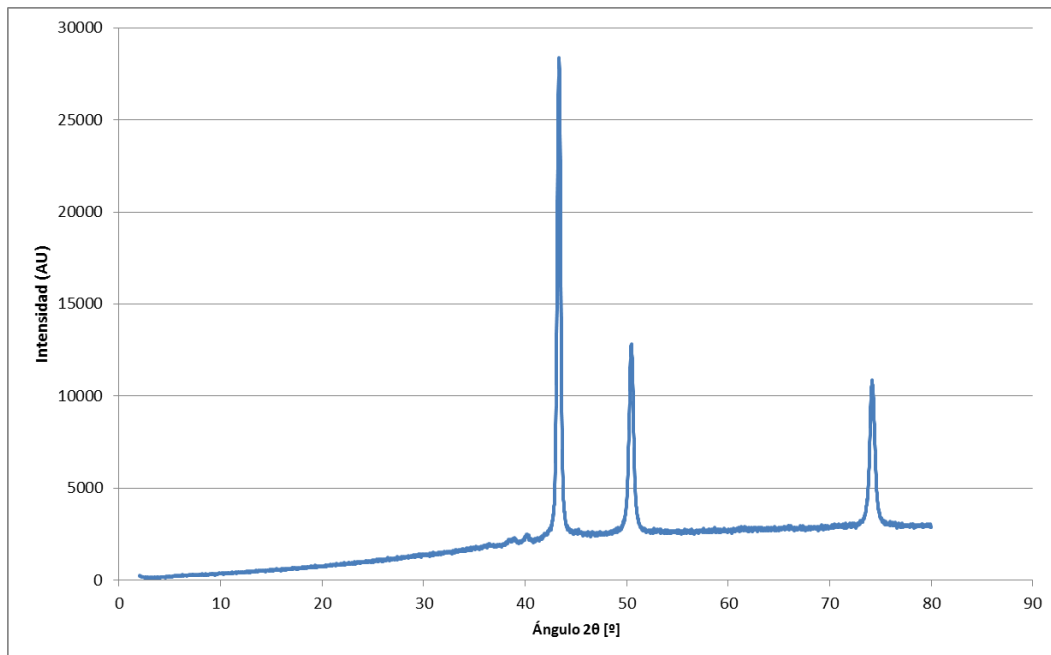


Ilustración 21: Patrón de difracción Cu-5Ti en Carbono activado y metanol, 10 horas.

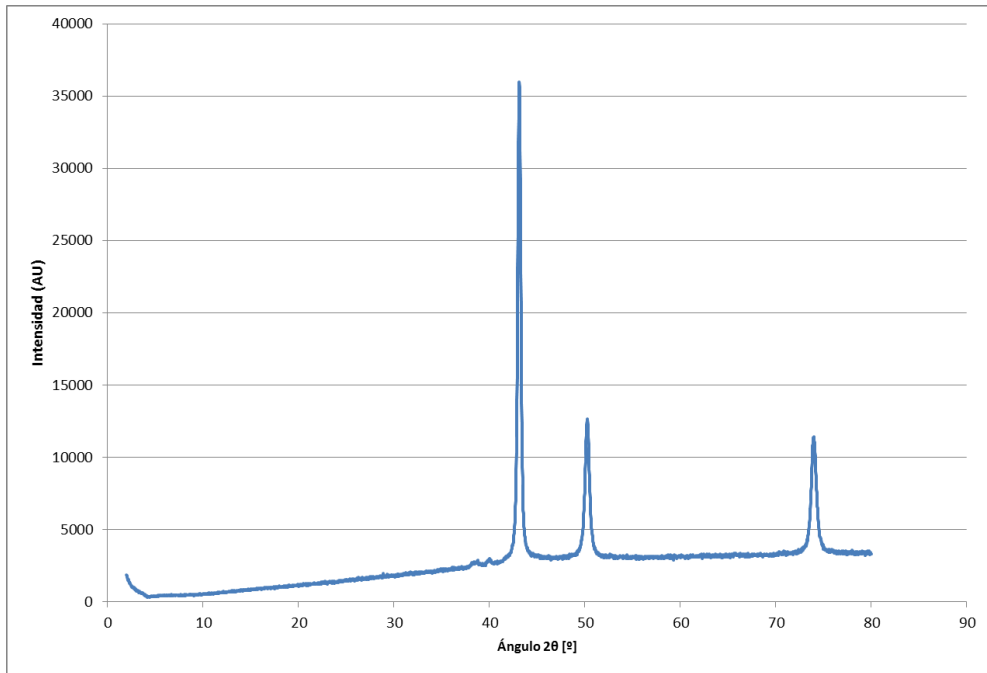


Ilustración 22: Patrón de difracción Cu-5Ti en Carbono activado y metanol, 20 horas.

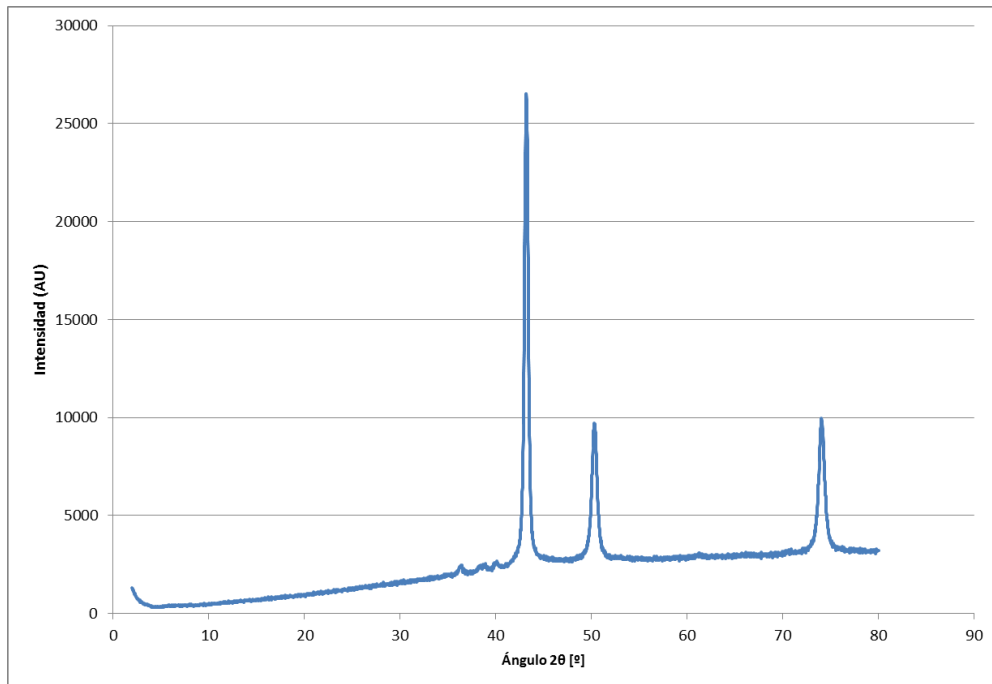


Ilustración 23: Patrón de difracción Cu-5Ti en Carbono activado y metanol, 30 horas.

Se presentan en las imágenes a continuación (24-26) los patrones de difracción en conjunto para cada medio de molienda. Se aprecia en ellos la concordancia de picos de intensidad,

correspondientes a los planos de difracción del cobre puro, sin observarse otros picos de importancia. Esto a pesar de una ligera perturbación cercana a los 40° que podría corresponder a carburo de titanio, pero en este caso fue atribuido al ruido propio de estos ensayos. En estas imágenes los patrones correspondientes a distintos materiales fueron desplazados verticalmente para poder apreciar de mejor manera las diferencias y similitudes entre ellos.

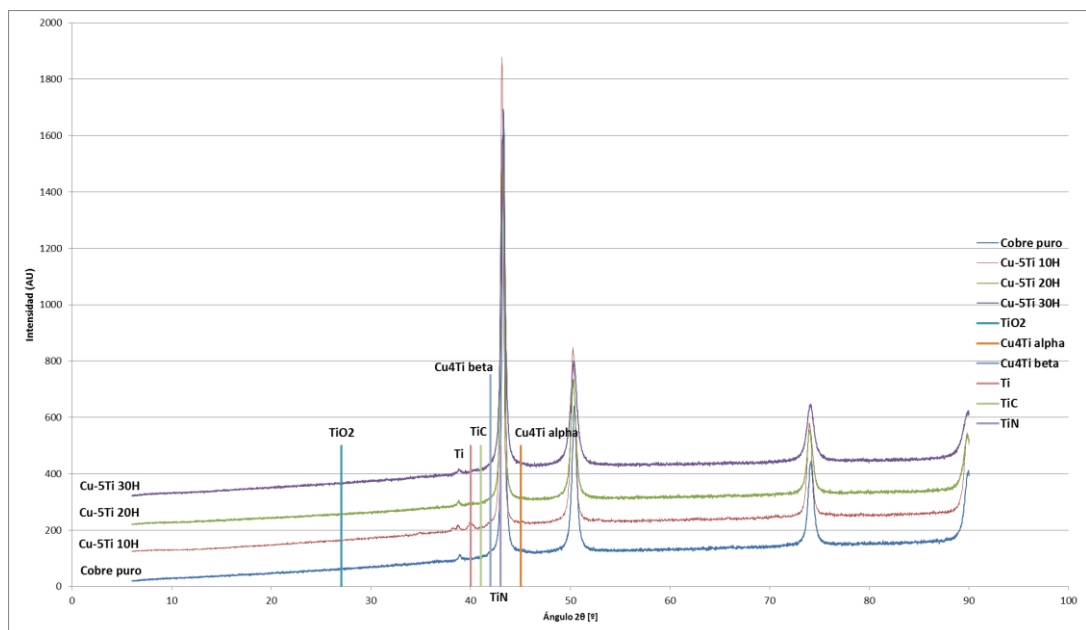


Ilustración 24: Patrones de difracción, Hexano, polvos.

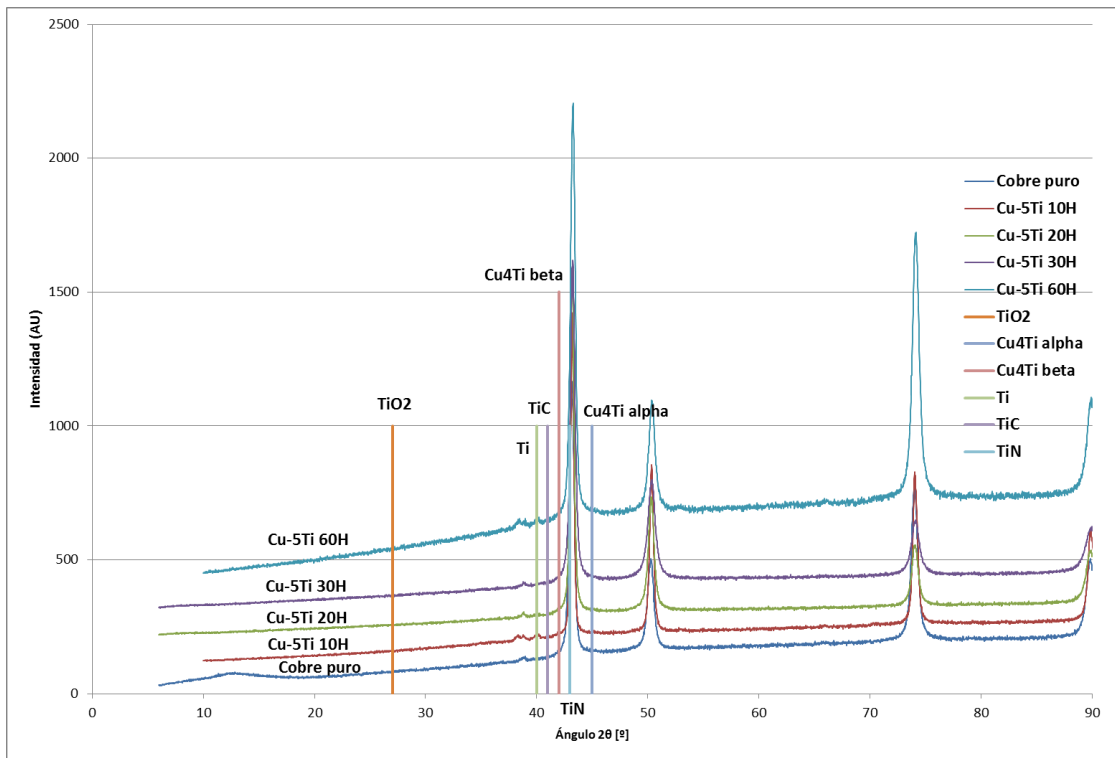


Ilustración 25: Patrones de difracción, Tolueno, polvos.

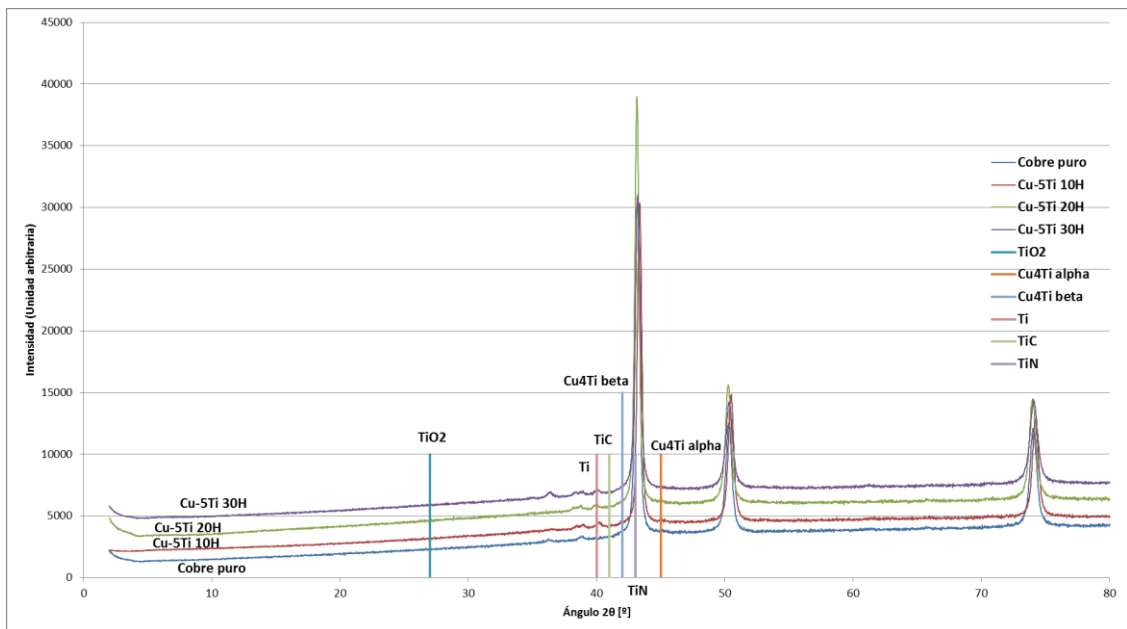


Ilustración 26: Patrones de difracción, Carbono activado y metanol, polvos.

Se aprecia en estas imágenes que los picos de intensidad son concordantes entre ellos. Existen ligeros ensanchamientos y corrimientos de algunos picos, apreciables

mayoritariamente en las muestras realizadas en carbono activado y metanol (Ilustración 26), pero pueden ser atribuibles también al ruido propio del equipo de ensayo. En caso de no ser así, puede deberse a la disminución del tamaño de cristalita, efecto concordante con el aumento del ancho de los picos con el tiempo de molienda, pues a un mayor tiempo de molienda se debería obtener un menor tamaño de cristalita debido a las fracturas de polvos ocasionados por las bolas del molino attritor.

Se realizó también una comparación con los picos principales de distintos materiales que pudieron haberse formado durante la molienda (Cu_4Ti , TiO_2 , TiN , TiC) y el pico correspondiente a Titanio puro. Analizando esta comparación, se observa que el candidato más probable corresponde a Titanio puro, que se obtendría de la no dispersión del titanio en la matriz de cobre. Además de esto, es importante destacar que el análisis de difracción solo permite observar concentraciones mayores al 2% en volumen de titanio, lo que querría decir que una parte muy importante del titanio no se mezcló durante la molienda ni se introdujo en solución sólida en la matriz de cobre.

Además de los patrones de difracción, se obtiene para cada muestra los tamaños de cristalito y el ancho de las celdas cristalinas. Estas se observan en la tabla 5 e ilustraciones 27-34, que se entregan a continuación.

Tabla 5: Parámetros cristalino de polvos luego de la molienda.

Muestra	Medio de molienda	Tiempo de molienda [h]	a0 [nm]	d [nm]
Cobre puro	Carbono/Metanol	30	0,3619	24,6
Cu-5Ti	Hexano	10	0,3617	46,5
Cu-5Ti	Hexano	20	0,3618	51,0
Cu-5Ti	Hexano	30	0,3619	32,3
Cu-5Ti	Tolueno	10	0,3618	40,1
Cu-5Ti	Tolueno	20	0,3618	39,8
Cu-5Ti	Tolueno	30	0,3619	26,5
Cu-5Ti	Tolueno	60	0,3619	28,1
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	10	0,3620	28,3
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	20	0,3620	26,7
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	30	0,3620	23,8

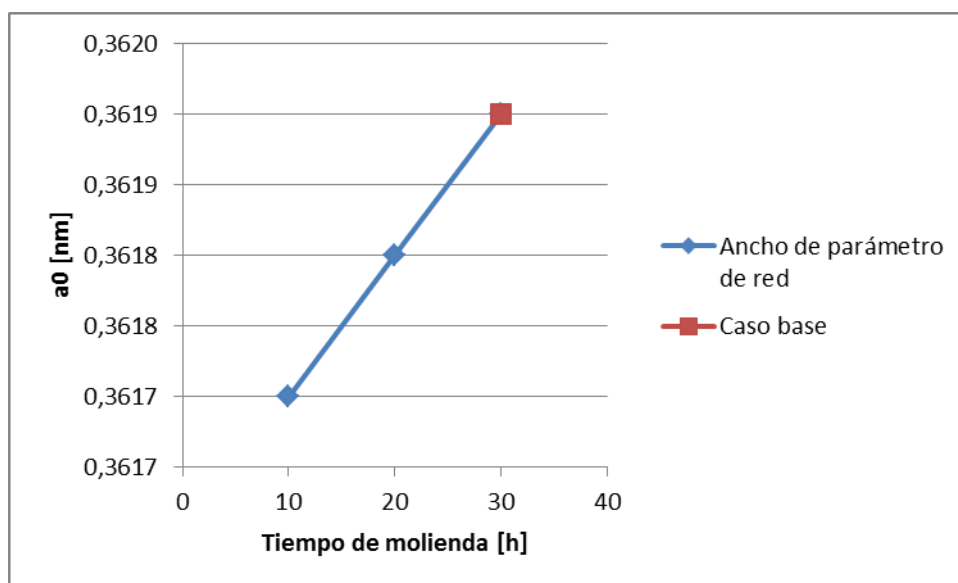


Ilustración 27: Parámetro de red – Hexano, polvos.

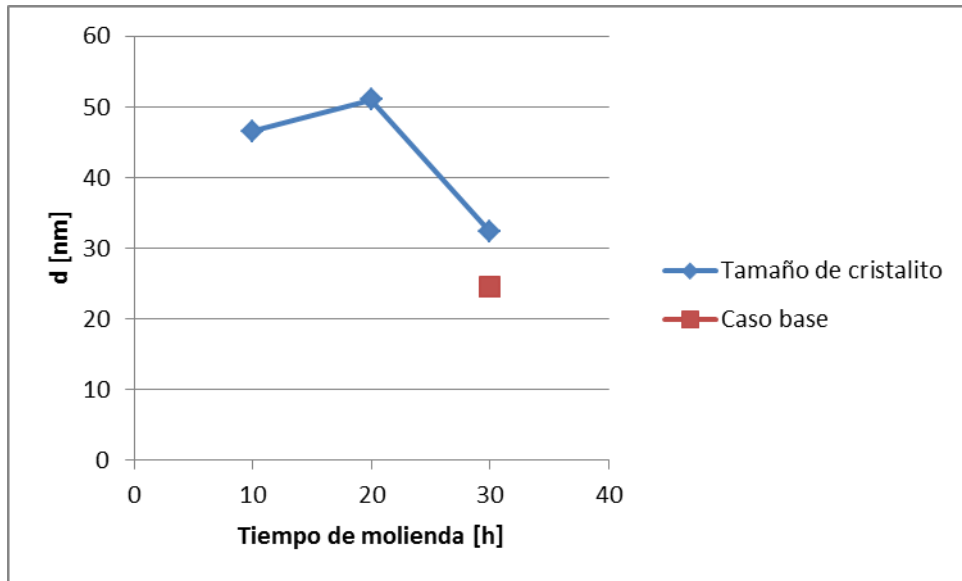


Ilustración 28: Tamaño de cristalito – Hexano, polvos.

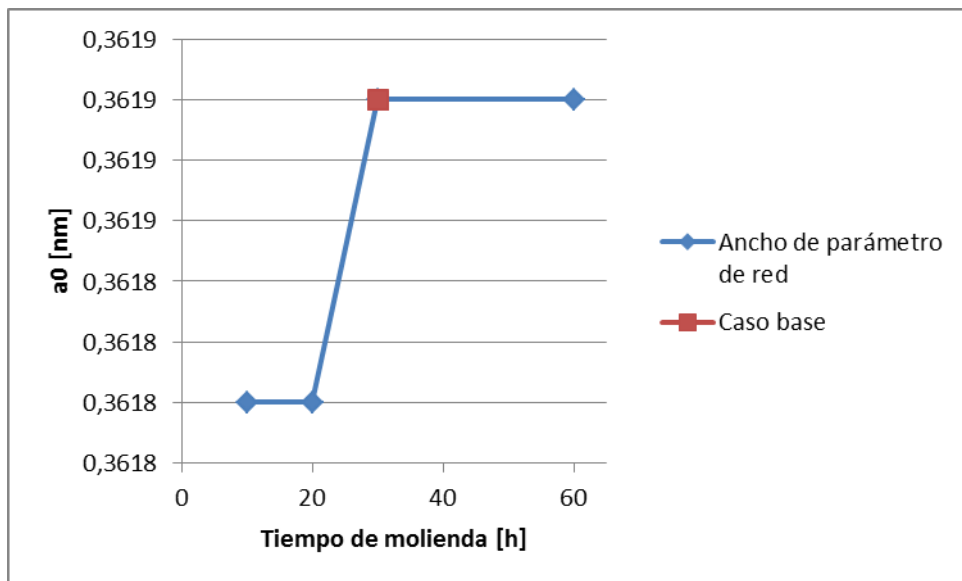


Ilustración 29: Parámetro de red – Tolueno, polvos.

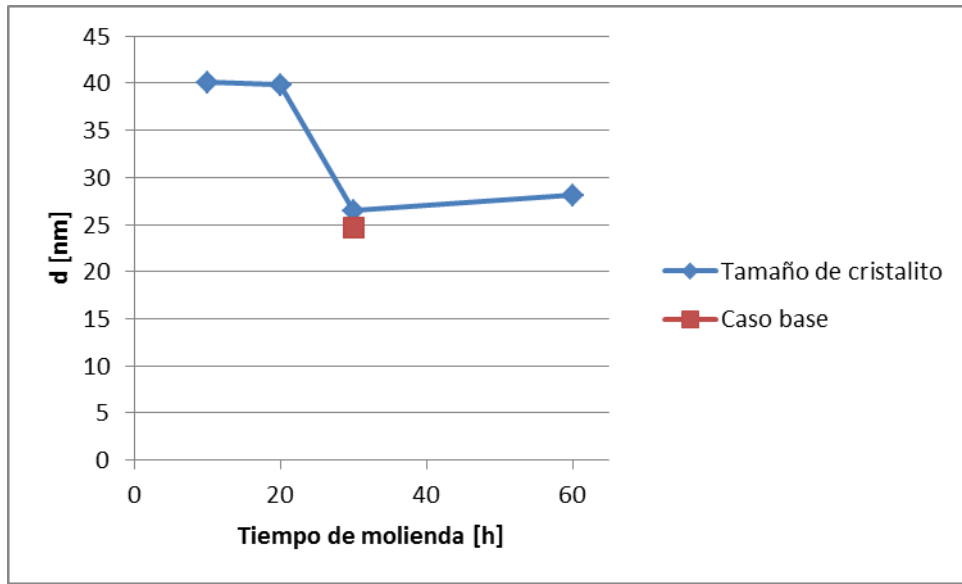


Ilustración 30: Tamaño de cristalito – Tolueno, polvos.

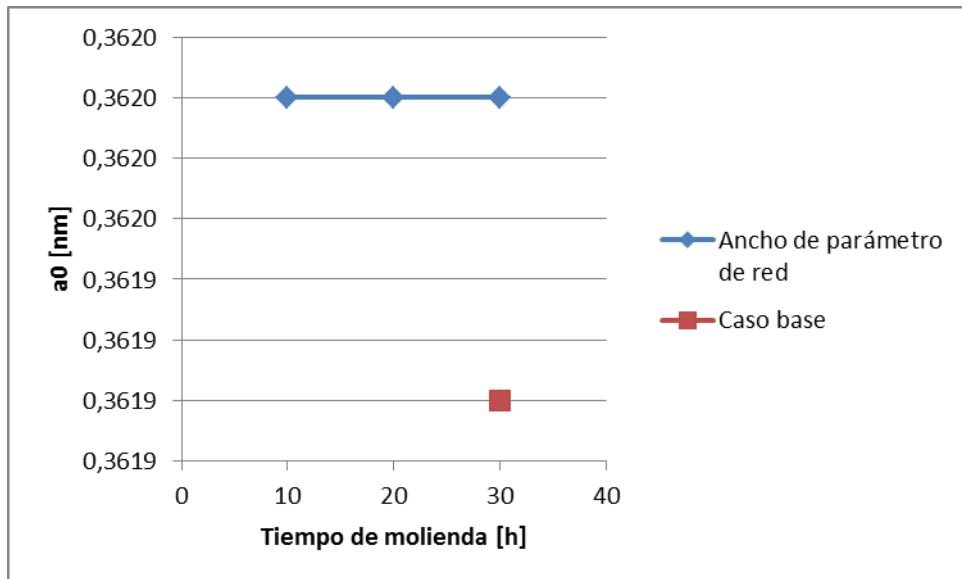


Ilustración 31: Parámetro de red - Carbono/Metanol, polvos.

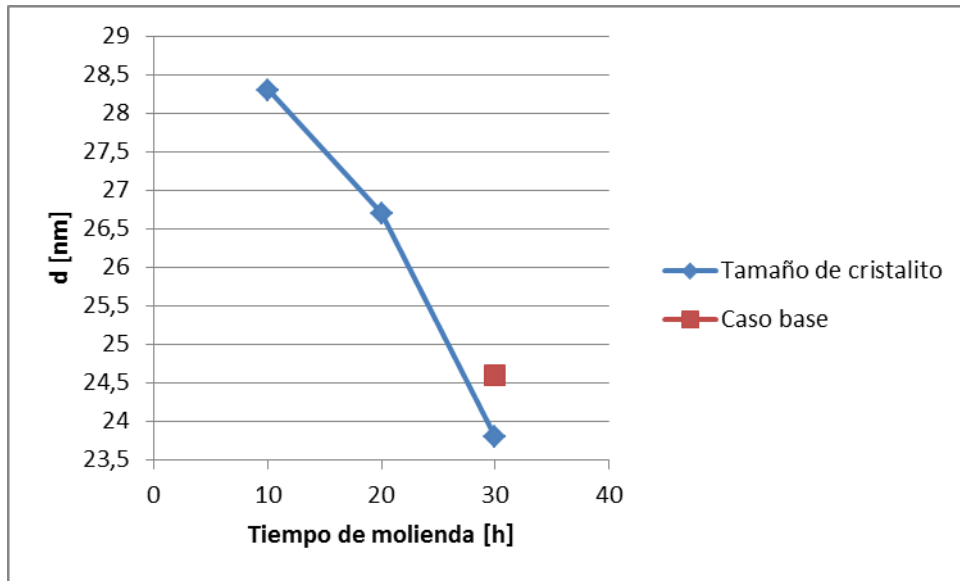


Ilustración 32: Tamaño de cristalito - Carbono/Metanol, polvos.

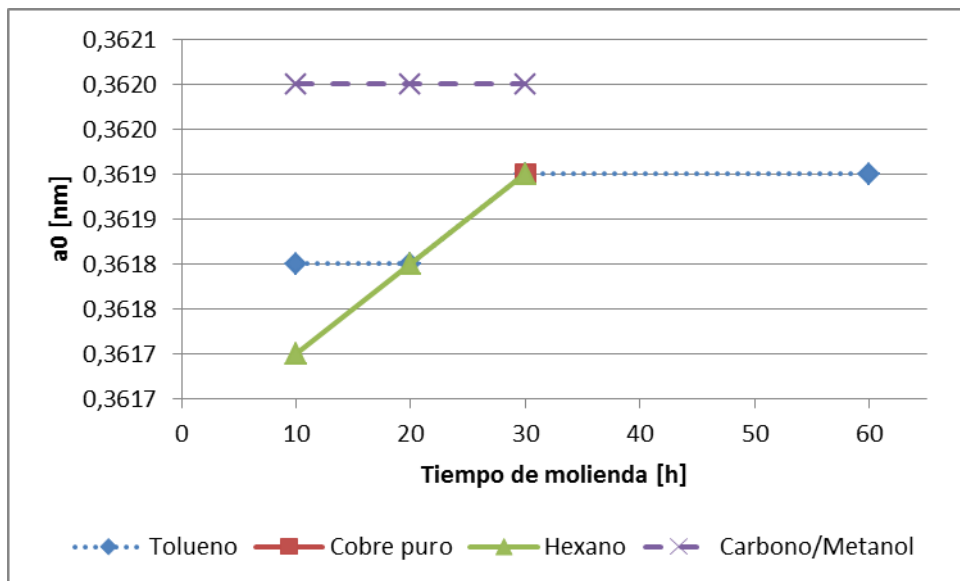


Ilustración 33: Parámetro de red para distintos medios de molienda, polvos.

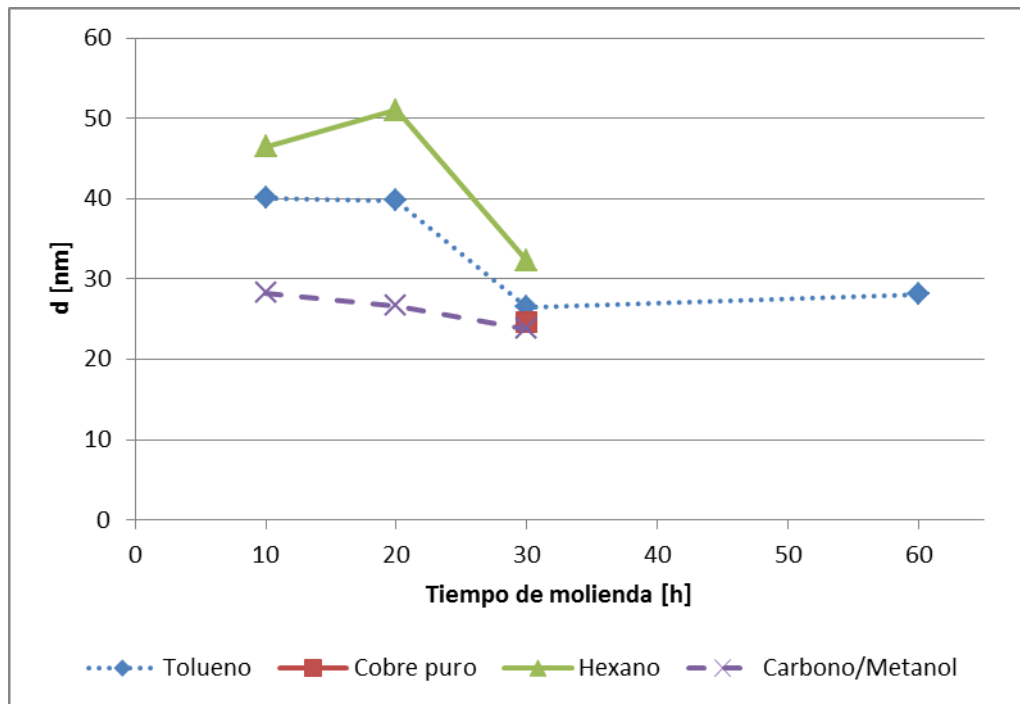


Ilustración 34: Tamaño de cristalito para distintos medios de molienda, polvos.

Se observa una tendencia al descenso en el tamaño de cristalito con el tiempo de molienda, así como también una tendencia al aumento del parámetro de red. La modificación de los parámetros de red y de la estructura cristalina se reportan en otros trabajos (Marinca, Chicinas, & Isnard., 2013). Esto es observable para todos los medios de molienda analizados. El aumento del parámetro de red indica un crecimiento en el tamaño de celdas, que puede ser provocado por la inserción de átomos –impurezas- en la red de cobre puro. Así, un mayor tiempo de molienda permitiría mayor inserción de los átomos de titanio o partículas de carburo de titanio formadas durante este mismo proceso, haciendo aumentar el parámetro de red. El tamaño de cristalito presenta decrecimiento al aumentar el tiempo de molienda, presentando también una zona de estabilidad o crecimiento entre 10 y 20 horas. Esto se debe al aumento de dislocaciones en las partículas durante la molienda provocado por la deformación plástica al impactar contra las bolas de molino, e incluso pudiendo llegar

a observarse coalescencia, apreciable en la curva de tamaño de cristalito para hexano. Llegado cierto punto, las partículas no pueden seguir acumulando deformación plástica, por lo que comienza a recrystalizar, disminuyendo el tamaño del cristal. Esto puede apreciarse en la ilustración 34 entre 20 y 30 horas para todos los medios de molienda. Esto es concordante también con lo observado en los patrones de difracción, donde se aprecia un ligero ensanchamiento de los picos de intensidad al aumentar el tiempo de molienda a 30 horas.

Se aprecian en la ilustración 33 similitudes en el comportamiento del parámetro de red para hexano y carbono, lo que podría significar que ambos medios de molienda presentan una similar tasa de inclusión de carbono en la red cristalina. Se observa también que el parámetro de red para el medio de molienda Carbono/Metanol es mayor y constante para cualquiera de los tiempos de molienda realizados, lo que muestra que este método es más efectivo para deformar la red cristalina. Esto no necesariamente se relaciona con mejores características, pues es necesario que el carbono reaccione con titanio para formar carburos, mucho más duros que el carbono activado y titanio por separado. No obstante, las diferencias son tan pequeñas (0.01 Armstrong), que perfectamente pueden pertenecer al error estadístico propio del aparato de medición, por lo que no pueden realizarse conclusiones fuertes a partir de los resultados mostrados en dicha imagen.

Para la ilustración 34, se observa que el tamaño de cristalito es mayor para algunos medios de molienda y menor para otros. En particular, el hexano muestra el mayor tamaño de cristalito observado –apreciable a las 20 horas de molienda–, seguido por el tolueno y, por último, el carbono activado y metanol. Estas observaciones indican que el medio de alcohol y carbono es el menos favorable al crecimiento de cristalito, que puede deberse también a la

inclusión de material particulado en la forma de carbono activado en polvo, generando refinamiento de grano por el añadido de elementos aleantes. En este mismo sentido, el hexano parecería introducir una menor cantidad de carbono, puesto que el tamaño de cristalito es mayor. Otros factores pueden generar un aumento en el tamaño de cristalito, como las condiciones propias de molienda –temperatura, inclusión de impurezas no controladas-, que otros ensayos podrían corroborar. Impurezas provenientes de oxidación del cobre o del acero inoxidable del que están fabricadas tanto las bolas de molino como la cámara de molienda también se reportan en la literatura, pudiendo llegar incluso al 0,2% en peso (Palma & Sepúlveda, Creep behavior of two Cu-2 vol% TiC alloys obtained by reaction milling, 2013). Estas impurezas también han sido mencionadas para otro tipo de aleaciones, y se comparte la fuente de dichos átomos (Maraboli, 2015) Generalmente se espera que el tamaño de cristalito descienda con la molienda, pues la deformación plástica inducida durante este proceso genera recristalización, con lo que el tamaño de cristalito promedio desciende, hasta un punto de estabilización donde se equilibran la recristalización y la coalescencia por la energía introducida a los polvos durante la molienda. Este fenómeno de estabilización del tamaño de cristalito ha sido reportado previamente en otras investigaciones (Venugopal, Rao, & Murty, 2005).

Se realizan también las mismas mediciones para discos de cada material extruido. A continuación se presentan tablas (6), gráficos que muestran los parámetros cristalinos para cada medio de molienda (35-40), una comparativa entre todos los medios de molienda posterior a la extrusión (41-42) y una comparativa entre polvo y muestra extruida para cada medio de molienda (43-48).

Tabla 6: Parámetros cristalinicos de muestras extruidas.

Muestra	Medio de molienda	Tiempo de molienda [h]	a0 [nm]	d [nm]
Cobre puro	Carbono/Metanol	30	0,3620	232
Cu-5Ti	Hexano	10	0,3617	101
Cu-5Ti	Hexano	20	0,3617	71
Cu-5Ti	Hexano	30	0,3623	45
Cu-5Ti	Tolueno	10	0,3620	57
Cu-5Ti	Tolueno	20	0,3619	62
Cu-5Ti	Tolueno	30	0,3618	67
Cu-5Ti	Tolueno	60	0,3618	75
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	10	0,3622	58
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	20	0,3618	87
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	30	0,3617	90

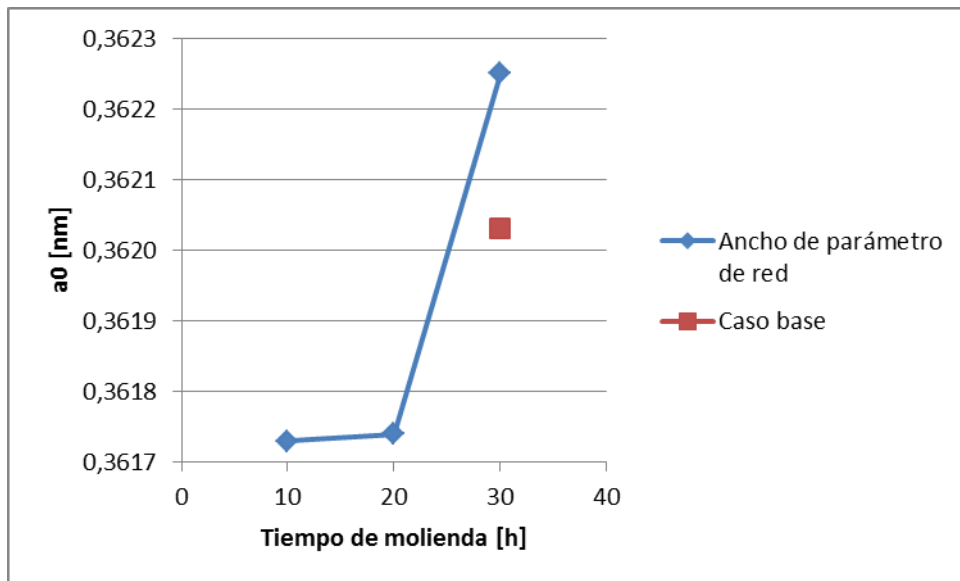


Ilustración 35: Parámetro de red – Hexano, tras extrusión.

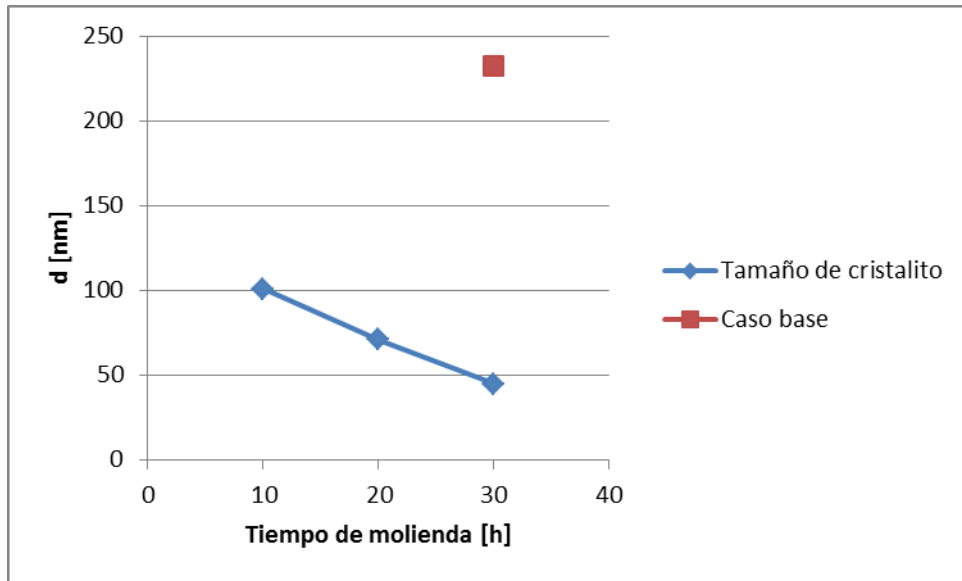


Ilustración 36: Tamaño de cristalito – Hexano, tras extrusión.

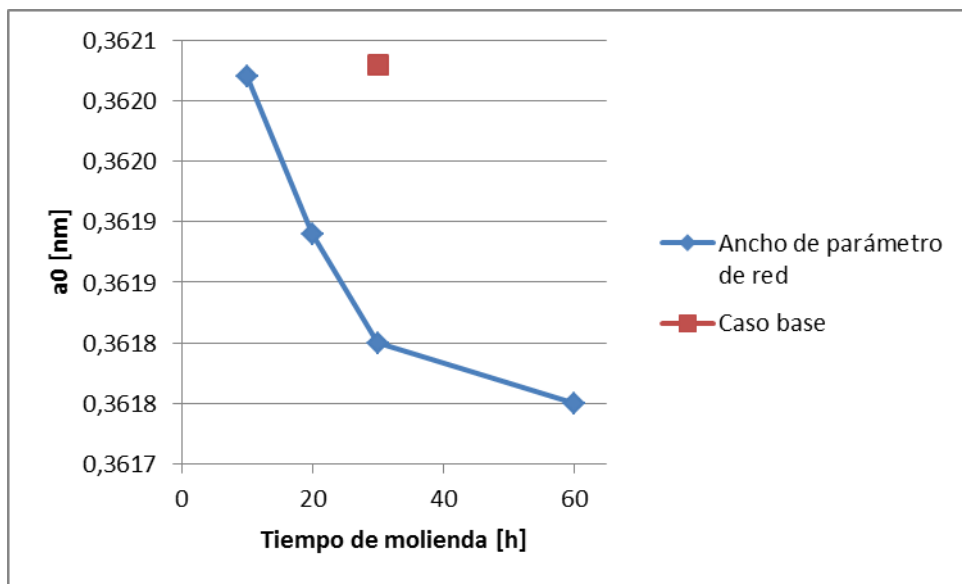


Ilustración 37: Parámetro de red – Tolueno, tras extrusión.

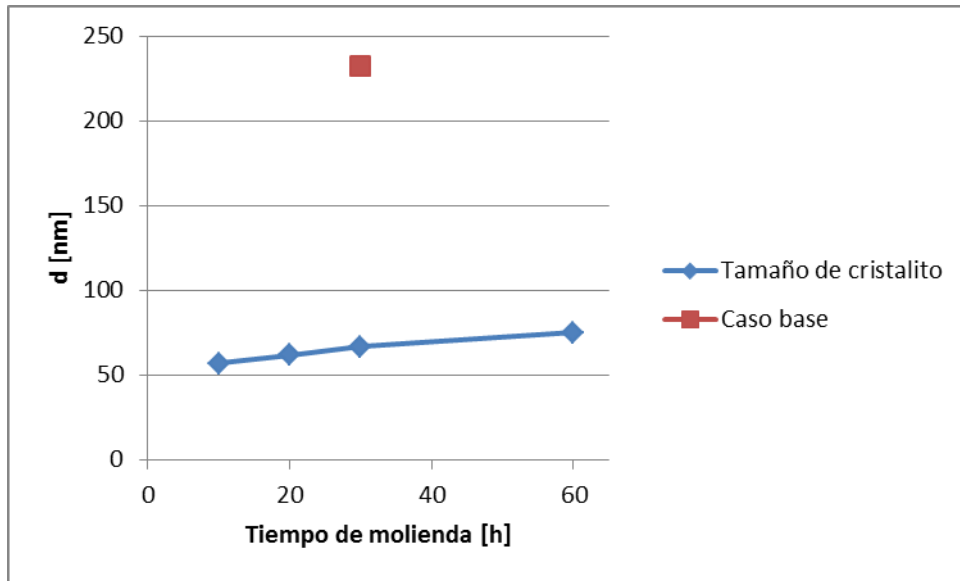


Ilustración 38: Tamaño de cristalito – Tolueno, tras extrusión.

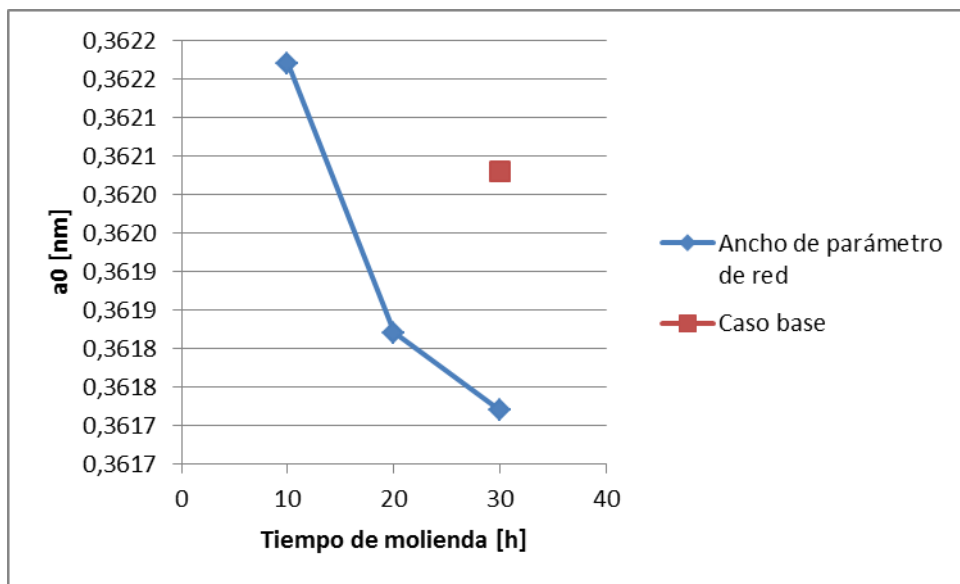


Ilustración 39: Parámetro de red - Carbono/Metanol, tras extrusión.

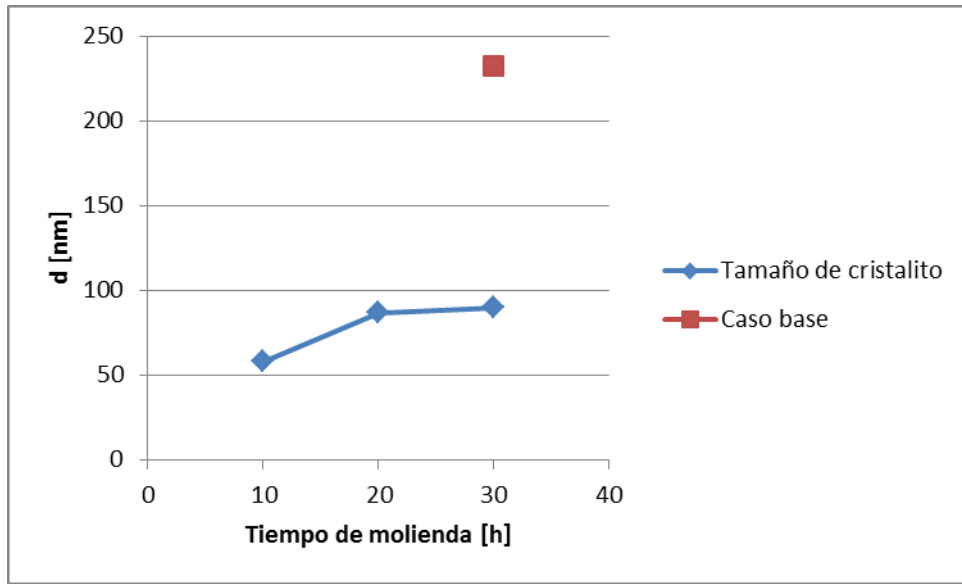


Ilustración 40: Tamaño de cristalito - Carbono/Metanol, tras extrusión.

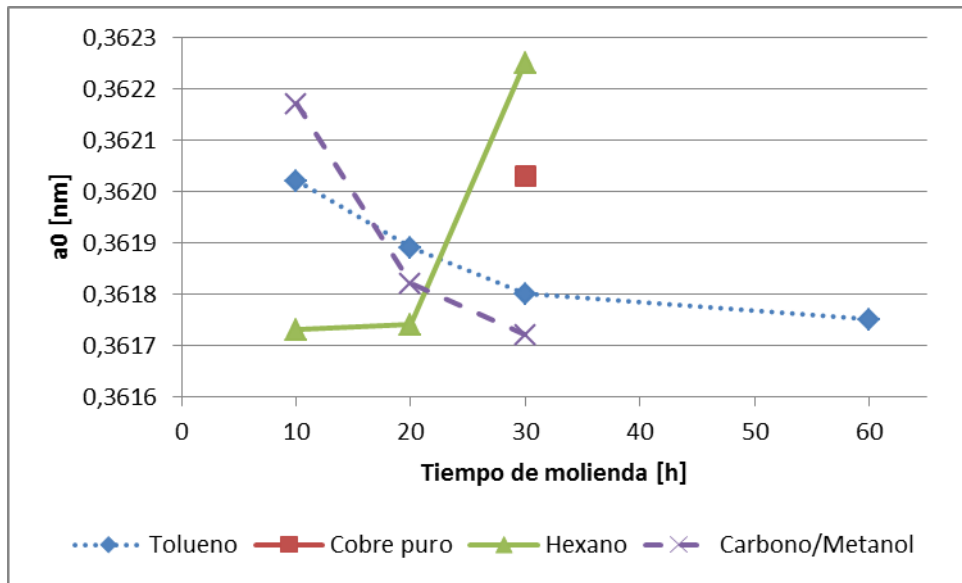


Ilustración 41: Parámetros de red para distintos medios de molienda, tras extrusión.

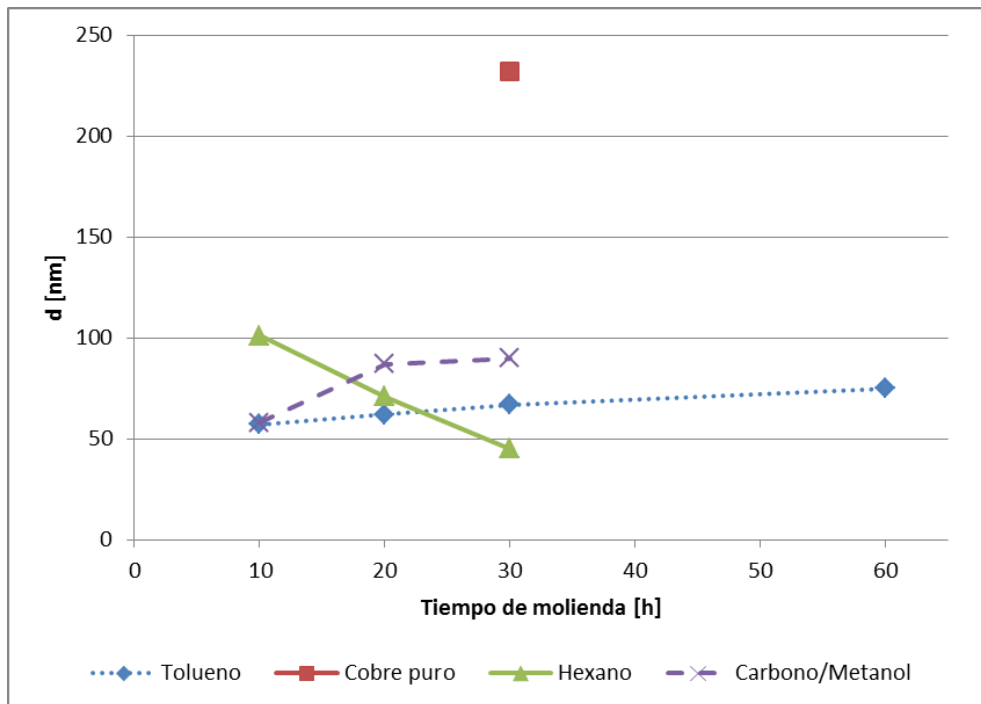


Ilustración 42: Tamaño de cristalito para distintos medios de molienda, tras extrusión.

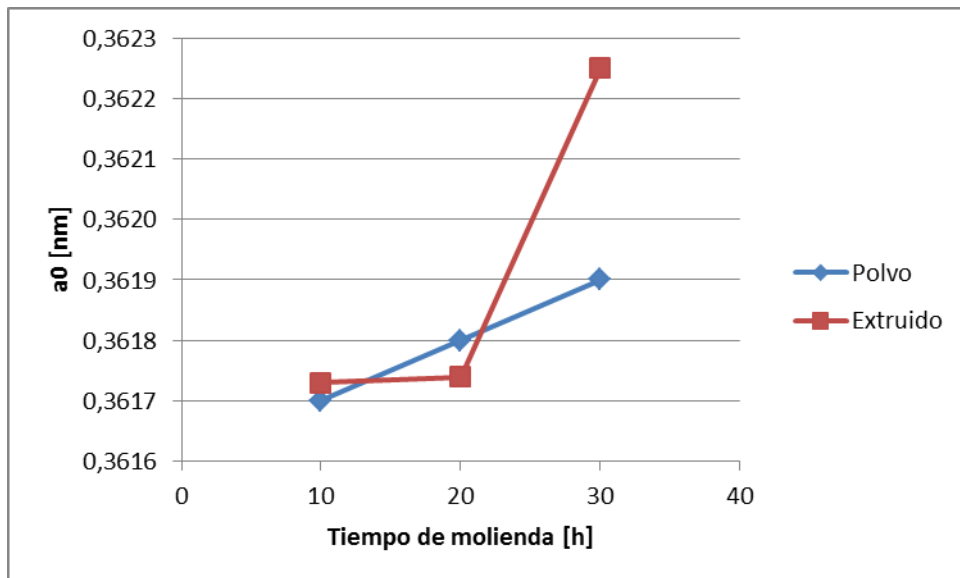


Ilustración 43: Parámetro de red - Hexano - Comparativa entre polvo y muestra extruida

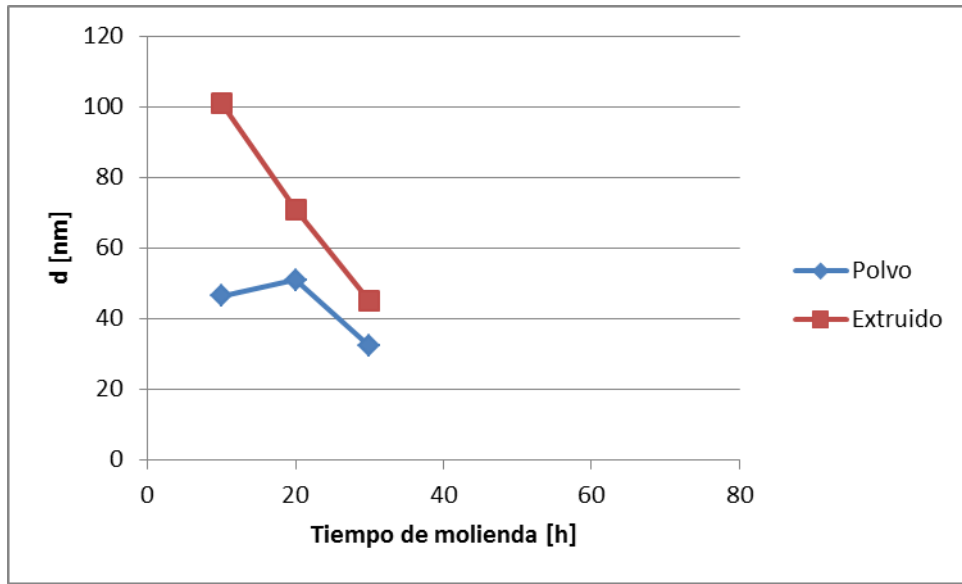


Ilustración 44: Tamaño de cristalito - Hexano - Comparativa entre polvo y muestra extruida

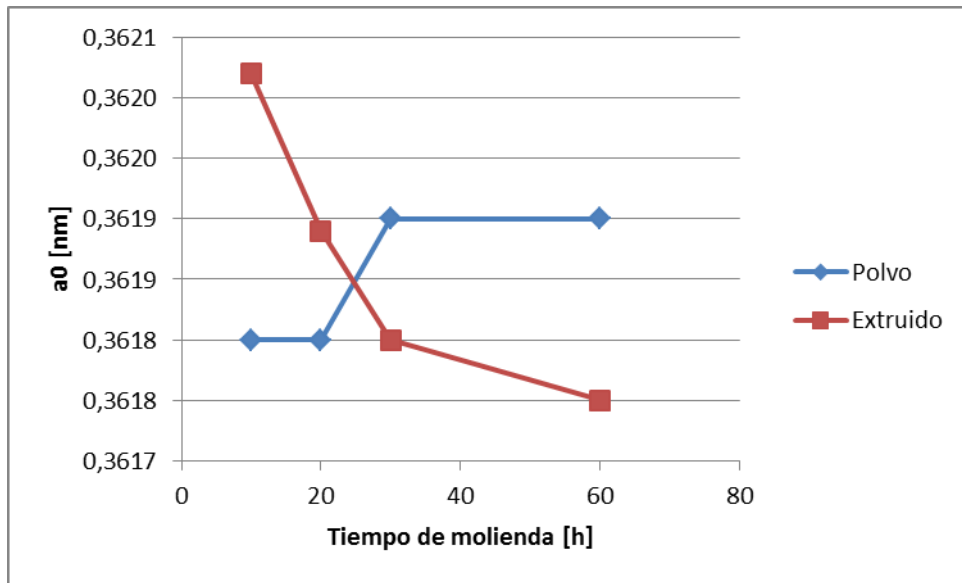


Ilustración 45: Parámetro de red - Tolueno - Comparativa entre polvo y muestra extruida

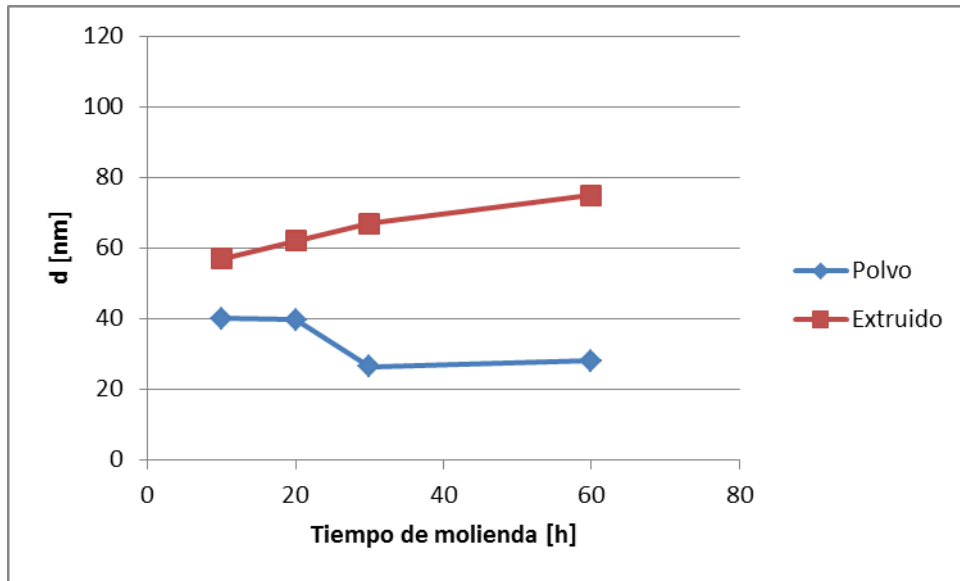


Ilustración 46: Tamaño de cristalito - Tolueno - Comparativa entre polvo y muestra extruida

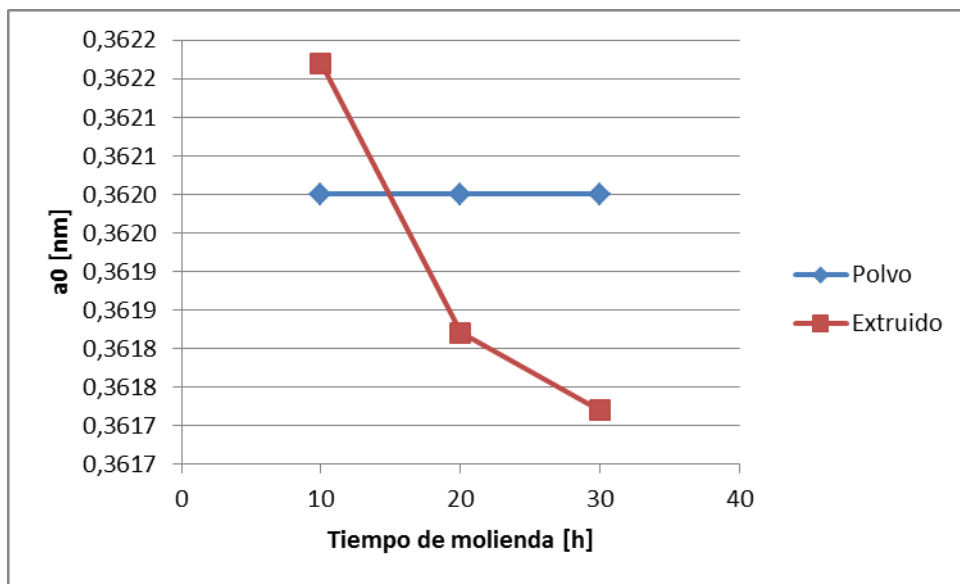


Ilustración 47: Parámetro de red - Carbono/Metanol - Comparativa entre polvo y muestra extruida

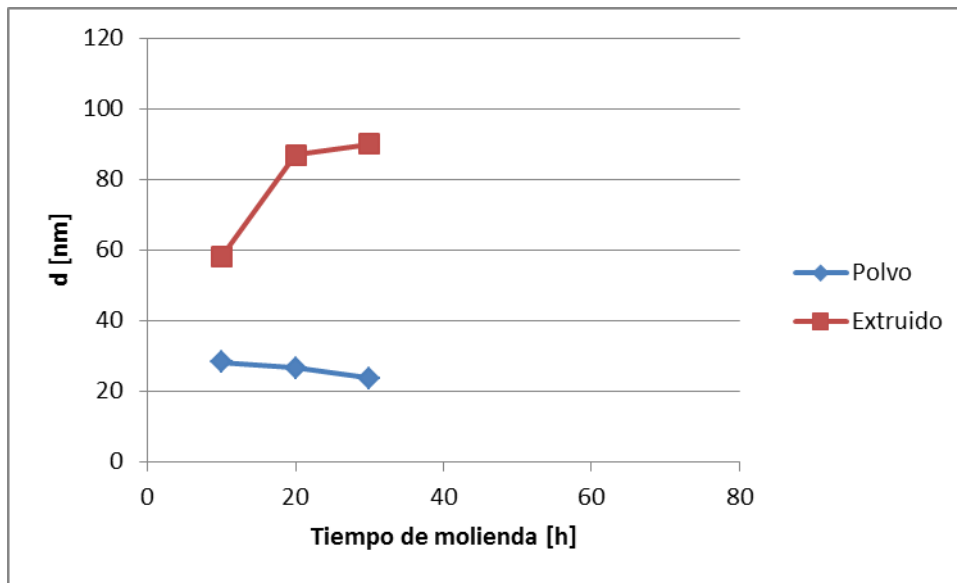


Ilustración 48: Tamaño de cristalito - Carbono/Metanol - Comparativa entre polvo y muestra extruida

Debe mencionarse al comenzar que los datos obtenidos para las muestras cuya molienda se realizó en tolueno corresponden al primer set de muestras obtenidas en tolueno.

Al ser la extrusión un proceso térmico, se espera que el tamaño de cristalito aumente para una aleación cualquiera durante una extrusión en caliente debido al crecimiento de grano por aumento de temperatura. Para poder mantener el tamaño de grano fino es necesario que exista un agente que retenga la microestructura generada en la molienda, que para este estudio serían partículas de carburo de titanio formados durante la extrusión. Observando el caso base correspondiente a cobre puro, se aprecia un aumento considerable en el tamaño de cristalito (24 [nm] – 232 [nm]), puesto que no existió formación de partículas que retuviesen el tamaño de cristalito obtenido tras la molienda al no haber titanio ni otros elementos incorporados. Al realizar la comparativa entre los medios de molienda, se aprecia que la muestra extruida correspondiente a la molienda realizada en hexano logra retener de mejor manera el tamaño de grano obtenido durante la molienda (Ilustración 44), observándose también que la diferencia entre el tamaño de cristalito obtenida tras la molienda y tras la

extrusión disminuye con el tiempo de molienda, lo que significaría que existe mayor formación de partículas retenedoras de microestructura para mayores tiempos de molienda, que estaría directamente vinculado con la inserción de átomos de carbono en la matriz para tiempos de molienda mayores.

Al observar los otros medios de molienda (Ilustraciones 46 y 48), se observa que las muestras obtenidas en medios de molienda de tolueno retienen de mejor manera el tamaño de cristalito que las muestras obtenidas en carbono activado y metanol, al observarse un mayor tamaño de cristalito en estas últimas para todos los tipos de molienda obtenidos. Es importante notar que ninguno de estos dos medios de molienda se comporta de manera similar al hexano, puesto que para ambos la diferencia entre el tamaño de cristalito obtenida tras la molienda y tras la extrusión aumenta con el tiempo, lo que significaría que la formación de partículas retenedoras no es suficiente como para mantener el tamaño de cristalito obtenido tras la molienda.

Al observar el parámetro de red de las muestras extruidas, se observa que, tanto para los medios de molienda tolueno como carbono activado y metanol (Ilustraciones 37 y 39), el parámetro de red disminuye con el tiempo de molienda, al contrario de lo apreciable en el medio de molienda hexano (Ilustración 35). Dado que un mayor parámetro de red muestra una mayor alteración de las celdas cristalinas provocado posiblemente por carburos de titanio formados in situ, puede afirmarse que el medio de molienda hexano genera una mayor cantidad de elementos que alteran la red cristalina que los otros dos medios mencionados, así como la molienda en tolueno genera mayores inclusiones de elementos en la celda cristalina que la molienda en carbono activado y metanol.

4.3. Ensayo de compresión

Posterior a la extrusión y preparación de las muestras, se realizaron ensayos de compresión para verificar las propiedades mecánicas de los polvos extruidos. Las curvas resultantes de esfuerzo-deformación se entregan en las ilustraciones, así como las curvas de esfuerzo de fluencia y módulos de elasticidad.

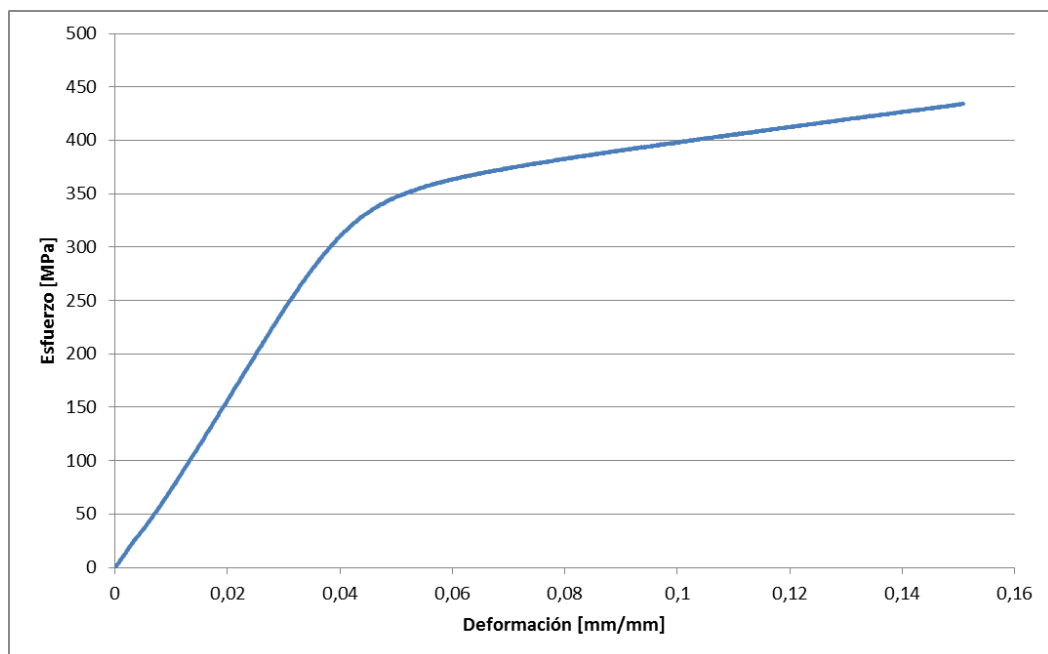


Ilustración 49: Ensayo de compresión Cu puro – 30H.

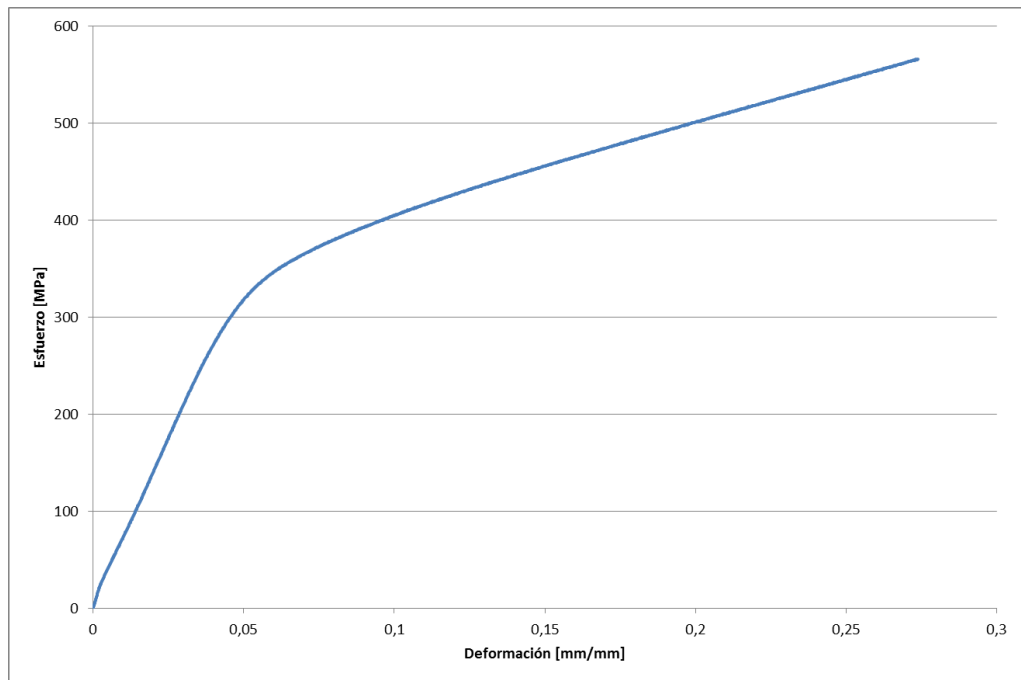


Ilustración 50: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Hexano – 10H.

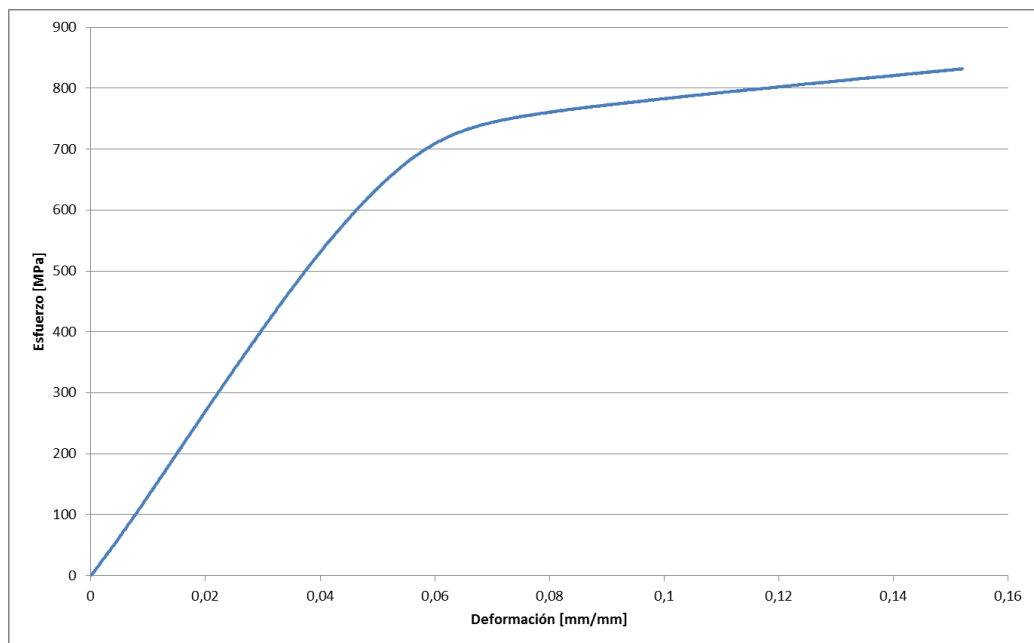


Ilustración 51: Ensayo de compresión – Cu5-Ti- Hexano – 20H.

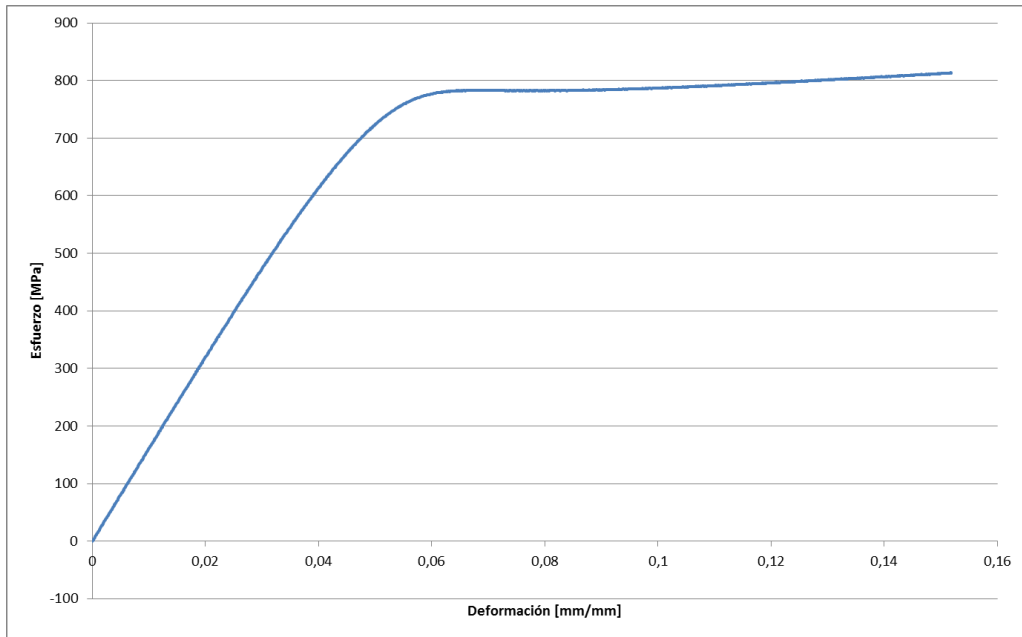


Ilustración 52: Ensayo de compresión – Cu5-Ti- Hexano – 30H.

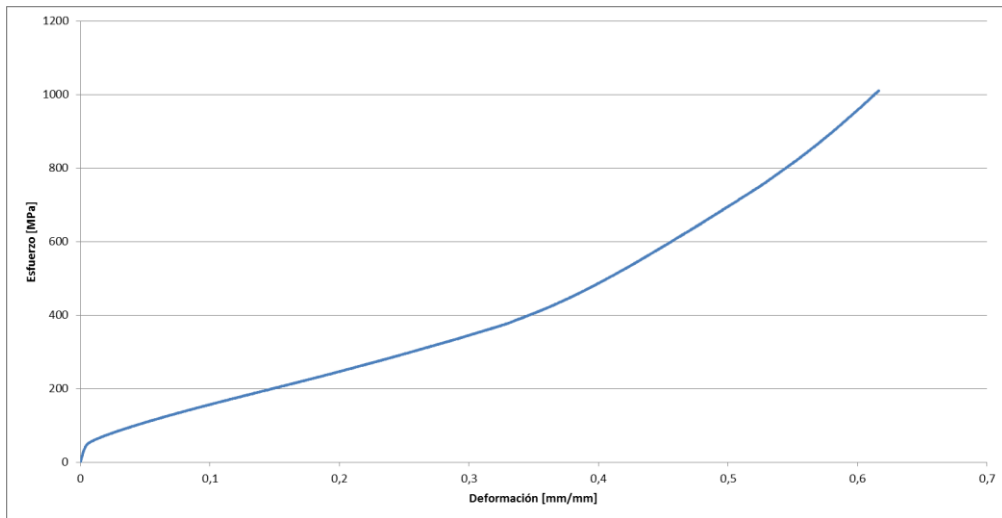


Ilustración 53: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Tolueno – 10H.

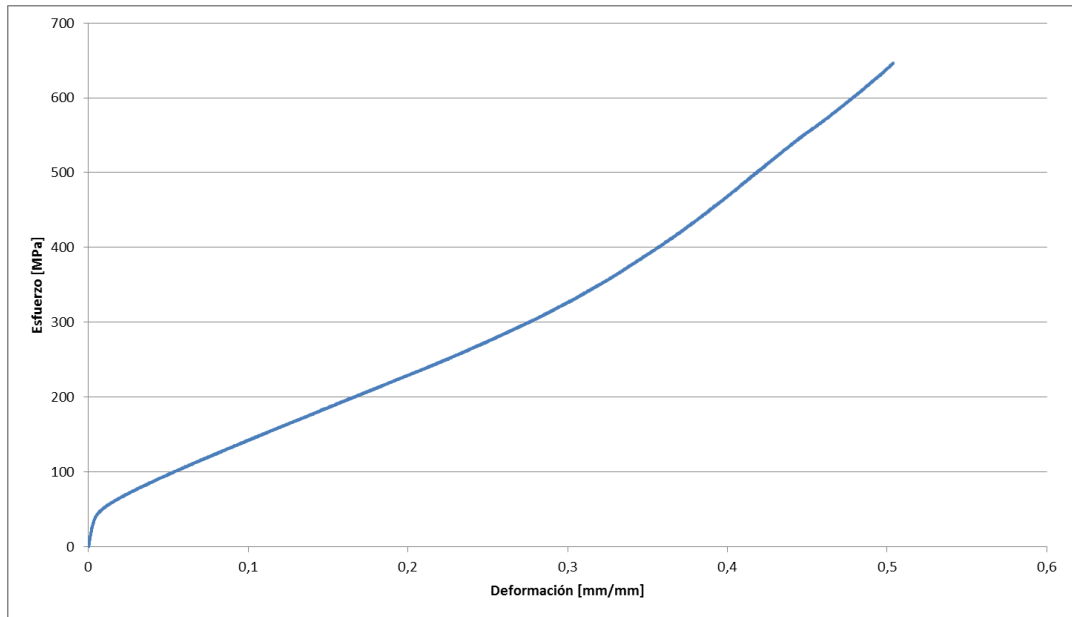


Ilustración 54: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Tolueno – 20H.

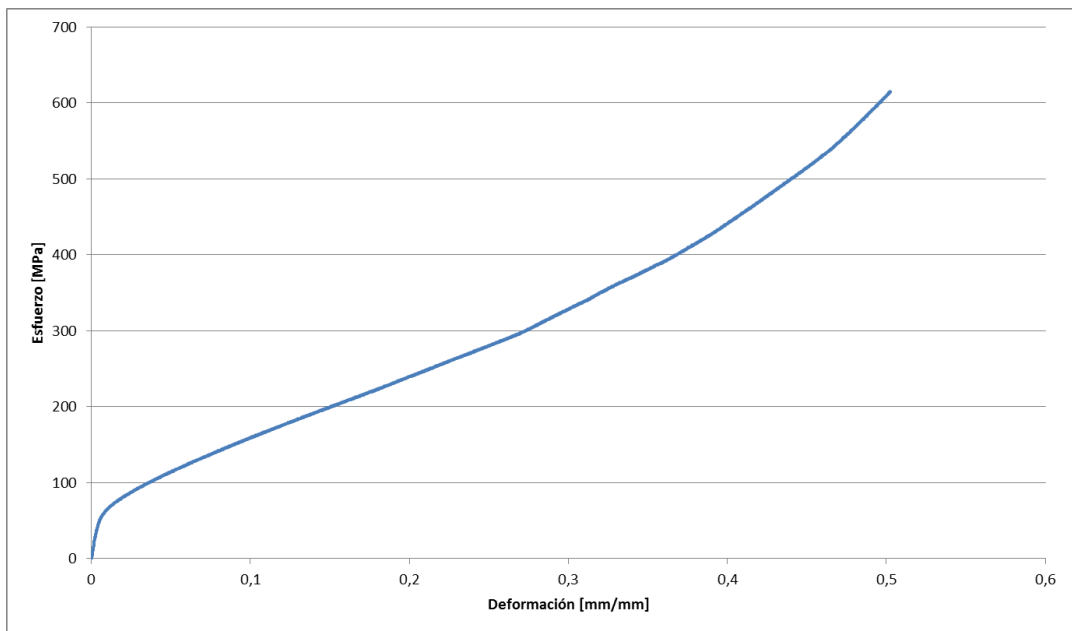


Ilustración 55: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Tolueno - 30H.

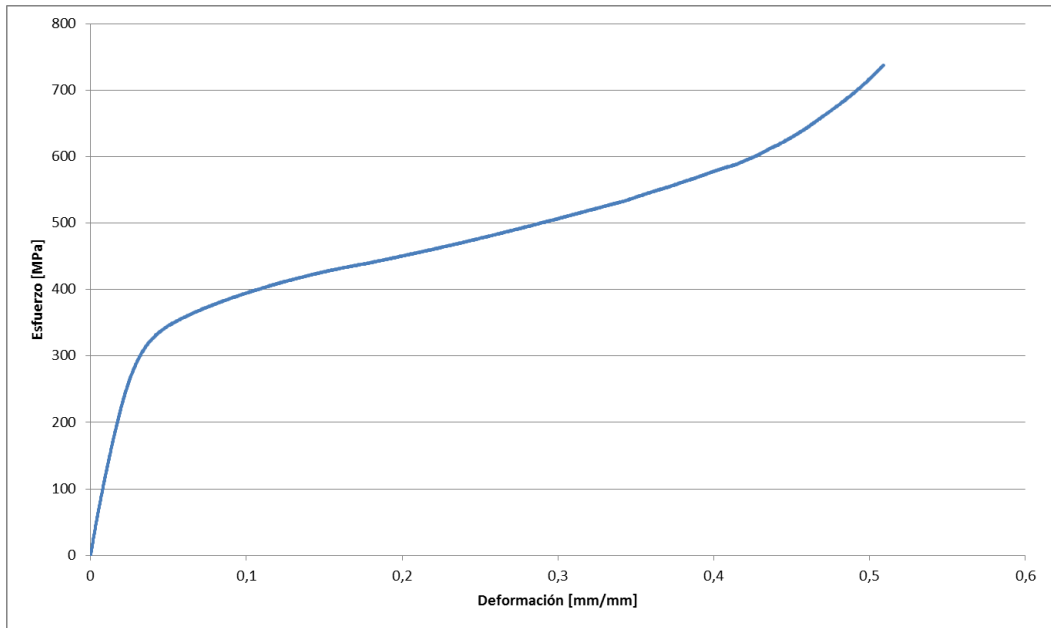


Ilustración 56: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Tolueno – 60H.

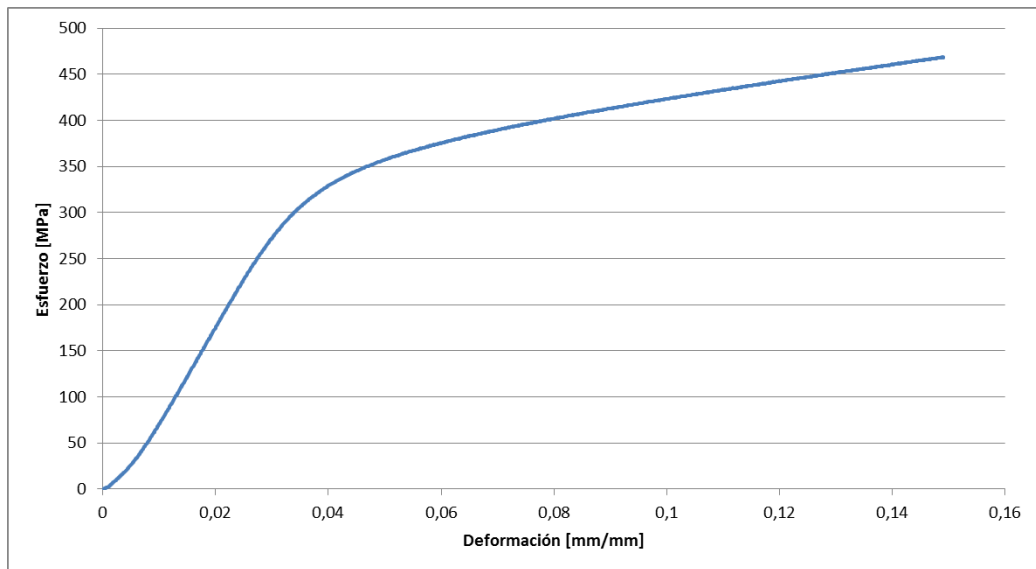


Ilustración 57: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Carbono/Metanol – 10H.

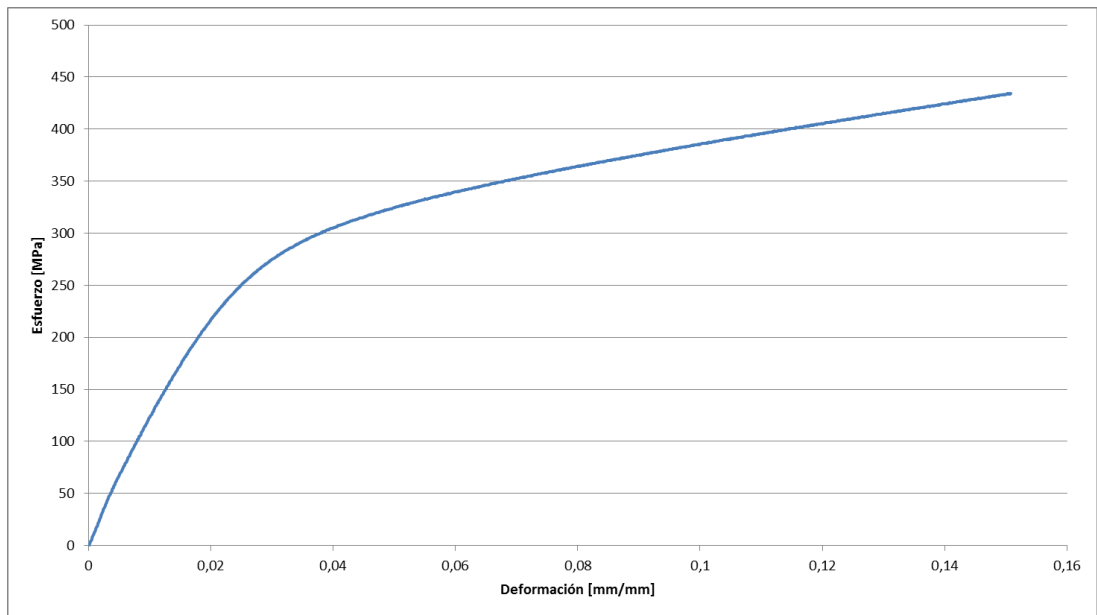


Ilustración 58: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Carbono/Metanol – 20H.

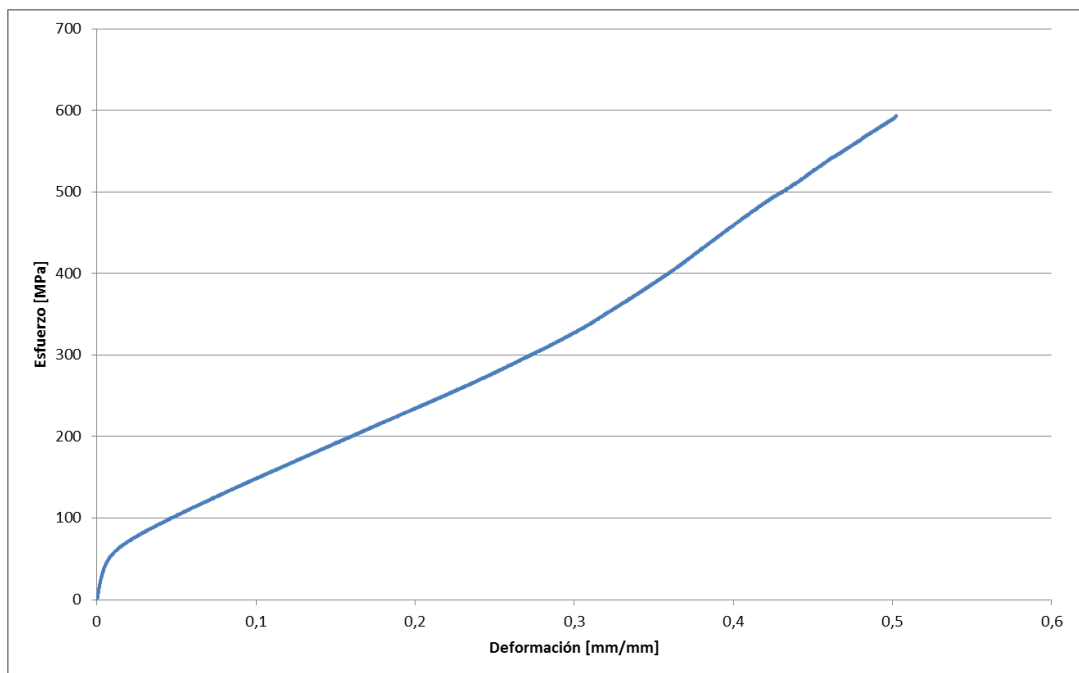


Ilustración 59: Ensayo de compresión – Cu5-Ti – Carbono/Metanol – 30H.

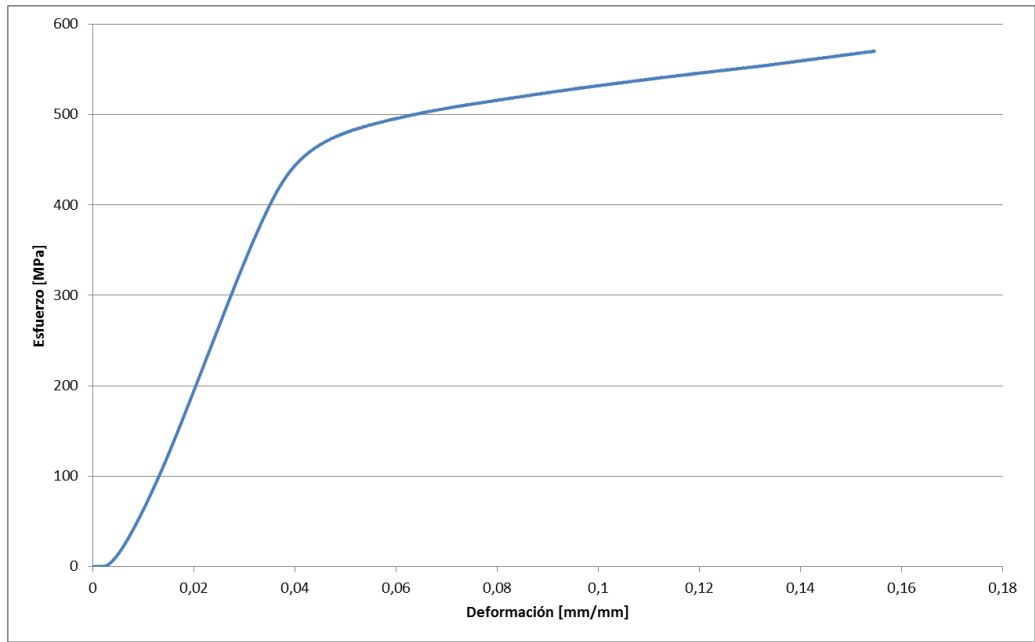


Ilustración 60: Ensayo de compresión - Cu-5Ti – Tolueno (2) – 10H.

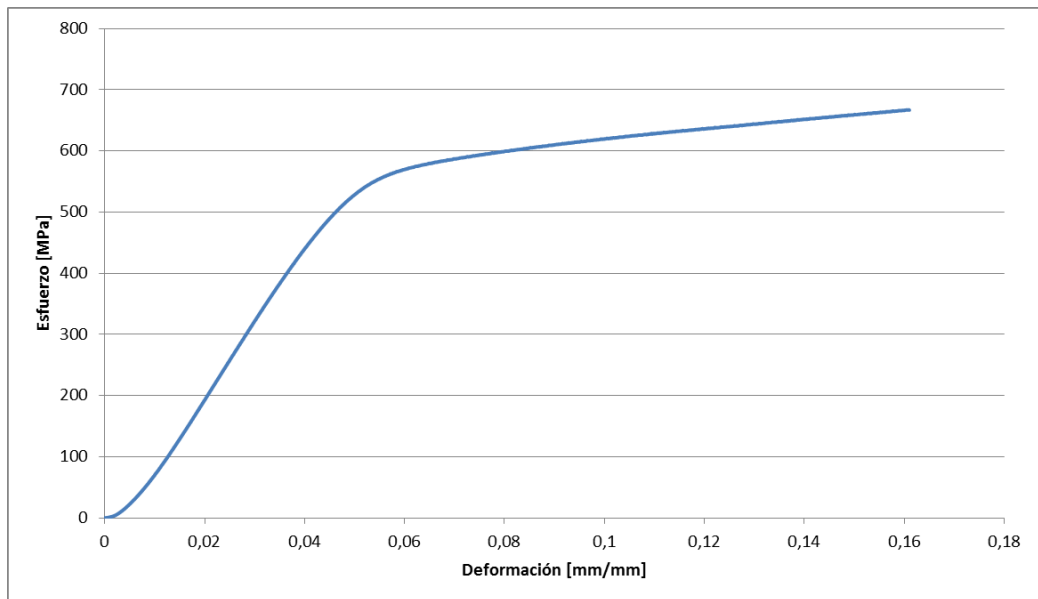


Ilustración 61: Ensayo de compresión - Cu-5Ti – Tolueno (2) – 20H.

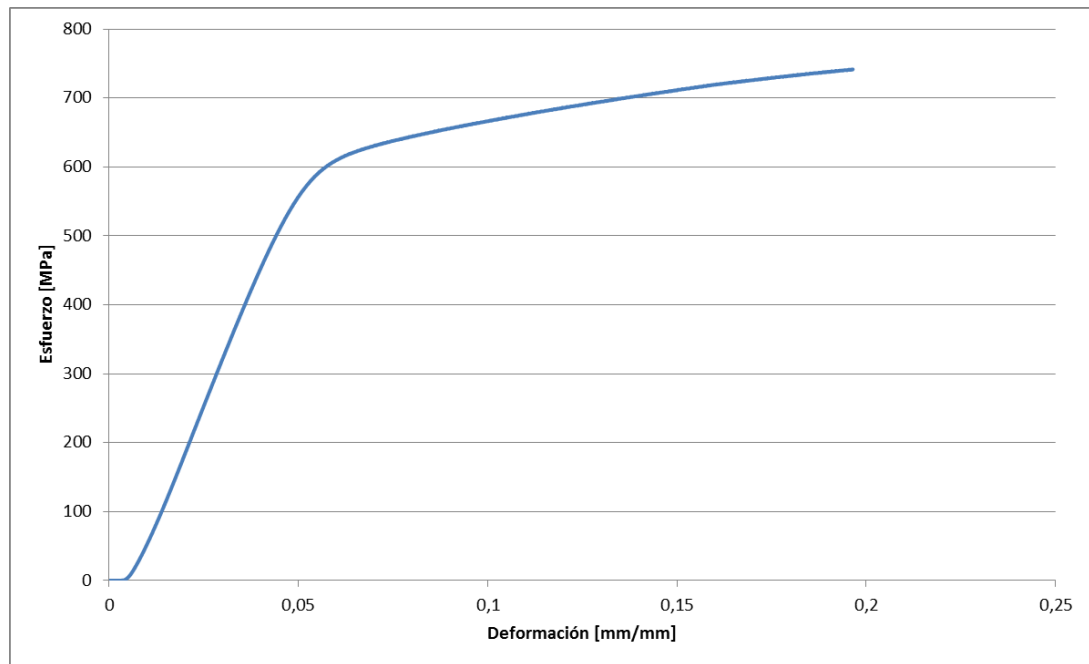


Ilustración 62: Ensayo de compresión - Cu-5Ti – Tolueno (2) – 30H.

En un principio, se observa un fuerte contraste en algunas curvas con respecto a otras. En particular, las ilustraciones 53-56 y 59, correspondientes a las muestras realizadas en medio de molienda tolueno a cualquier tiempo de molienda, y la muestra realizada en medio de molienda carbono activado y metanol a 30 horas de molienda, presentan un comportamiento no acorde a lo esperado. Si se contrasta con las mediciones realizadas para el medio de molienda hexano, se aprecia una importante disminución del límite de fluencia, que es incluso más observable a mayores tiempos de molienda. Algunas posibles explicaciones para este fenómeno son la inclusión de impurezas no controladas que pueden generar fases intermetálicas o zonas de debilitamiento durante la extrusión. Es posible que la morfología de los polvos tenga relación con la fragilidad del material extruido obtenido, pues, como se mencionó previamente, durante la utilización del tolueno como medio de molienda las partículas obtenidas tras ésta fue con forma de hojuelas, lo que dificultó la compactación. Así, la generación de poros en el material final es más posible, ya que los espacios entre partículas son mayores, puesto que las partículas obtenidas son también mayores. Algo

similar ocurre en la ilustración 59, donde se observa un decrecimiento importante en el esfuerzo de fluencia del material al comparar con las ilustraciones 57 y 58. Puede descartarse el efecto del medio de molienda, pues es la única muestra realizada con carbono y metanol que presenta dicho problema. Así, es posible que se presenten poros, microgrietas o impurezas por otras razones antes mencionadas y que sean éstos los factores que contribuyan a un comportamiento inesperado del material en cuestión.

Debido a la discordancia entre los resultados obtenidos para el medio de molienda tolueno y otros trabajos similares, se realizó un segundo set de muestras con los mismos parámetros de molienda, con el fin de descartar algún error aleatorio durante la molienda en medio de molienda tolueno. Los resultados se muestran en las ilustraciones 60 a 62 y se observa una clara tendencia al alza del esfuerzo de fluencia para el medio de molienda tolueno, comportándose de manera acorde a lo esperado y similar a las muestras obtenidas para las moliendas en hexano.

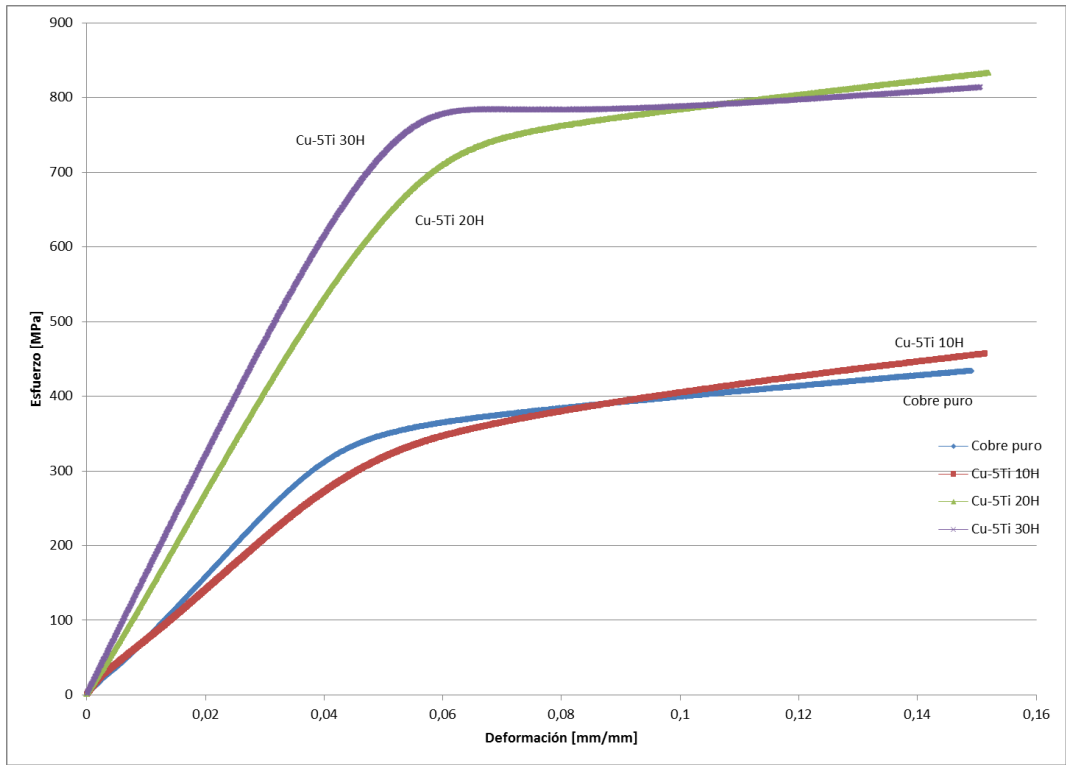


Ilustración 63: Ensayo de compresión de Cu-5Ti para distintas muestras en Hexano.

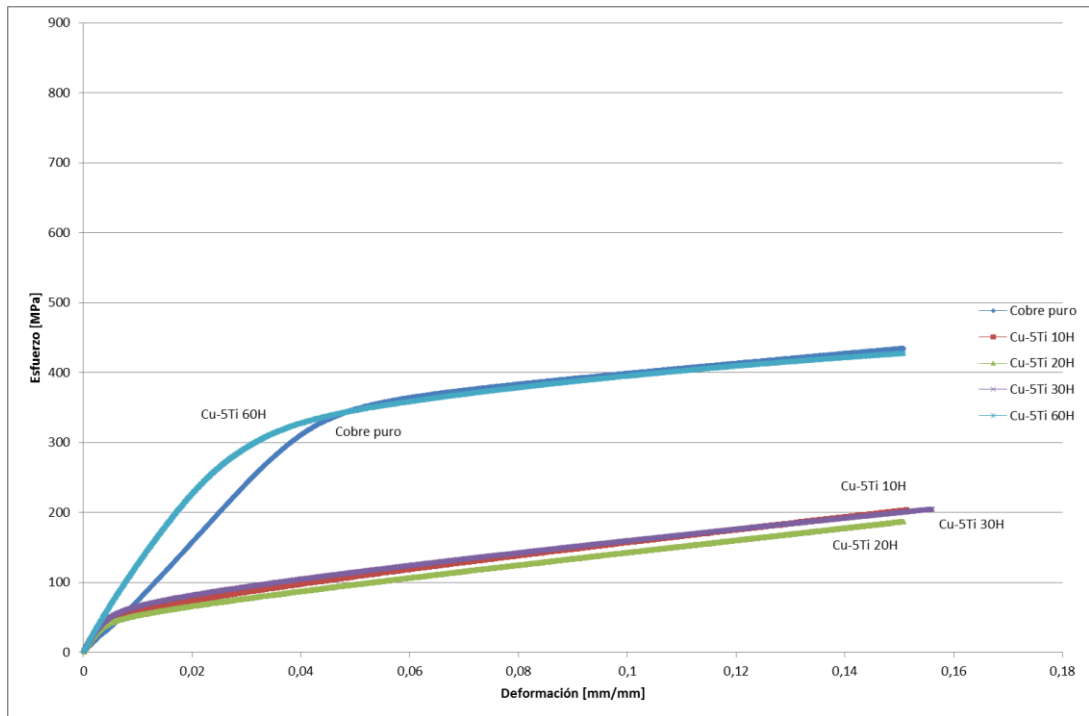


Ilustración 64: Ensayo de compresión de Cu-5Ti para distintas muestras en Tolueno.

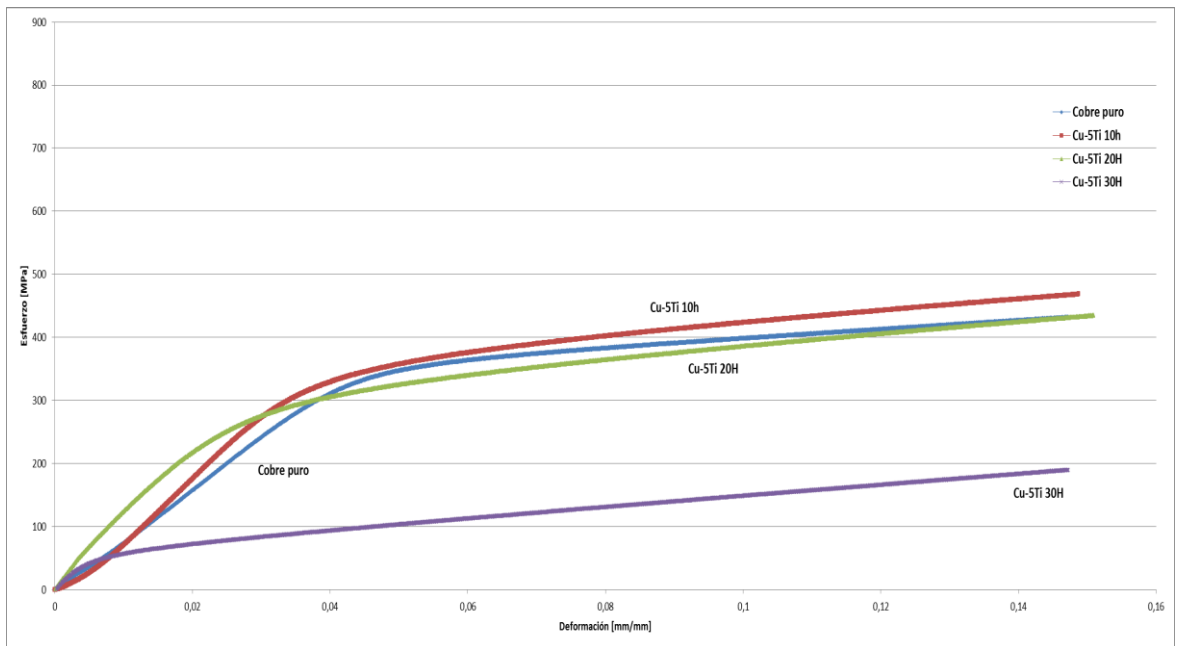


Ilustración 65: Ensayo de compresión de Cu-5Ti para distintas muestras en Carbono/Metanol.

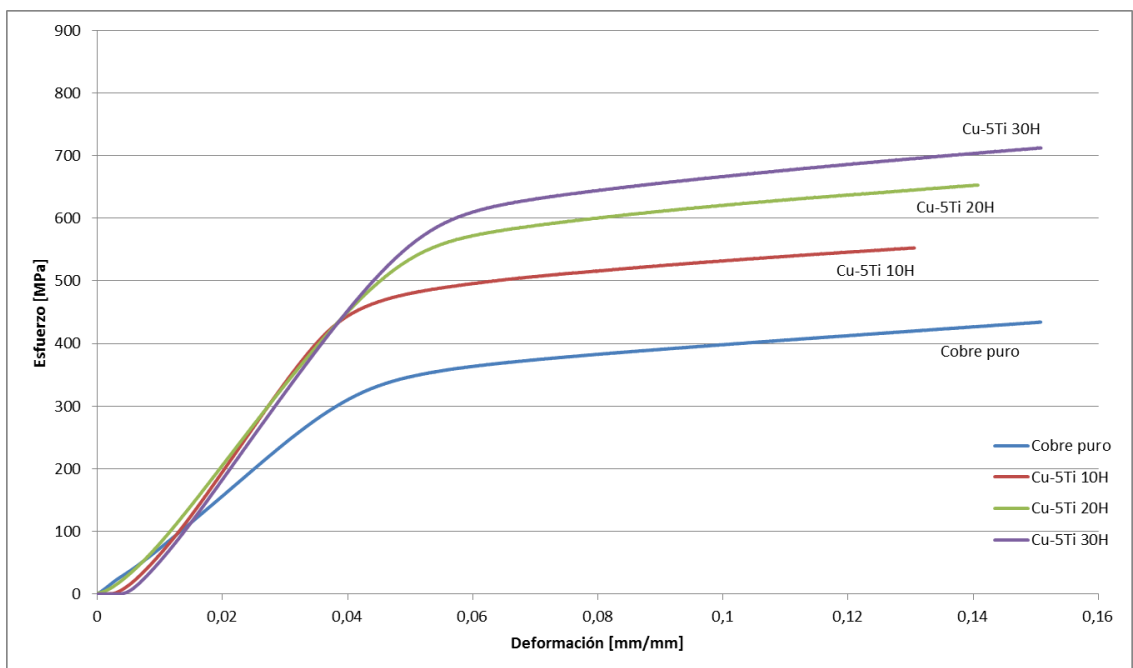


Ilustración 66: Segundo ensayo de compresión de Cu-5Ti para distintas muestras en Tolueno.

En las ilustraciones 63 a 66 se observa la progresión de esfuerzo de fluencia para cada medio de molienda. Es fácilmente observable el importante aumento en las propiedades mecánicas del compuesto Cu-5Ti para tiempos de molienda mayores a 10 horas en medio de molienda hexano (Ilustración 63). Para 10 horas, en cambio, las diferencias con el caso base son muy bajas. Una explicación para este fenómeno está en que la formación de carburos no es instantánea, y que existe una cantidad de carburo crítica que permita un endurecimiento efectivo. Así, a 10 horas de molienda existe una cantidad de carburos formados que no permiten endurecimiento efectivo, por lo que las propiedades mecánicas de la matriz de cobre no se ven afectadas mayormente. Tras moler 20 horas la formación de carburos debiese ser mayor, lo que se ve reflejado en un aumento considerable del esfuerzo de fluencia y módulo de elasticidad. Las propiedades mecánicas observadas son concordantes con la literatura, que muestra una alta tasa de precipitación de carburos luego de la extrusión para moliendas reactivas realizadas con agente de control de molienda líquido hexano (Rodrigo A. Espinoza, 2007).

En la ilustración 64 se observan los casos más problemáticos, ya que para medios de molienda de 10, 20 y 30 horas el esfuerzo de fluencia es considerablemente menor al esfuerzo de fluencia del caso base (Cobre puro, 30 horas de molienda). Factores que pueden explicar este comportamiento son el aumento en la porosidad provocado por inclusiones no controladas u oxidación de polvos elementales, baja inclusión de carbono, que provocaría no formación de carburos y, por tanto, falta del refuerzo que provoca la agregación de carburos duros a la matriz. Es posible también que existan defectos como microgrietas provocadas por la temperatura de extrusión y la morfología de los polvos.

En la ilustración 65 se observa que, a excepción de la muestra molida a 30 horas, no existe una mayor variación en el esfuerzo de fluencia de las muestras con el tiempo de molienda. Es importante notar que, dado que el medio de molienda contiene alcohol, aquí sí es posible encontrar átomos de oxígeno que forman óxidos in situ durante la molienda, ya que, a pesar de moler en una atmósfera controlada (Nitrógeno gaseoso), la descomposición del alcohol agregaría átomos de oxígeno, además de átomos de carbono extra. Una de las posibilidades es que la inclusión de átomos de carbono, tanto del alcohol como del carbono activado granular, no sea tan efectiva en comparación con la inclusión de átomos de oxígeno, lo que provocaría que, a bajos tiempos de molienda, no se presentara efecto alguno, mientras que a mayores tiempos de molienda, los óxidos formados y los granos de carbono no combinados formarían zonas de debilitamiento, así como nucleación de poros y de microgrietas que afectarían el comportamiento mecánico del material. Por otra parte, y como ha sido reportado en otros trabajos (R. Espinoza, 2008), la obtención de dispersoides en la matriz permite retener el tamaño de grano, por lo que una mayor cantidad de éstos permitiría obtener mejores propiedades mecánicas a través de un tamaño de grano más fino.

Para la ilustración 66, correspondiente al segundo set de muestras para medio de molienda tolueno, se observa el aumento de esfuerzo de fluencia para todo tiempo de molienda. Las variaciones de esta propiedad mecánica son apreciables desde la extrusión para 10 horas de molienda, lo que podría indicar que existiría una inserción considerable de átomos de carbono en la matriz de cobre inclusive para tiempos de molienda bajos.

Tabla 7: Valores de esfuerzo a la fluencia para todas las muestras.

Material	Medio de molienda	Tiempo de molienda [h]	Esfuerzo de fluencia [Mpa]
Cobre puro	Caso base	30	330
Cu-5Ti	Hexano	10	323
Cu-5Ti	Hexano	20	695
Cu-5Ti	Hexano	30	757
Cu-5Ti	Tolueno	10	41
Cu-5Ti	Tolueno	20	47
Cu-5Ti	Tolueno	30	54
Cu-5Ti	Tolueno	60	322
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	10	312
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	20	281
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	30	47
Cu-5Ti	Tolueno	10	457
Cu-5Ti	Tolueno	20	543
Cu-5Ti	Tolueno	30	603

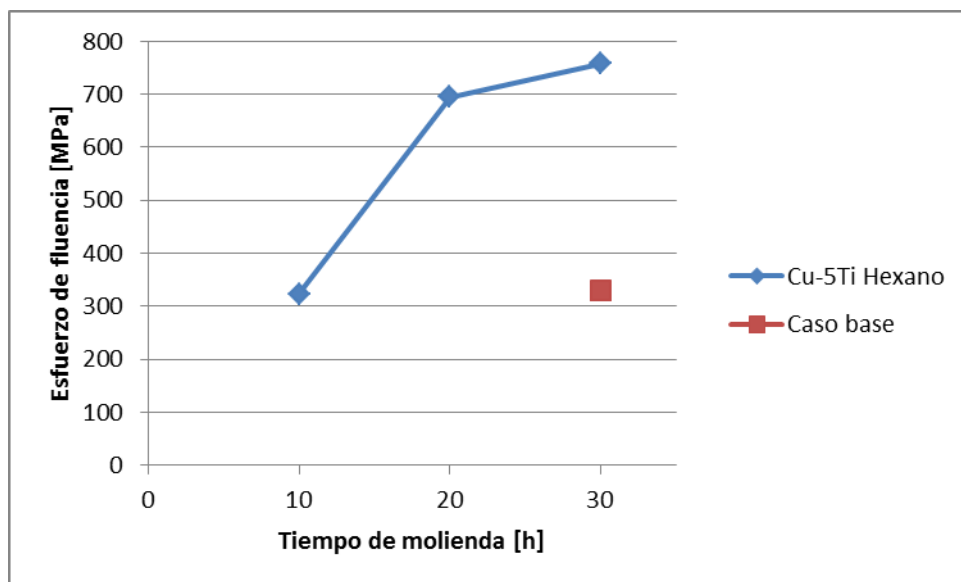


Ilustración 67: Esfuerzo de fluencia - Cu-5Ti - Hexano.

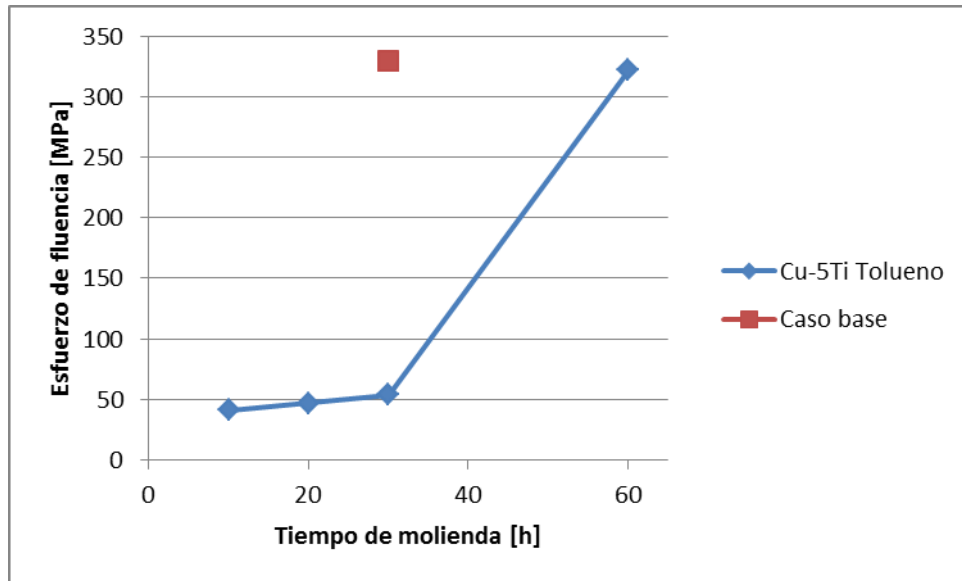


Ilustración 68: Esfuerzo de fluencia - Cu-5Ti - Tolueno.

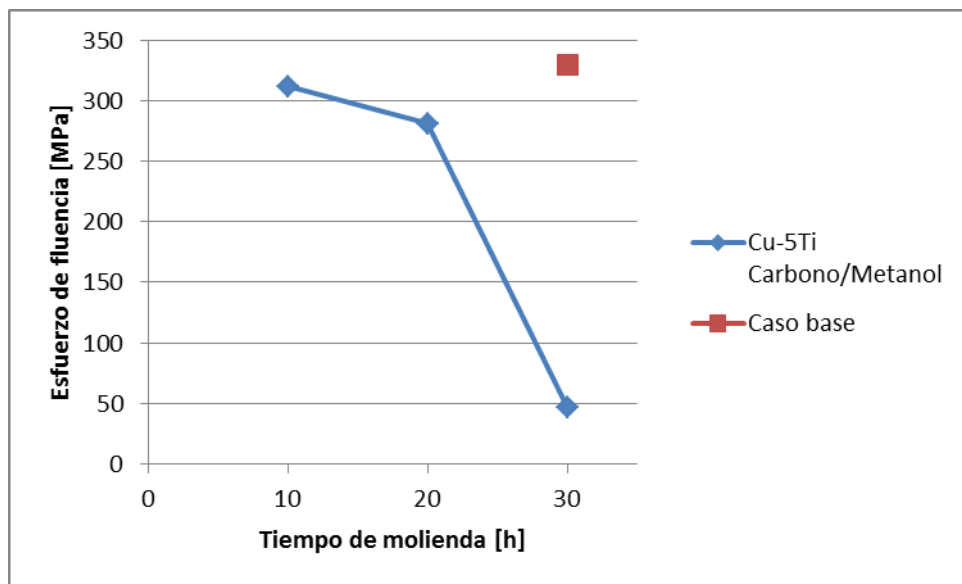


Ilustración 69: Esfuerzo de fluencia - Cu-5Ti – Carbono/Metanol.

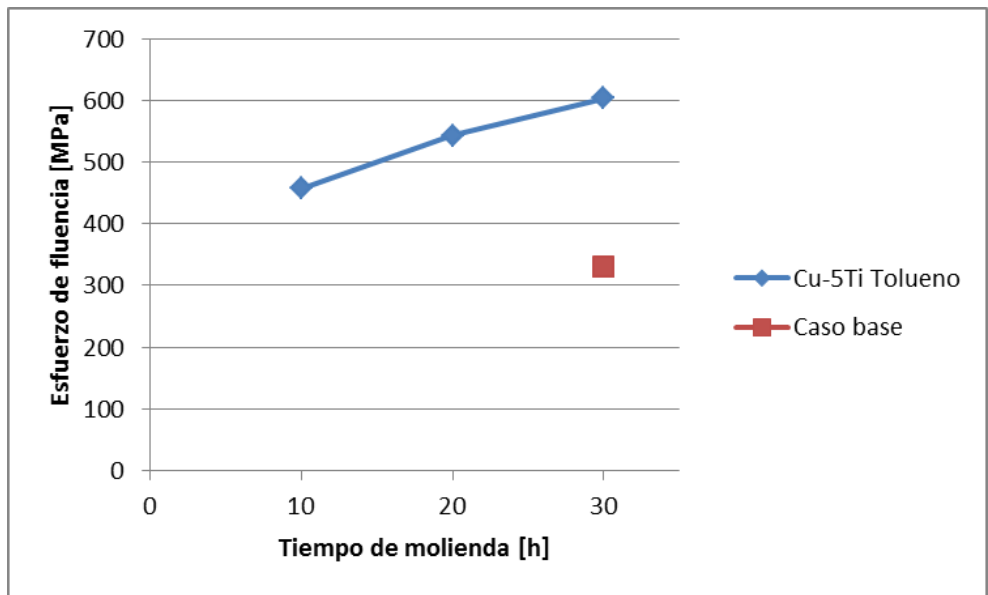


Ilustración 70: Esfuerzo de fluencia - Cu-5Ti – Tolueno (2)

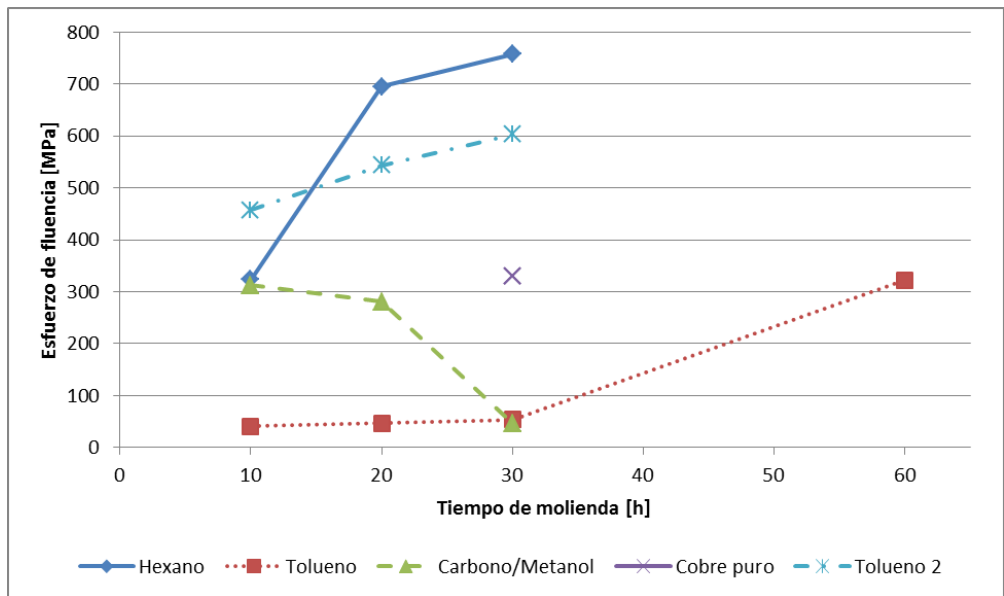


Ilustración 71: Esfuerzos de fluencia para Cu-5Ti en distintos medios de molienda.

En la tabla 7 se observan los datos obtenidos para esfuerzo de fluencia para todas las muestras. Las ilustraciones 67-71 grafican los datos de las tablas anteriores.

Al comparar las ilustraciones 67 y 70, se observa un crecimiento más pronunciado para el medio de molienda hexano en comparación con el segundo set de muestras en medio de molienda tolueno, así como un mayor esfuerzo de fluencia para la muestra de 10 horas molida en tolueno al compararla con la muestra de 10 horas molida en hexano (457 [MPa] – 323 [MPa]). El primer fenómeno explicado parecería indicar que el pico de inserción de carbono desde el hexano a la matriz de cobre estaría cerca de las 30 horas, mientras que el pico de inserción de carbono desde el tolueno a la matriz de cobre se encontraría para tiempos mayores, ya que no se muestra una inflexión en la curva de esfuerzo de fluencia y tiempo. El segundo fenómeno –la diferencia entre los esfuerzos de fluencia para 10 horas de molienda- parecería indicar que, para bajos tiempos, la obtención de átomos de carbono es más eficiente en tolueno que en hexano. Este comportamiento se invierte para tiempos cercanos a las 15 horas, como se aprecia en la ilustración 71.

La diferencia entre el primer y segundo set de muestras realizadas en tolueno puede explicarse por la diferencia de morfologías de polvos, dado que durante la compresión y extrusión se generarían microgrietas que debilitarían el material extruido.

4.4. Medición de densidad

Para determinar la porosidad, se mecanizan trozos de muestra y, conociendo su peso y su volumen, se obtiene su densidad, la que se compara luego con la densidad teórica de una mezcla de Cu-5Ti para obtener la densidad relativa. A mayor densidad relativa, esto es, más cerca del 100%, menor porosidad y viceversa. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 8 y se comparan en la ilustración 72.

Tabla 8: Densidad para muestras problemáticas.

Muestra	Medio de molienda	Tiempo de molienda [h]	Densidad [kg/m ³]	Densidad relativa [%]
Cu-5Ti	Hexano	20	8766	98,5
Cu-5Ti	Tolueno	10	8662	97,3
Cu-5Ti	Tolueno	20	8721	98,0
Cu-5Ti	Tolueno	30	8767	98,5
Cu-5Ti	Tolueno	60	8770	98,5
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	30	8680	97,5

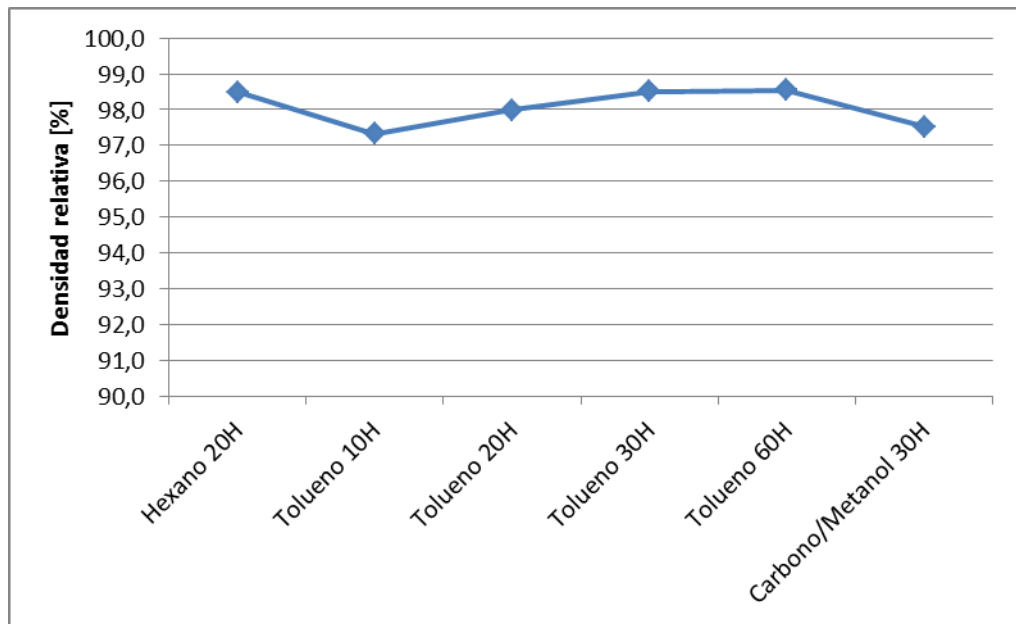


Ilustración 72: Densidad para muestras problemáticas.

Se observa que, para muestras no problemáticas (Cu-5TiC, 20 horas, hexano), no se consigue densificación total. La densidad de esta muestra no es considerablemente mayor a la densidad de muestras problemáticas, siendo la menor densidad obtenida mayor al 97%. Este valor es similar al conseguido por otros equipos de trabajo, que reportan densidades mínimas de 95% para moliendas reactivas en medios de molienda líquidos de tolueno (Palma & Sepúlveda, Creep behavior of two Cu-2 vol% TiC alloys obtained by reaction milling, 2013) Puede observarse también que no existe mayor diferencia entre la densidad obtenida para la muestra Cu-5TiC-Hexano-20H que la densidad medida a la muestra Cu-5TiC-Tolueno-30H. Esto pareciera indicar que no es exclusivamente la cantidad de poros obtenidos en la muestra extruida final la causante de las bajas propiedades mecánicas obtenidas. Es necesario estudiar el tipo de porosidades existentes, pues poros esféricos aislados no tienen el mismo efecto que microgrietas posiblemente interconectadas. Es posible, también, que inclusiones de oxígeno estén alterando las mediciones obtenidas, puesto que no se consideró para este cálculo la existencia de distintos tipos de óxidos o fases intermetálicas que podrían encontrarse en la matriz y que tienen densidades distintas a las del cobre, carburo de titanio,

titanio puro o carbono puro. En particular, y dada la morfología tipo hojuelas de los polvos obtenidos tras la molienda en medio líquido de tolueno, un gran porcentaje de la porosidad encontrada en estas muestras se explicaría por la interconexión de espacios intergranulares de los polvos, que, debido a su forma, dificultaría el proceso de compactación, conservando los poros al eliminar los esfuerzos compactantes y, debido a esto, el proceso no permitiría una total densificación.

4.5. Microscopía óptica

Las siguientes ilustraciones (73-83) muestran las metalografías realizadas a las todas las muestras Cu-5TiC para los distintos medios de molienda y tiempos de molienda. Todas las ilustraciones presentan una escala para poder estimar el tamaño de los elementos encontrados, tales como tamaño de grano, porosidades y grietas.

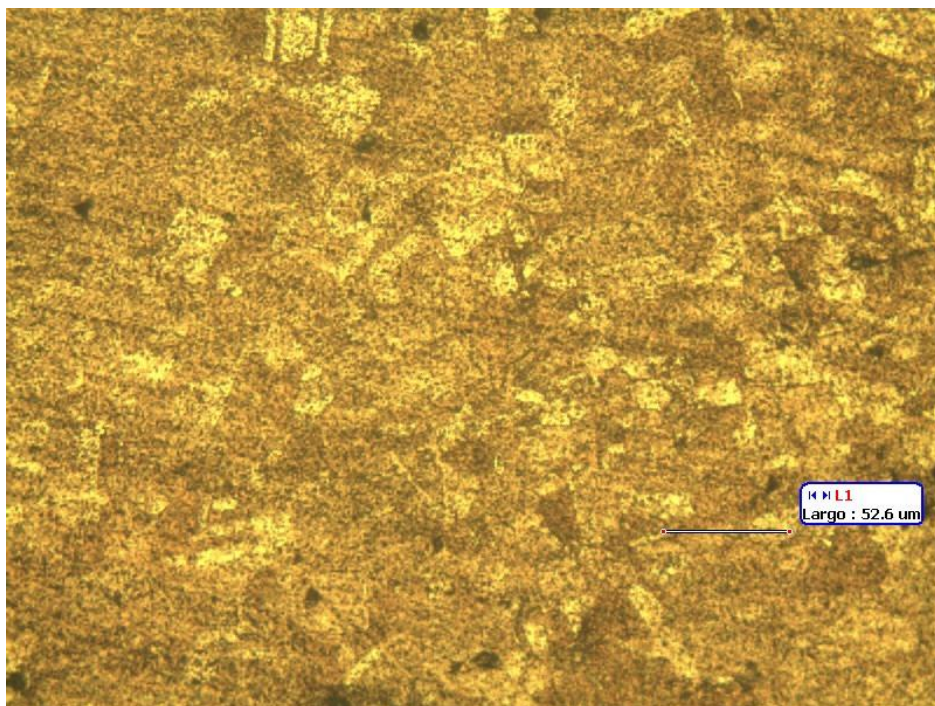


Ilustración 73: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Hexano - 10H - 200X.

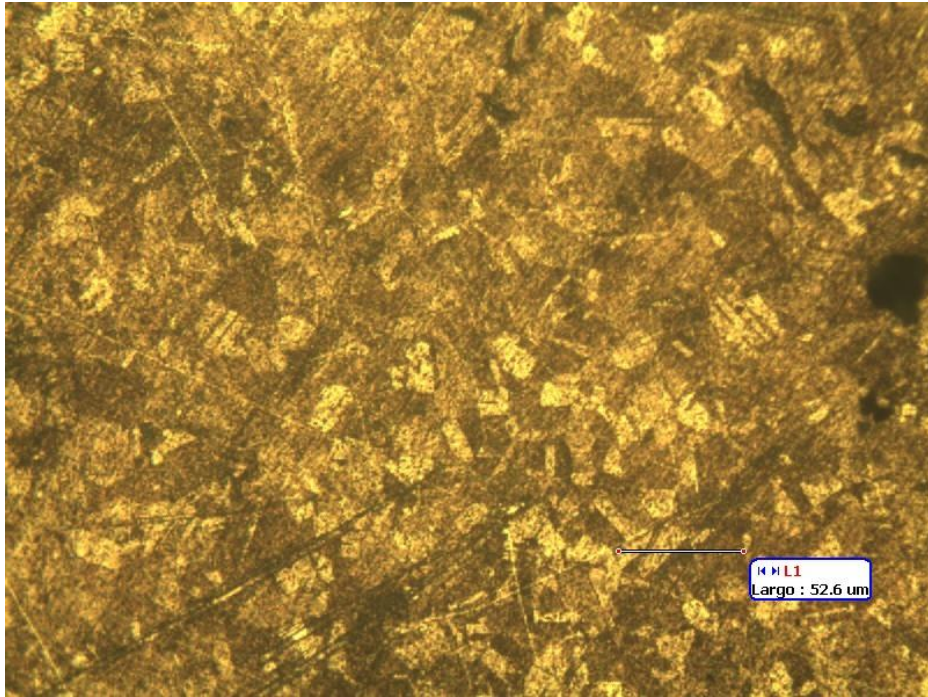


Ilustración 74: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Hexano - 20H - 200X.

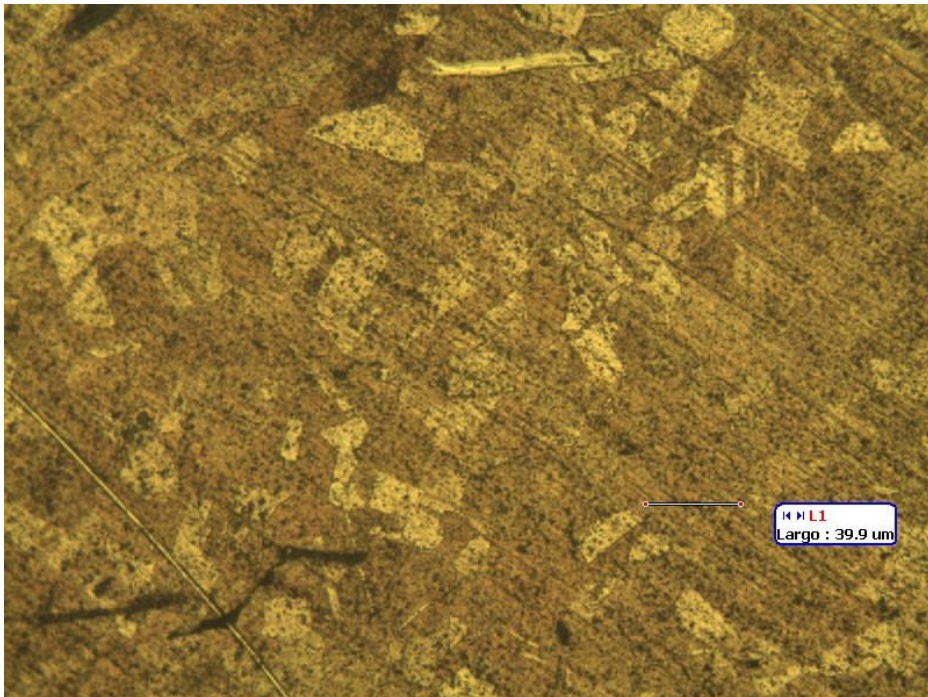


Ilustración 75: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Hexano - 30H - 200X.



Ilustración 76: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Tolueno - 10H - 200X.

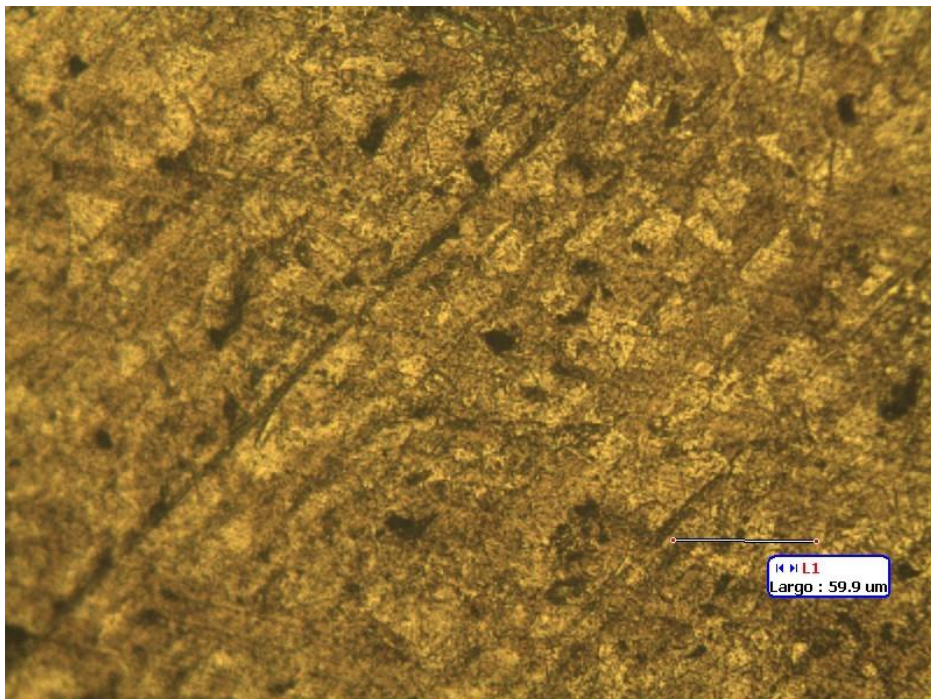


Ilustración 77: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Tolueno - 20H - 200X.

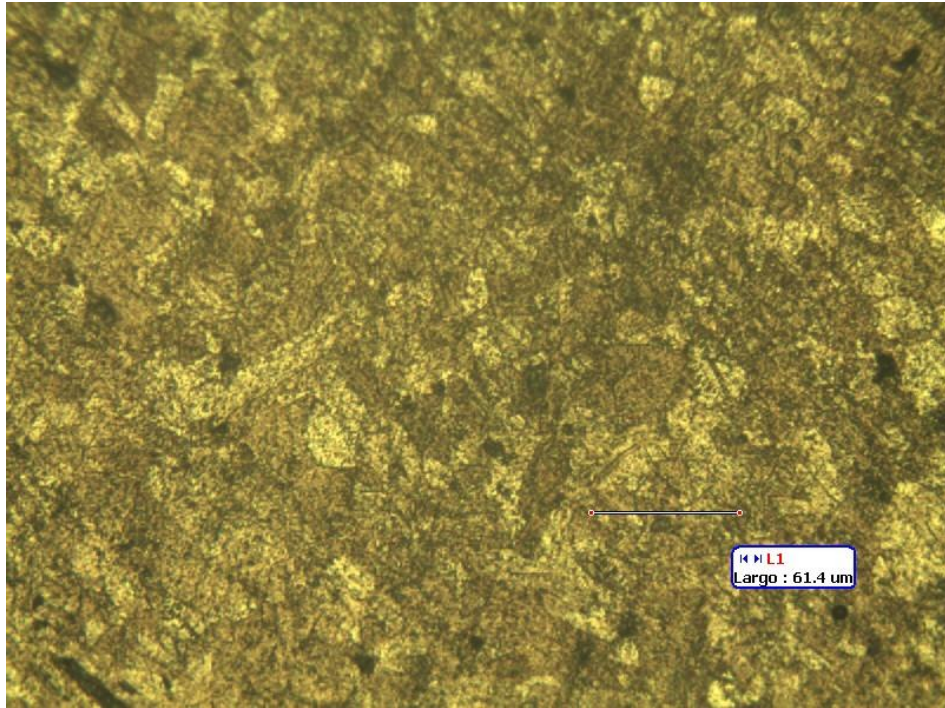


Ilustración 78: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Tolueno - 30H - 200X.

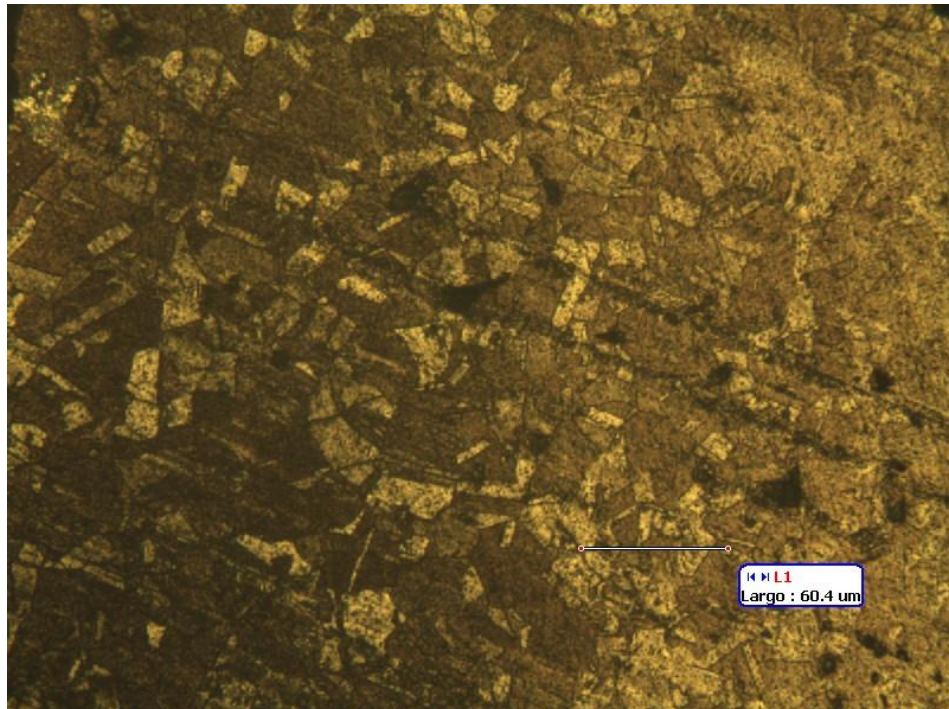


Ilustración 79: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Tolueno - 60H - 200X.



Ilustración 80: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Carbono/Metanol - 10H - 200X.



Ilustración 81: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Carbono/Metanol - 10H - 400X.

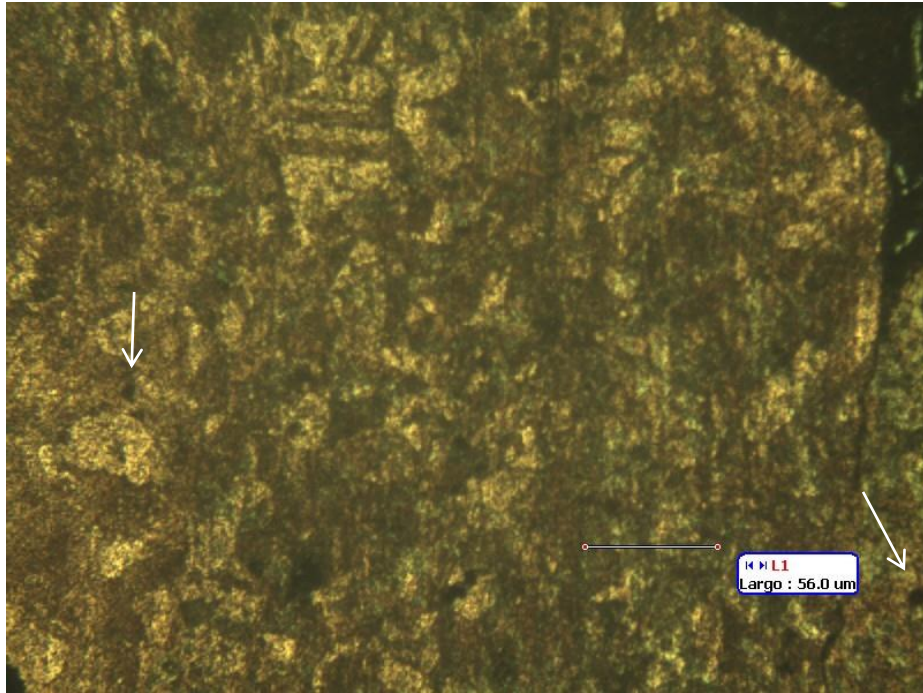


Ilustración 82: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Carbono/Metanol - 20H - 200X.

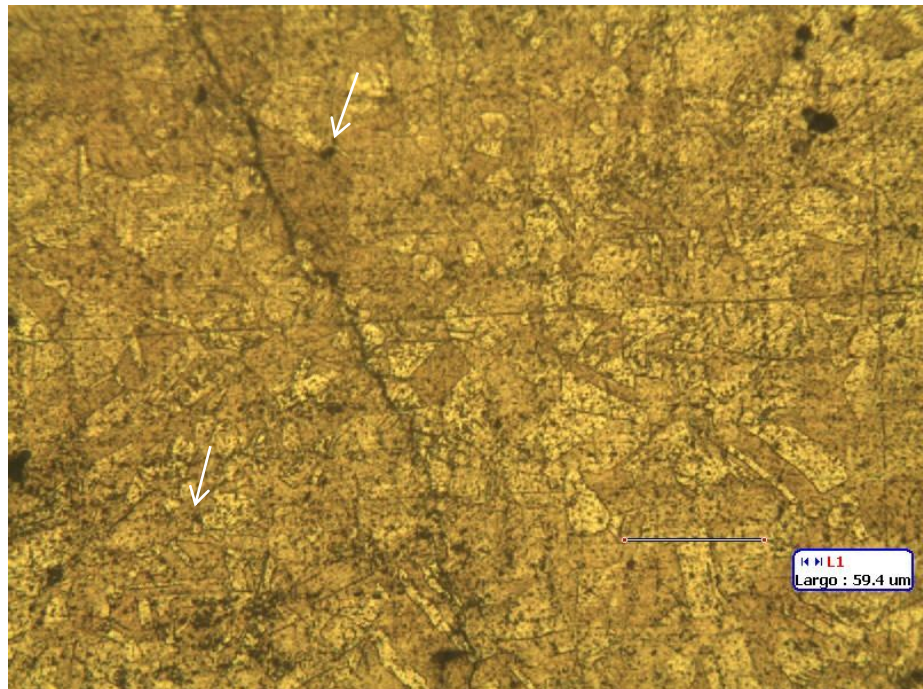


Ilustración 83: Micrografía óptica - Cu-5Ti - Carbono/Metanol - 30H - 200X.

Las metalografías de Cu-5Ti realizadas en medio de molienda hexano presentan una morfología normal, con algunos poros aislados, sin grietas continuas ni microgrietas interconectadas, y un tamaño de grano similar. Las metalografías de tolueno, en cambio, presentan numerosos defectos apreciables fácilmente.

La ilustración 76, correspondiente a la muestra Cu-5TiC bajo una molienda de 10 horas en tolueno presenta un continuo de grietas interconectadas que definitivamente alteran la estructura y propiedades mecánicas del material. Estas grietas interconectadas se asumen como intersticios entre las partículas con forma de hojuela, y que, como se observa en las metalografías para 20, 30 y 60 horas, disminuyen su presencia, por lo que se cree que a mayor tiempo de molienda las hojuelas formadas en la primera etapa de molienda comienzan a fracturarse por el reiterado impacto de las bolas de molino. Las ilustraciones 77, 78 y 79 presentan una gran cantidad de poros que también podrían afectar las propiedades mecánicas, que tendrían relación con lo reportado anteriormente, pues siguen existiendo hojuelas, aunque de menor tamaño, a 20 horas, y para 30 y 60 horas las partículas obtenidas tras la molienda tienen morfología de polvos, pero de una granulometría notoriamente mayor a los polvos obtenidos para la molienda en líquido de molienda hexano. La ilustración 78 muestra una grieta gruesa en la esquina inferior derecha. Esta grieta, debido a sus características, tiene relación con la no densificación de una parte importante de los polvos al momento de extruir, por lo que se estima que no sea un evento aislado. La ilustración 79 muestra una serie de poros interconectados que también afectarían la estructura general de la muestra.

Las ilustraciones 80, 81, 82 y 83, correspondientes a Cu-5TiC en medio de molienda carbono y metanol, presentan una correcta densificación, no observándose defectos importantes, excepto en la ilustración 83, que presenta mayor porosidad -al comparar con el resto de las muestras en este medio- y una grieta delgada que cruza la muestra. La ilustración 82 muestra en la esquina superior derecha una sobrexposición al ataque químico realizado para mostrar los granos, por lo que se aprecia el material parcialmente quemado. En la ilustración 80 se observan concentraciones de carbono intergranulares (indicadas con flechas), esperables dado el poco tiempo de molienda y la mayor dificultad de obtener átomos de carbono de una muestra granular para su inserción en la matriz. En 20 y 30 horas (Ilustraciones 82 y 83) también se observan nucleaciones de carbono intergranular, pero en menor cantidad que en la ilustración 80, lo que muestra que un mayor tiempo de molienda permitiría insertar de mejor manera los átomos de carbono del carbono activado intergranular en la matriz de cobre.

4.6. Medición de dureza

Se realizaron mediciones de dureza Vickers para todas las muestras, así como las desviaciones presentadas durante la medición. En la tabla 9 se entregan los valores de dureza y desviación estándar, y en las ilustraciones 84-88 se observan curvas de dureza para los distintos medios de molienda, así como también una curva comparativa entre los distintos ensayos de dureza.

Tabla 9: Mediciones de dureza Vickers y error asociado a cada muestra.

Material	Medio de molienda	Tiempo de molienda [h]	Dureza [HV]	Desviación
Cu	Caso base	30	157	19
Cu-5Ti	Hexano	10	166	22
Cu-5Ti	Hexano	20	201	60
Cu-5Ti	Hexano	30	282	29
Cu-5Ti	Tolueno	10	169	46
Cu-5Ti	Tolueno	20	177	27
Cu-5Ti	Tolueno	30	206	19
Cu-5Ti	Tolueno	60	179	45
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	10	169	11
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	20	155	27
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	30	190	33
Cu-5Ti	Tolueno	10	210	19
Cu-5Ti	Tolueno	20	201	13
Cu-5Ti	Tolueno	30	221	21

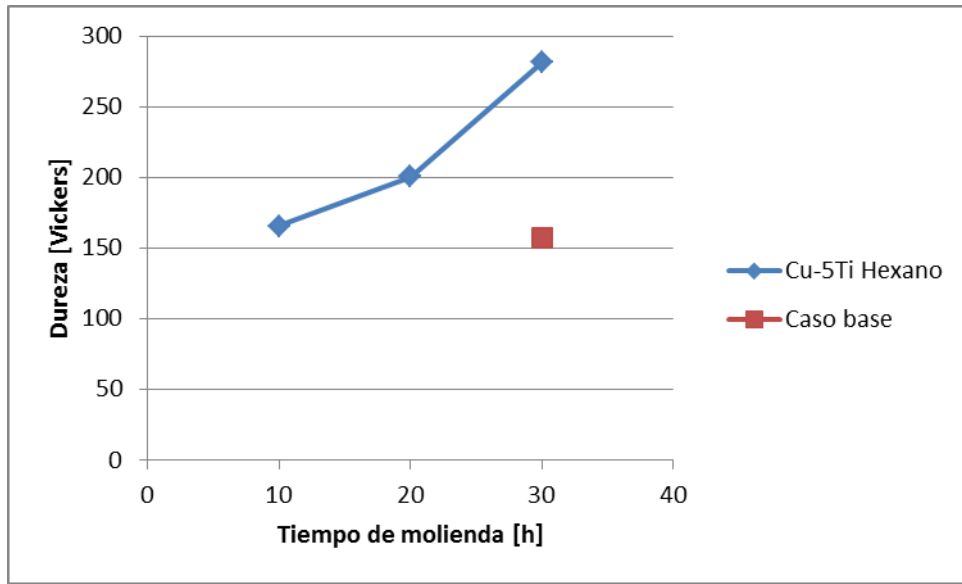


Ilustración 84: Valores de dureza Vickers - Cu-5Ti.

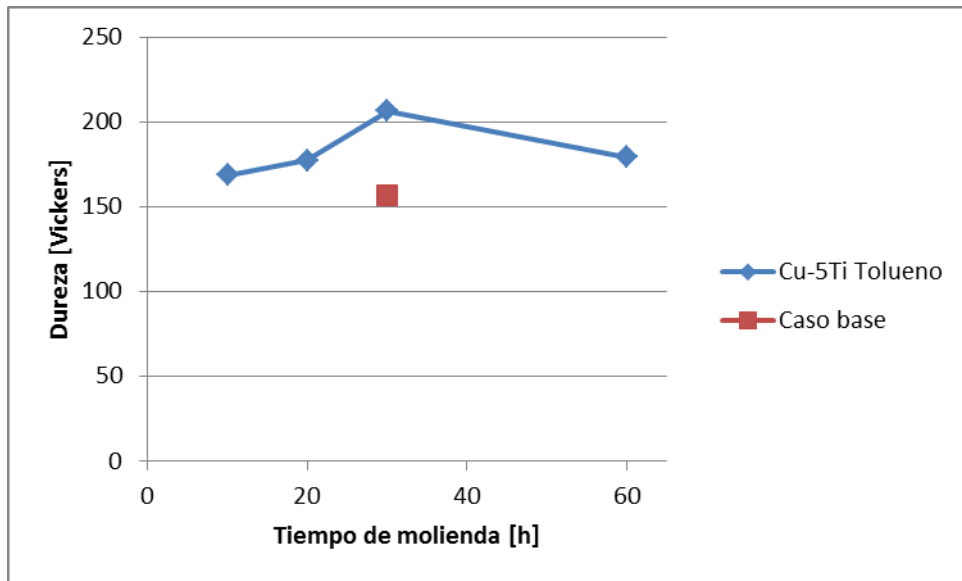


Ilustración 85: Valores de dureza Vickers - Cu-5Ti.

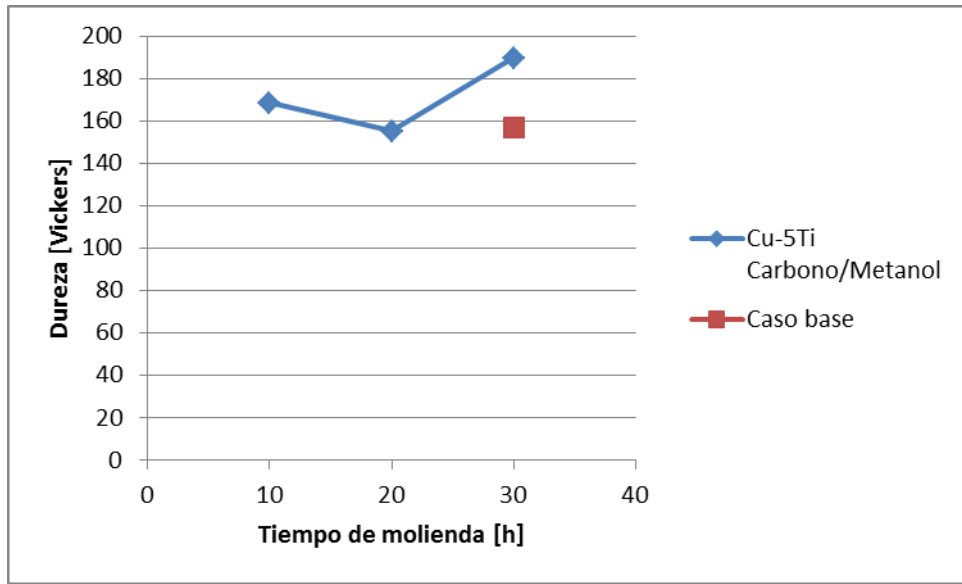


Ilustración 86: Valores de dureza Vickers - Cu-5Ti.

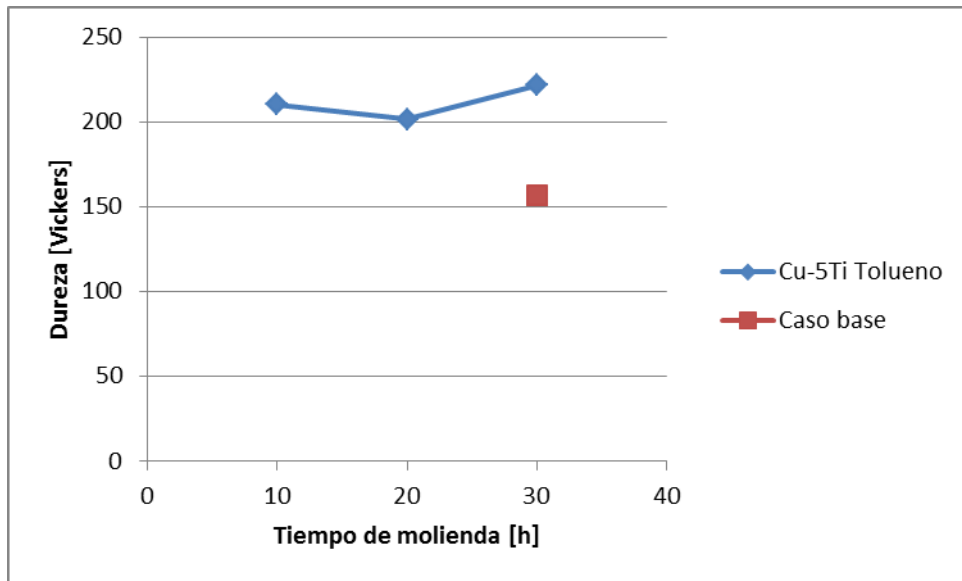


Ilustración 87: Valores de dureza Vickers - Cu-5Ti.

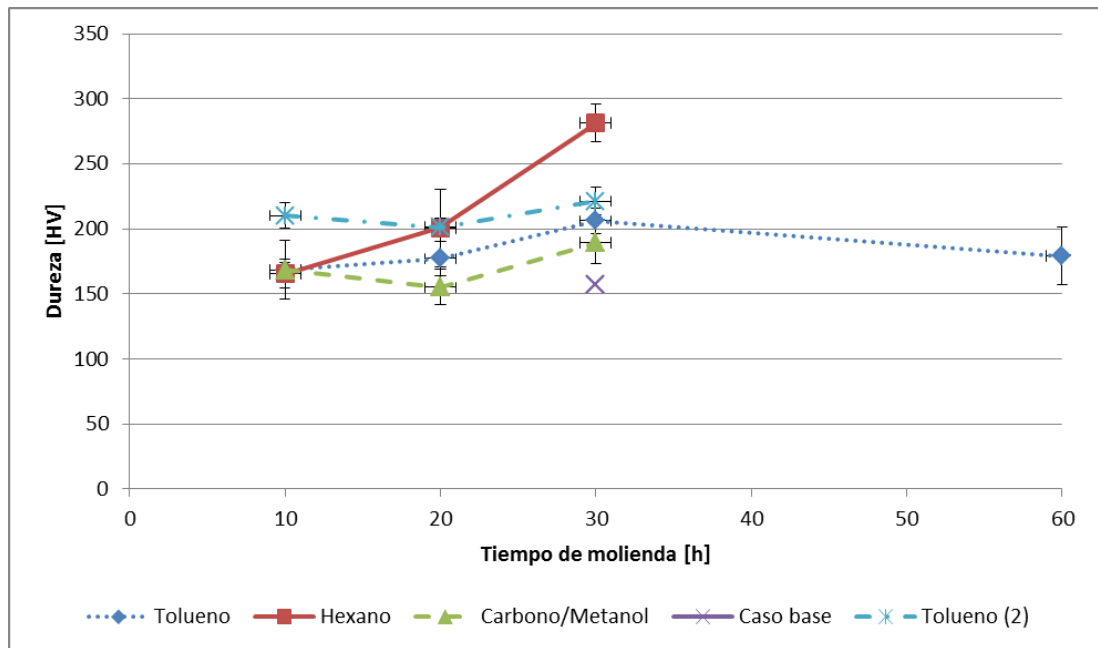


Ilustración 88: Valores de dureza Vickers para Cu-5Ti en distintos medios de molienda.

La curva de dureza graficada con los valores entregados por las muestras de hexano (Ilustración 84) es acorde a lo esperado, y con valores similares a los reportados en otras investigaciones (Rodrigo H. Palma A. O., 2004). Se observa un aumento considerable en la dureza relacionado con el tiempo de molienda, es decir, a mayor tiempo de molienda, mayor dureza. Esto tiene relación con la formación de carburos, que también tiene relación con el tiempo de molienda, puesto que a mayor tiempo de molienda, mayor se espera que sea la entrega de átomos de carbono desde el medio hacia los polvos, formando cerámicos duros que se incorporan como refuerzos a la matriz. Este comportamiento también puede observarse como tendencia en los restantes medios de molienda, pero no de manera tan marcada. Para las moliendas realizadas en tolueno se observa un aumento de la dureza no tan importante como en el medio hexano, pero de la misma tendencia hasta las 30 horas. Luego, al observar la dureza para una muestra extruida de polvos molidos a 60 horas, se observa un descenso en su valor cercano a 25 Vickers. La medición de dureza para esta última muestra (Cu-5TiC 60H) tiene una desviación estándar importante, por lo que podría haberse

alcanzado un valor de equilibrio. Es importante notar que los resultados de dureza para el segundo set de muestras en medio de molienda tolueno presentan una dureza mayor a los obtenidos en el primer set (Observable en la ilustración 88), así como la dureza más alta para cualquier medio de molienda tras 10 horas de molienda, lo que podría significar una mayor presencia de átomos de carbono libres en la matriz para tiempos bajos. Las muestras de Cu-5Ti, aun siguiendo la tendencia, muestran la menor dureza de los tres medios de molienda, que podría indicar una menor tasa de formación de cerámicos duros incluidos en la matriz. No solo la formación de carburos u otras partículas duras como refuerzo contribuyen al aumento de la dureza en las muestras extruidas. El refinamiento de grano aumenta la dureza al aumentar los defectos de tipo borde de grano. El aumento de densidad de dislocaciones generadas durante la molienda por la deformación de los polvos al ser impactados con las bolas de molino también contribuye al aumento de la dureza de la muestra, al incorporar más dislocaciones, que inhiben la deformación plástica. Así, pese al aumento de dureza observado en todas las muestras, no puede relacionarse directamente esta tendencia con el aumento en la dureza, pues los otros fenómenos previamente presentados también ocurren en este estudio y ambos presentan tendencia al alza al aumentar el tiempo de molienda.

4.7. Análisis químico

Se realiza un análisis químico a las muestras de polvos obtenidas tras la molienda para observar principalmente el comportamiento de la inserción de carbono en los polvos obtenidos tras la molienda. Los resultados de estos análisis se muestran en la tabla 10. Estos datos se grafican en las ilustraciones 89 a 94.

Tabla 10: Resultado de análisis químico a polvos tras molienda.

Muestra	Medio de molienda	Tiempo	Carbono	Titanio	Oxígeno	TiC potencial
Cu Puro	Carbono/Metanol	30	0,4110	0,0001	0,6097	0,00
Cu-5Ti	Hexano	10	0,1510	0,4260	0,2391	0,53
Cu-5Ti	Hexano	20	0,3510	1,9521	0,2342	1,75
Cu-5Ti	Hexano	30	0,3980	1,7996	0,2952	1,99
Cu-5Ti	Tolueno	10	0,1260	0,3956	0,2369	0,49
Cu-5Ti	Tolueno	20	0,2045	0,3819	0,2089	0,48
Cu-5Ti	Tolueno	60	0,4940	1,6707	0,3706	2,09
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	10	0,3089	1,9855	0,5693	1,54
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	20	0,3670	1,9913	0,7960	1,83
Cu-5Ti	Carbono/Metanol	30	0,4570	1,3999	1,2832	1,75

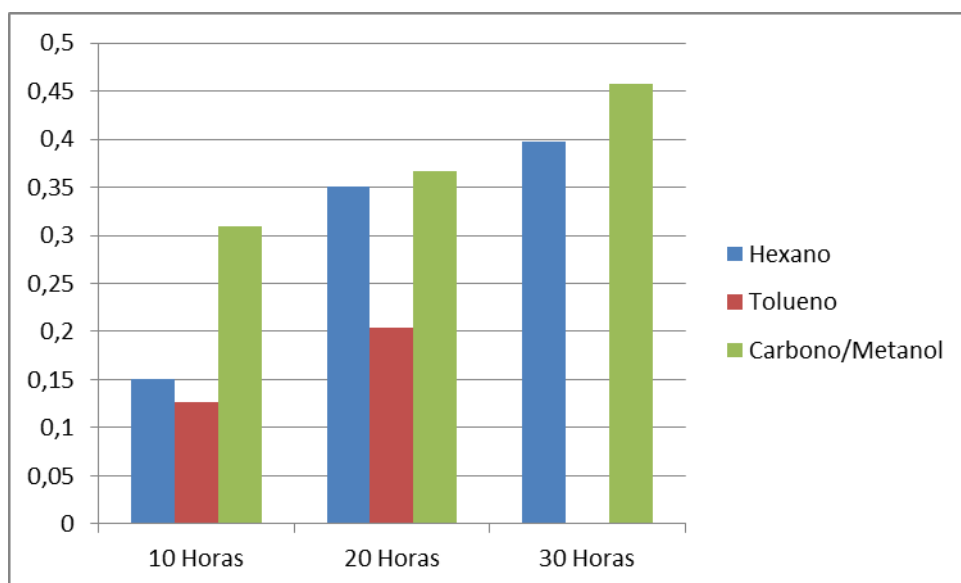


Ilustración 89: Porcentaje de carbono para las muestras analizadas

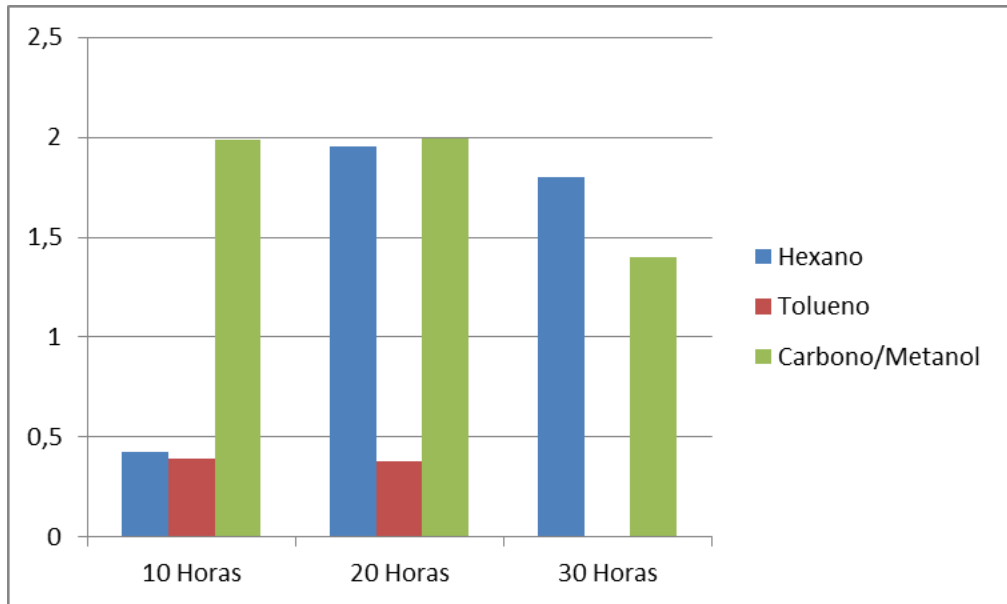


Ilustración 90: Porcentaje de titanio para las muestras analizadas

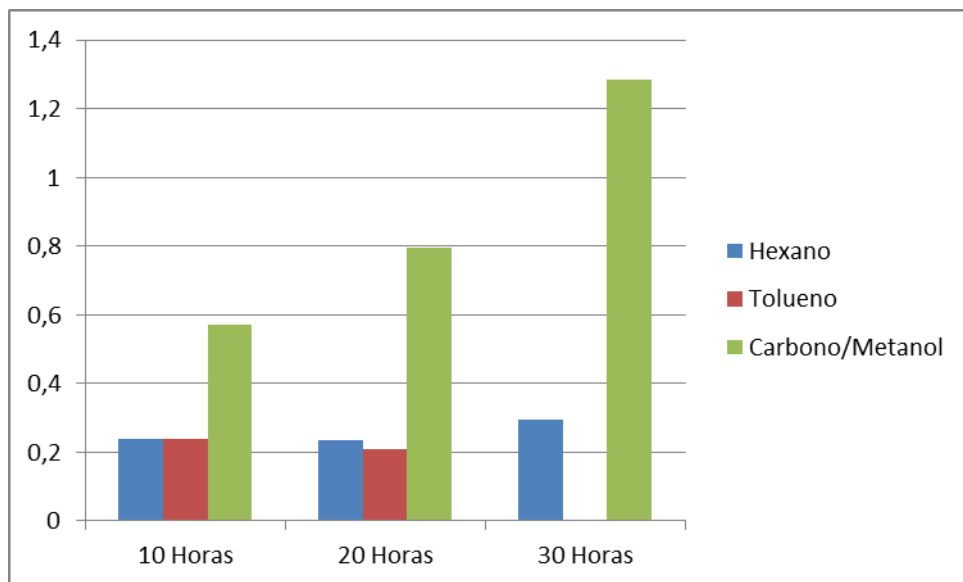


Ilustración 91: Porcentaje de oxígeno para las muestras analizadas

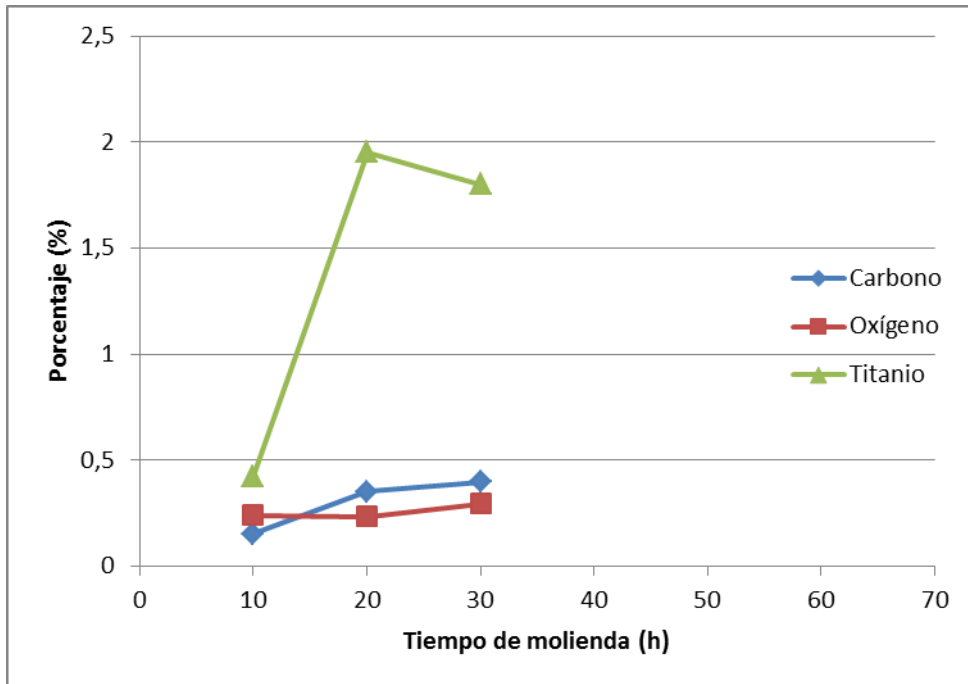


Ilustración 92: Elementos presentes en polvos molidos con hexano

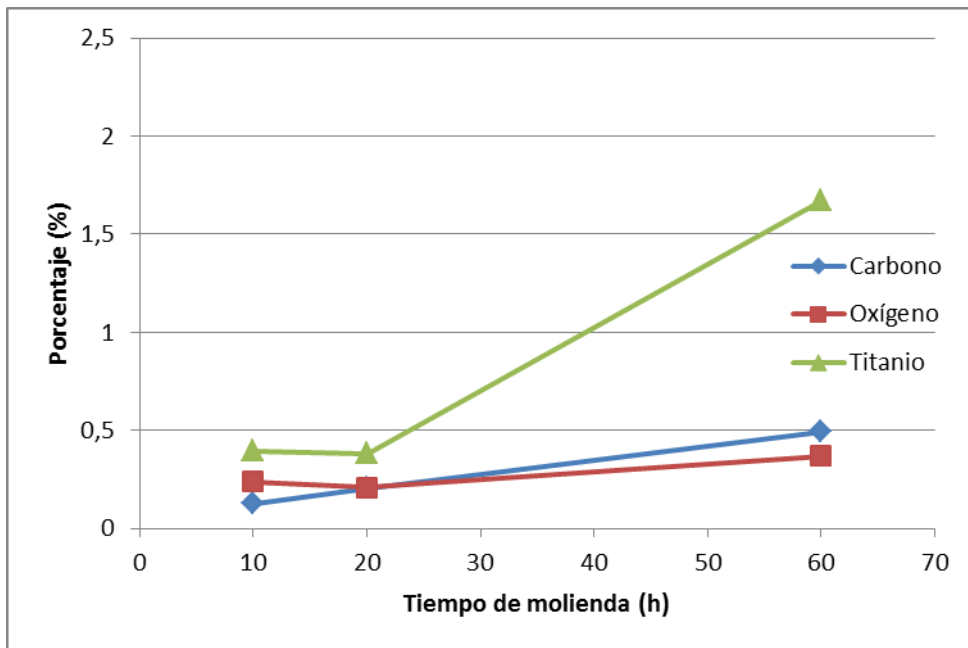


Ilustración 93: Elementos presentes en polvos molidos con tolueno

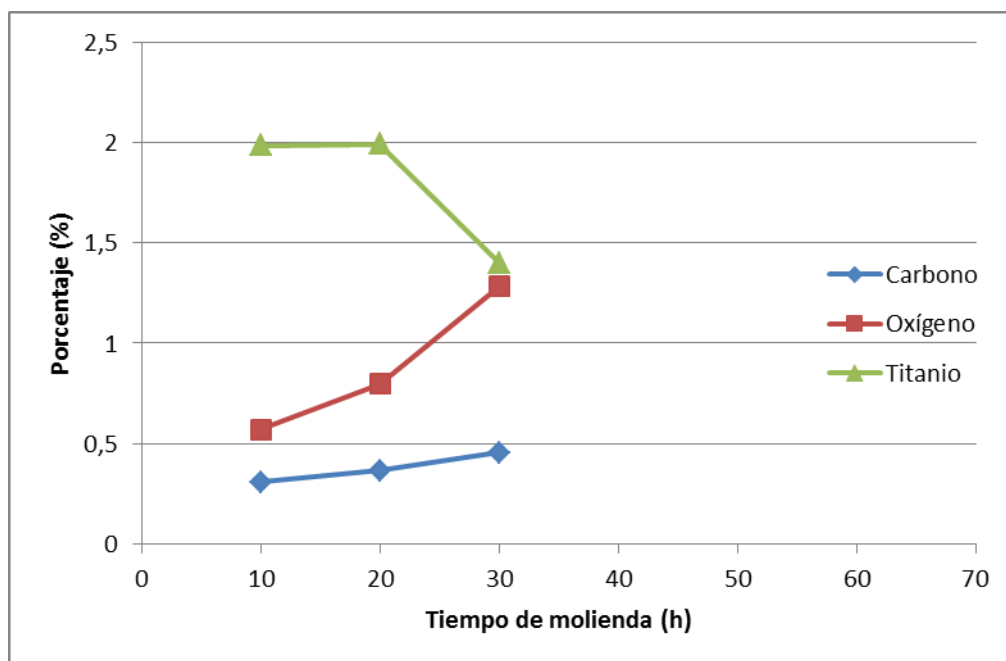


Ilustración 94: Elementos presentes en polvos molidos con carbono/metanol

Se observa un comportamiento dispar entre los medios de molienda. Es importante observar que, pese a ser el medio de molienda con mayor cantidad de carbono disponible, las muestras realizadas en tolueno son las que presentan una menor cantidad de carbono para todo tiempo. Se observa también una diferencia en la cantidad de titanio disponible, disminuyendo mucho en las muestras realizadas en tolueno en comparación con las muestras realizadas tanto en hexano como en carbono activado. Esto significa que una cantidad importante de titanio se pierde durante el proceso de remoción del medio líquido luego de la molienda, siendo arrastrado por éste. Así, la eficiencia de inserción de átomos de titanio en tolueno es menor a la inserción de titanio en cualquiera de los otros medios. Una de las posibles razones de este comportamiento es la mayor viscosidad del tolueno en comparación con la viscosidad del hexano, y que también se observa en la molienda durante 30 horas en carbono y metanol.

Como era de esperarse, la cantidad de oxígeno presente en las moliendas en carbono y metanol es considerablemente mayor a las moliendas realizadas en cualquiera de los otros medios, debido al grupo hidroxilo presente en el alcohol y que libera oxígeno durante la

molienda. Esto incentiva los procesos de oxidación tanto del oxígeno como del titanio, formándose óxidos no deseados. La cantidad de carbono también es mayor en este medio que en cualquiera de los otros estudiados, debido a que el carbono agregado en forma de polvo es contabilizado por el proceso de análisis químico sin importar si está disuelto en solución sólida en la matriz o si, por el contrario, está todavía de forma particulada.

Con respecto a la eficiencia de inserción de carbono mencionada en el punto 4.3., es importante destacar que el átomo de carbono correspondiente al grupo metilo unido al anillo bencénico en la molécula de tolueno es más fácil energéticamente de remover que cualquier átomo de carbono perteneciente a la cadena de hexano, por lo que, a bajos tiempos de molienda, habría una mayor cantidad de átomos de carbono en las moliendas realizadas en tolueno correspondientes a los átomos de carbono provenientes de los grupos metilo removidos. Luego de un tiempo crítico cercano a las 15 horas, tiempo en el que la mayoría de estos átomos de carbono fueron removidos, es más sencillo energéticamente remover átomos de la cadena de hexano que romper el anillo bencénico para obtener átomos de carbono, por lo que la cantidad de átomos de carbono obtenibles luego de ese punto sería mayor en moliendas en hexano que en moliendas en tolueno. Cabe destacar que en estos dos medios de molienda es más sencillo remover átomos de carbono singulares que remover átomos de carbono en moléculas sólidas de carbono activado, por lo que en este medio se obtienen principalmente los átomos de carbono provenientes del alcohol metílico.

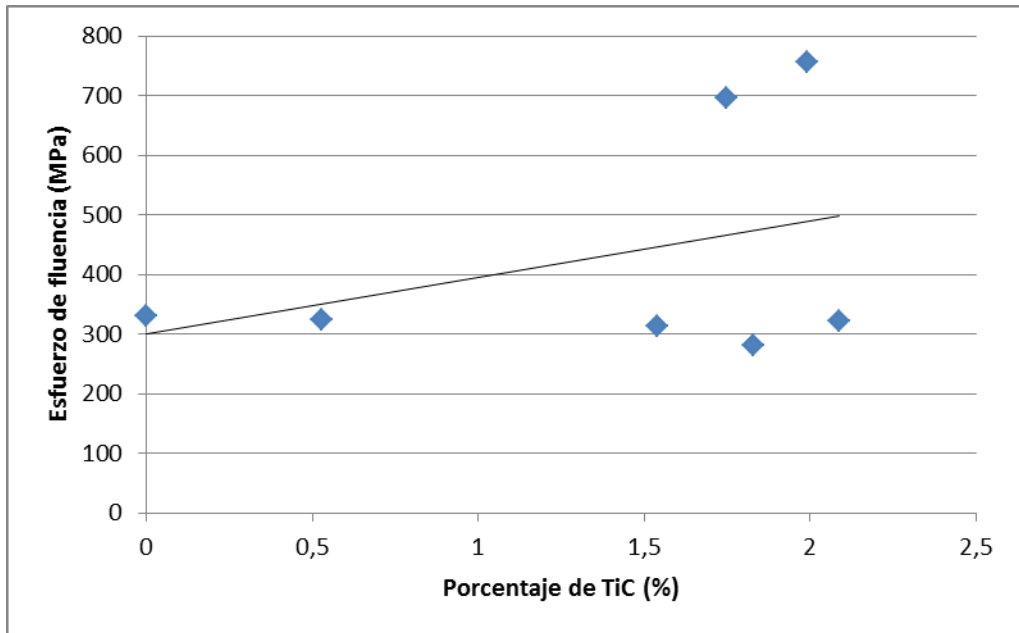


Ilustración 95: Esfuerzo de fluencia versus porcentaje de TiC potencial

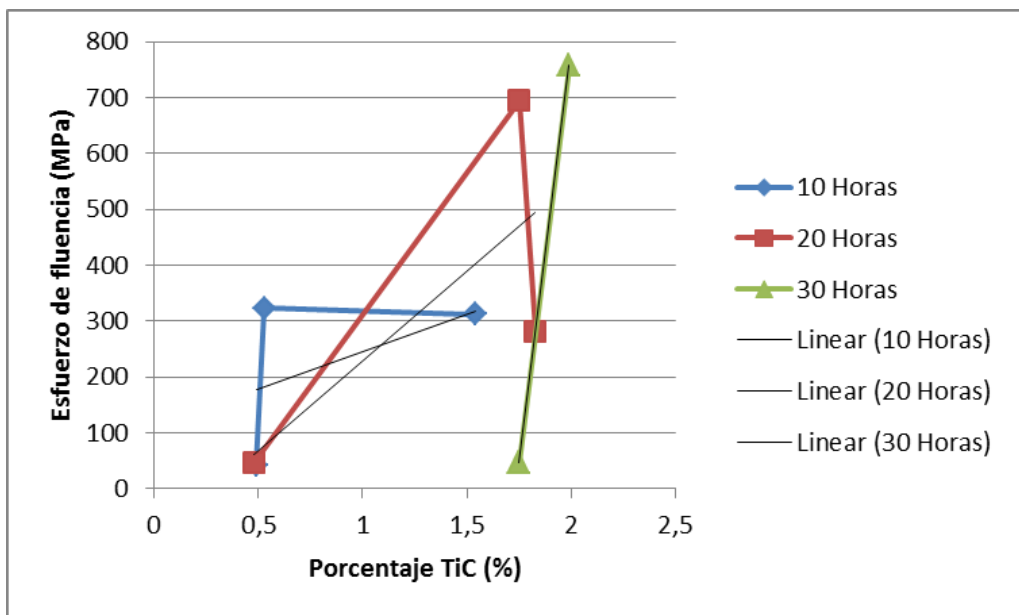


Ilustración 96: Esfuerzo de fluencia según porcentaje de TiC potencial separado por horas de molienda

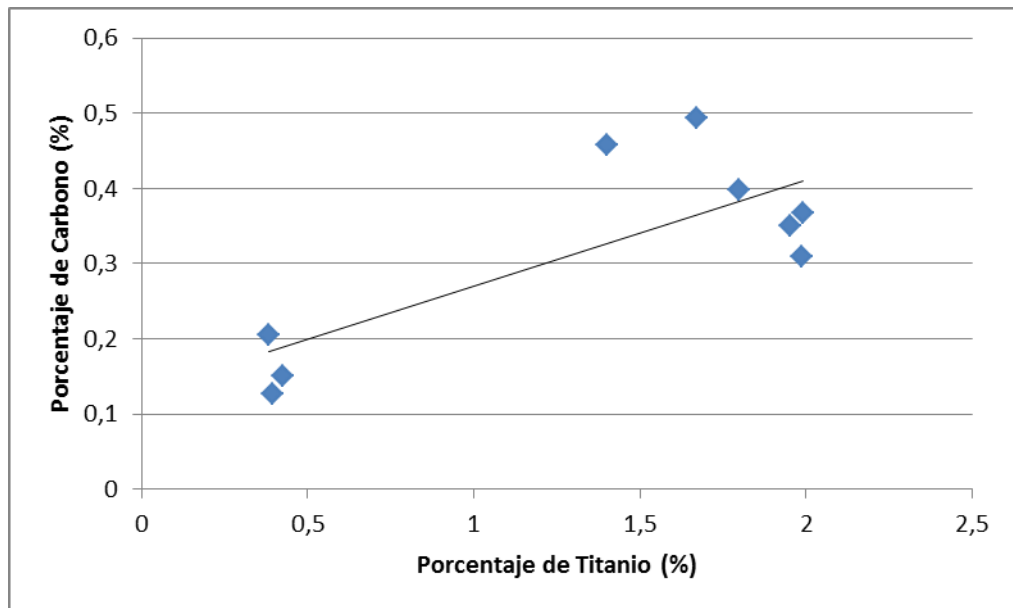


Ilustración 97: Porcentaje de titanio versus porcentaje de carbono

Las imágenes 95 y 96 muestran los porcentajes de carburo de titanio potencial con respecto al esfuerzo de fluencia obtenido. Para la imagen 95 se observa la tendencia esperada, en la que los precipitados de carburo de titanio mejoran las propiedades mecánicas del material. La imagen 96 muestra que las tendencias de aumento del esfuerzo de fluencia con un aumento en la cantidad de TiC son siempre crecientes, y que estas tendencias aumentan al aumentar el tiempo, lo que es esperable debido a que, al aumentar el tiempo de molienda se disminuye el tamaño de grano, lo que mejora las propiedades mecánicas, y como los precipitados de carburo de titanio aportan a la retención de la microestructura, un mayor porcentaje de estos precipitados permitirá una mayor retención, obteniéndose mejores propiedades mecánicas.

La imagen 97 muestra la relación entre el porcentaje de titanio y el porcentaje de carbono encontrado en los análisis químicos, observándose una relación entre ambos. Existen precedentes en los que existe un arrastre químico entre dos elementos, en los que uno favorece la inserción de otro dentro de la matriz. Otro posible factor contribuyente es la

diferencia entre los radios atómicos, donde un átomo de titanio inserto en la matriz de cobre genera intersticios debido a que su radio atómico es mayor al del cobre (176 pm titanio, 128 pm cobre), y como el radio atómico del carbono es menor al de ambos (70 pm), puede aprovechar los espacios generados. De todas maneras, más estudios son necesarios para poder identificar si existe causalidad en esta relación.

4.8. Micrografía SEM

Se realizaron ensayos de micrografía SEM a las muestras obtenidas para poder observar las distintas fases encontradas, así como también el cambio de estructura durante la molienda para los distintos medios de molienda.

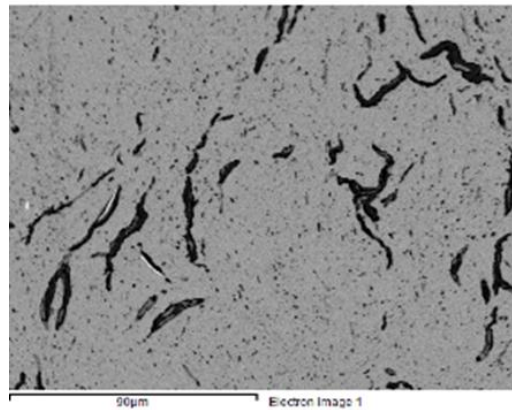


Ilustración 98: Imagen SEM Hexano 10 horas

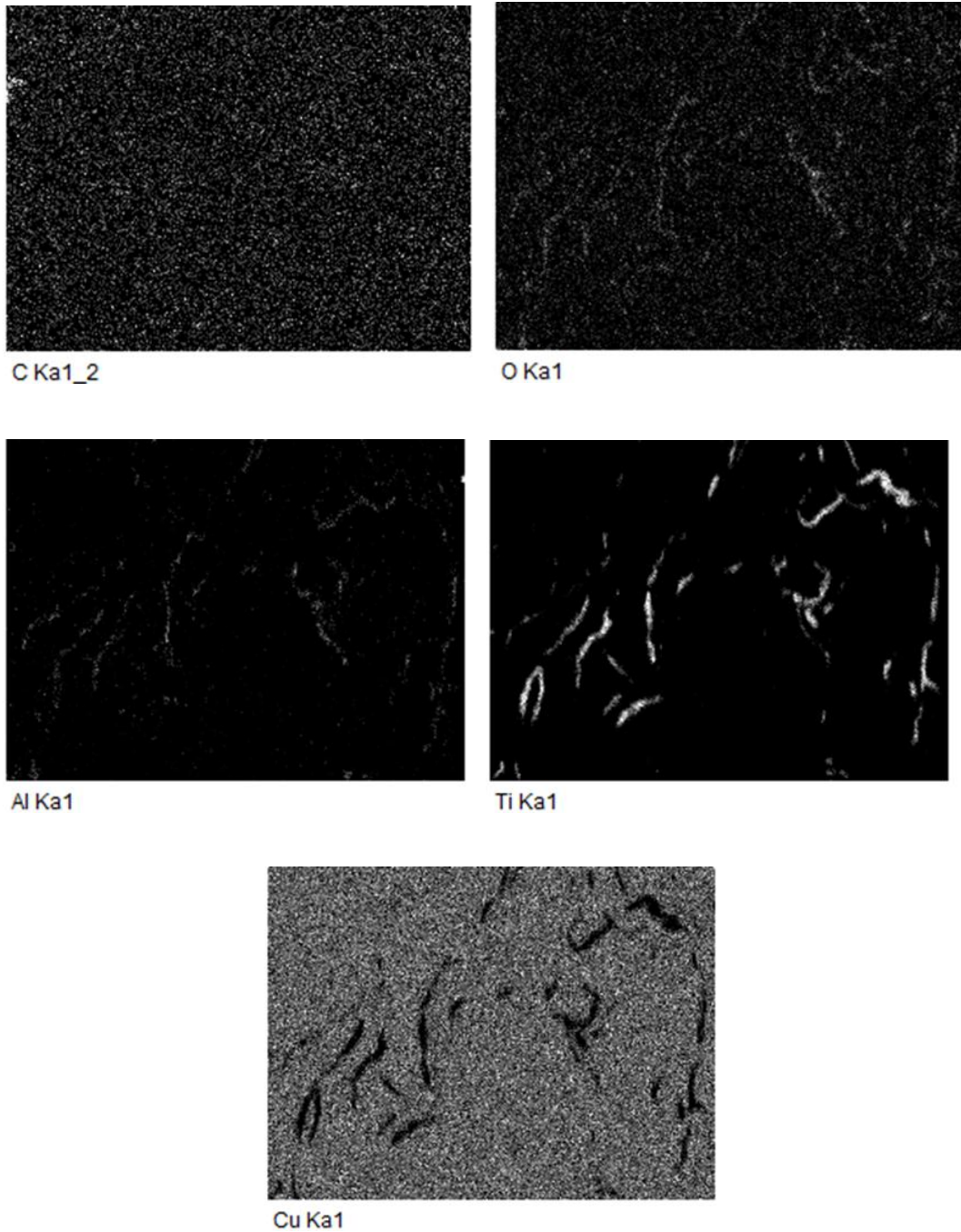


Ilustración 99: Patrones de distintos elementos para imagen 98. A) Carbono, B) Oxígeno, C) Aluminio, D) Titanio, E) Cobre

Se observa que la fase oscura en la imagen 98 corresponde a una fase rica en carbono, como muestra la imagen 99 D). Se observa además que tanto el carbono como el cobre están

dispersos homogéneamente, y que el aluminio y el oxígeno se correlacionan, pudiendo ser partículas de alúmina remanentes del pulido.

En las imágenes siguientes (100-112) se muestran las micrografías SEM para las muestras realizadas.

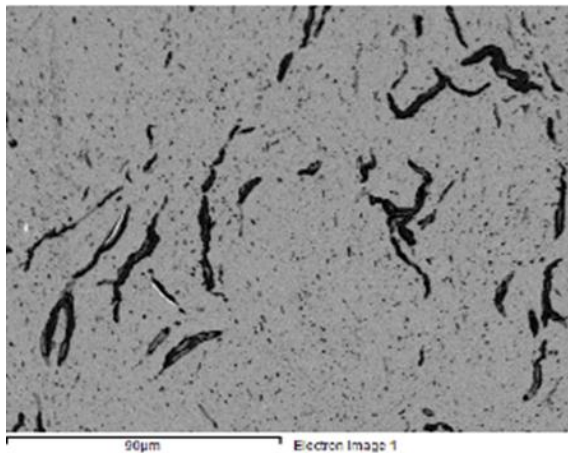


Ilustración 100: Imagen SEM Hexano 10 horas

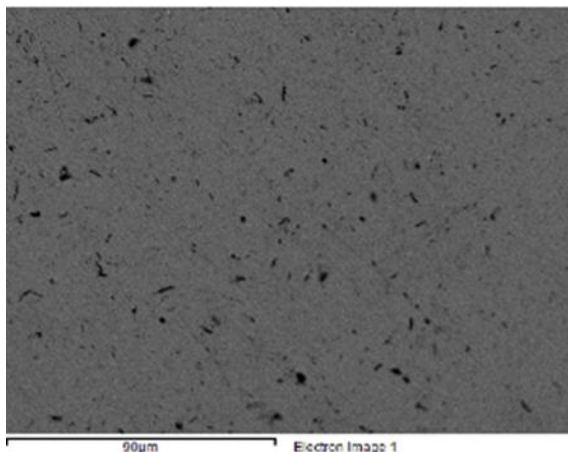


Ilustración 101: Imagen SEM Hexano 20 horas

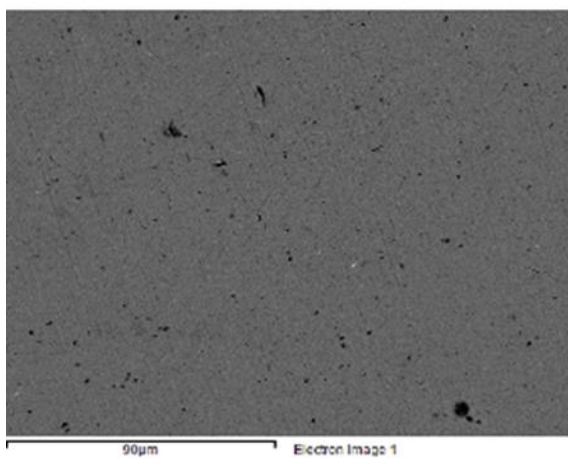


Ilustración 102: Imagen SEM Hexano 30 horas

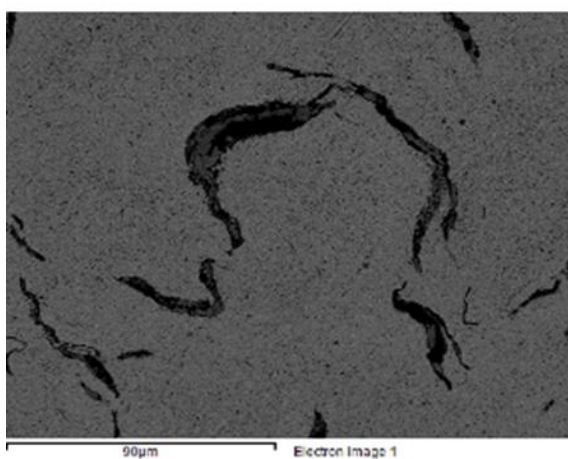


Ilustración 103: Imagen SEM Tolueno 10 horas

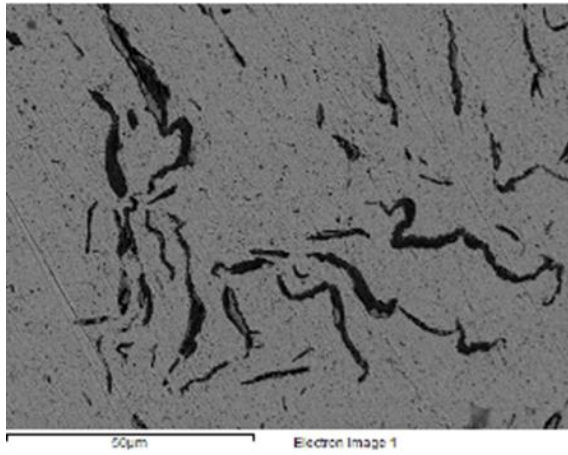


Ilustración 104: Imagen SEM Tolueno 20 horas

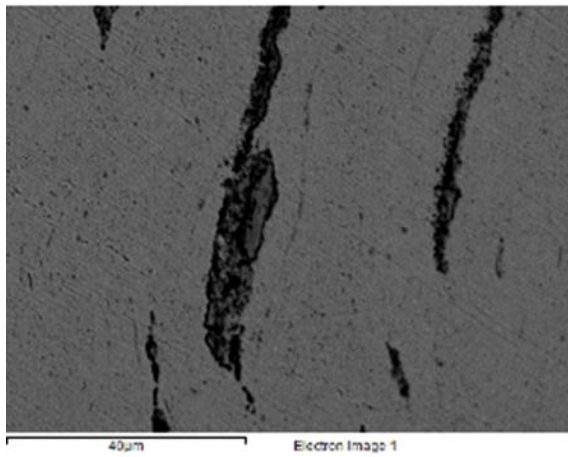


Ilustración 105: Imagen SEM Tolueno 30 horas

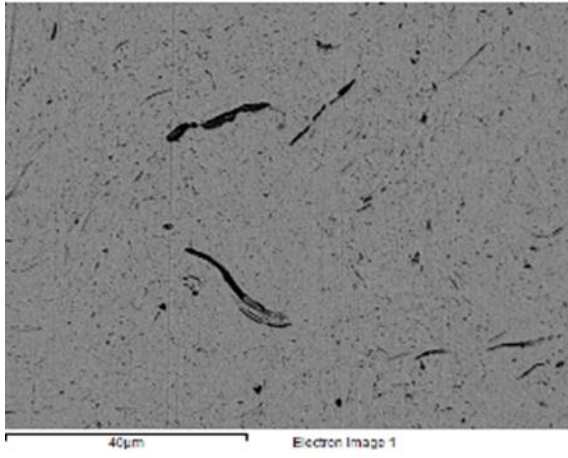


Ilustración 106: Imagen SEM Tolueno 60 horas

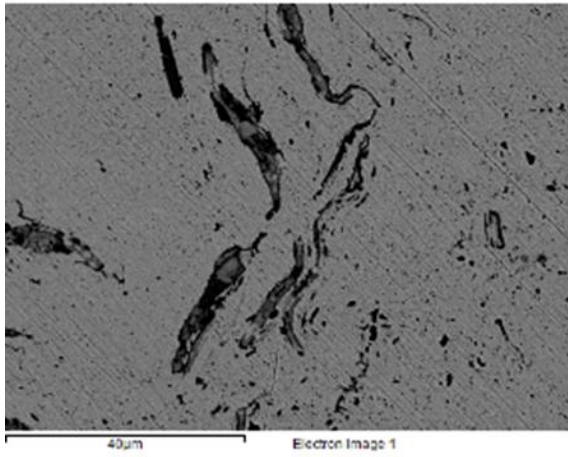


Ilustración 107: Imagen SEM Carbono/Metanol 10 horas

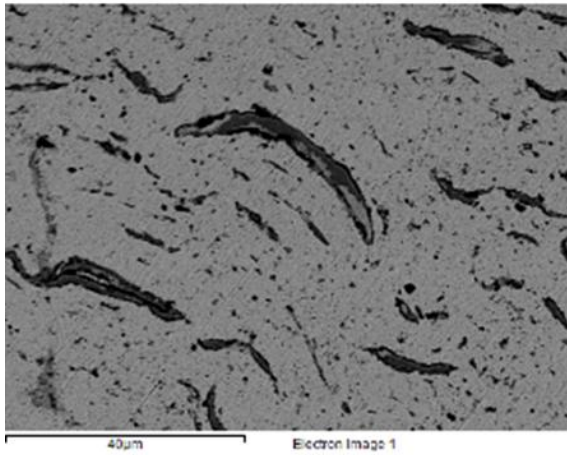


Ilustración 108: Imagen SEM Carbono/Metanol 20 horas

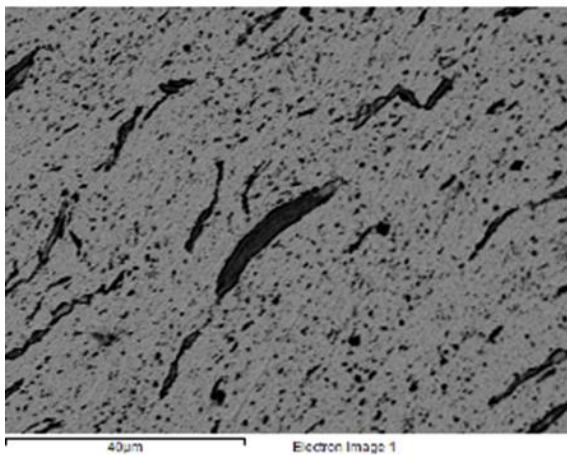


Ilustración 109: Imagen SEM Carbono/Metanol 30 horas

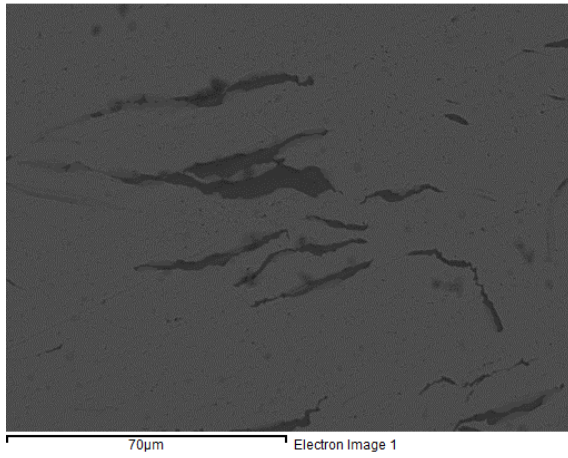


Ilustración 110: Imagen SEM Tolueno (2) 10 horas

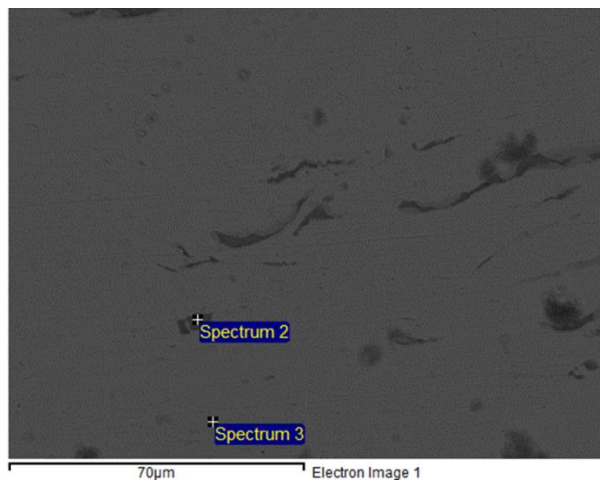


Ilustración 111: Imagen SEM Tolueno (2) 20 horas

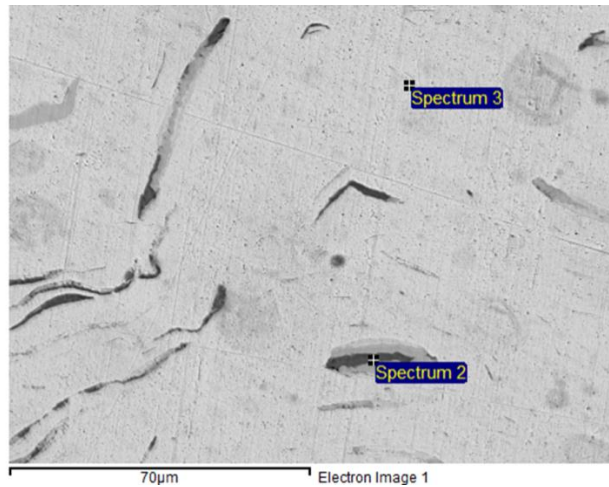


Ilustración 112: Imagen SEM Tolueno (2) 30 horas

Se observa que a bajos tiempos de molienda la dispersión de las zonas ricas en titanio siempre es más baja. El aumento de las propiedades mecánicas lo realizan principalmente los dispersoides de tamaño nanométrico, por lo que debería observarse en estas imágenes una reducción de la cantidad de fase rica en titanio al avanzar el tiempo de molienda para poder concluir que esos átomos están transformándose en precipitados nanométricos (Pues partículas de este tamaño no serían observables de buena manera con el aumento de estas imágenes). Este comportamiento se observa de mejor manera en el medio hexano, lo que concuerda con las mejores propiedades observadas. Se puede realizar también una comparación entre las dos moliendas realizadas en tolueno, encontrándose una mejor dispersión de la fase rica en titanio en el segundo set de muestras, pero que de ninguna manera alcanzan la dispersión observada en la molienda de 30 horas realizada en hexano. Sí se desprende de las imágenes que la fase rica en titanio se disemina de mejor manera en la matriz con un mayor tiempo de molienda para cualquier medio de molienda, aunque, como se constató anteriormente, no se obtiene el mismo resultado en todos los medios de molienda.

4.9. Discusiones generales

Se observa en la difracción de rayos X una ligera perturbación alrededor de los 40° , donde, según otros estudios realizados (Palma & Sepúlveda, Creep behavior of two Cu-2 vol% TiC alloys obtained by reaction milling, 2013), se ubican los picos de intensidad del carburo de titanio para el plano (2 0 0), consistente con otros trabajos que reportan el mismo plano para TiC (Palma & Sepúlveda, Creep behavior of two Cu-2 vol% TiC alloys obtained by reaction milling, 2013). Esto, pese a que en este estudio se consideraron dichas perturbaciones como ruido, podría indicar también que existe cierta generación de carburos de titanio durante la molienda para los distintos medios de molienda. No se espera que las moléculas de carburo de titanio se generen durante la molienda, si no que la red de carbono reciba átomos intersticiales de carbono desde la fuente proveedora y átomos sustitucionales de titanio obtenidos desde los polvos elementales de titanio, como se menciona en trabajos anteriores (Manotas-Albor, Vargas-Uscategui, Palma, & Mosquera, 2014). Dado que el radio del átomo de titanio es mayor al radio atómico del cobre (176 pm para el titanio, 124 pm para el cobre), debería existir una tendencia al aumento del parámetro de red con una mayor inclusión de átomos de titanio. La tendencia puede observarse para todos los medios de molienda, pero dado que las diferencias entre uno y otro valor son mínimas, pueden caer dentro del margen de error, por lo que no se pueden obtener conclusiones fuertes a partir de este parámetro. Investigaciones anteriores también reportan picos de intensidad para carburo de titanio posterior a la molienda, pero de baja intensidad (Rodrigo H. Palma A. H., 2005). Al comparar las curvas, se observa que los picos de intensidad son más pronunciados en las muestras de tolueno, en comparación con los picos de intensidad obtenidos para otro tipo de muestras. No obstante, el pico de intensidad también se aprecia, aunque de forma más atenuada, en la muestra para molienda de cobre puro, por lo que podría ser una conjugación de carburos de titanio y óxidos de cobre. Existe para la muestra Cu-5Ti en hexano procesada

en el molino durante 20 horas un comportamiento extraño para el tamaño de cristalito, que, contrario a lo esperado, aumenta de tamaño en comparación al tamaño de cristalito a las 10 horas de molienda. Este fenómeno de coalescencia de los cristalitos entre 10 y 20 horas podría explicarse con un ambiente en el que se favorezca el crecimiento de dichos cristales, como posibles impurezas o parámetros propios de molienda, como un aumento de la temperatura de molienda. No obstante, el hexano presenta un comportamiento acorde a lo esperado, con una alta densificación de las muestras extruidas, y acorde a la literatura. Dado que el aumento en el tamaño de cristalito mencionado anteriormente no es tan significativo, puede ser atribuible también al error procedimental del equipo de difracción. Los patrones de difracción para líquido de molienda tolueno muestran las mismas perturbaciones cercanas a los 40° , e incluso más marcadas que para el medio de molienda hexano, por lo que no hay razón para pensar que no se formaron carburos de titanio, y que es acorde con la literatura, que menciona una alta tasa de entrega de carbono al moler reactivamente en tolueno. Se observa que el tamaño de cristalito se comporta acorde a lo esperado al aumentar el tiempo de molienda, disminuyendo y estabilizándose luego de alcanzar el tamaño crítico en el que se equilibran los fenómenos de recristalización y ablandamiento por el aumento de la temperatura al moler mecánicamente los polvos. El tamaño de cristalito observado para las muestras procesadas en carbono activado y metanol es considerablemente menor para todo tiempo de molienda, lo que, en primera instancia, entregaría un mayor aporte a las propiedades mecánicas en comparación con el tolueno y el hexano. Una explicación para este fenómeno es la mayor estabilidad de los átomos de carbono en el carbono activado, por lo que menos átomos de carbono ingresan a la matriz, con lo que se altera de menor manera. Esto mismo puede explicar la diferencia en tamaño de cristalito entre las muestras que usan líquido de molienda hexano y tolueno. Dado que el hexano es más volátil que el tolueno, una mayor cantidad de átomos de carbono ingresarán a la matriz. Esto generará mayores alteraciones y, debido al cambio de temperatura provocado por la molienda y el sistema de

refrigeración, se favorece el aumento en el tamaño de cristalito. Al referirse solo al tamaño de cristalito, el menor tamaño se presenta en las muestras cuyo agente controlador del proceso es Metanol con agregaciones granulares de carbono activado. Al analizar los parámetros de red y tamaño de cristalito para muestras extruidas, se aprecia que cualquiera de los procesos de molienda reactiva analizados en este estudio contribuyen a la formación de partículas que inhiben el crecimiento de grano al aumentar la temperatura durante el proceso térmico de extrusión. No obstante, la molienda reactiva realizada con hexano es la que presenta de mejor manera dicha retención de la microestructura de los polvos a la muestra sólida, observándose una disminución del tamaño de cristalito para mayores tiempos de molienda, disminuyendo a su vez la diferencia entre el tamaño de cristalito de los polvos y de la muestra extruida para mayores tiempos de molienda. Para medios de molienda tolueno y carbono activado con metanol se observa una disminución del tamaño de cristalito considerable al comparar con el caso base, pero no tan bueno como el observado para la molienda reactiva en hexano. Es importante notar que los ensayos de difracción del segundo set de muestras de Cu-5Ti con molienda reactiva en tolueno podrían mostrar un comportamiento similar al observado en las muestras cuya molienda reactiva fue realizada en medio hexano.

El medio de molienda de tolueno presenta diversas dificultades para su análisis. Al observar las metalografías se aprecia una alta porosidad y grietas interconectadas que provocarían fallas del material y explicarían el comportamiento observado tanto en los ensayos de compresión como en las mediciones de dureza. Es posible que los problemas de densificación se hayan generado durante la compactación y aumento de la temperatura previos a la extrusión, y que tenga relación con la morfología de los polvos. Esto concuerda también con la mejora en las propiedades mecánicas y densificación obtenida para la muestra

de tolueno molida durante 60 horas al compararla con las tres muestras previas, ya que los polvos obtenidos para esta última muestra eran de menor granulometría, ya que las hojuelas formadas durante las primeras horas de molienda se fracturan al acumular deformación plástica si se continúa con el proceso de molienda. Los ensayos químicos y EDS realizados no muestran una diferencia considerable de composición entre las muestras cuya molienda reactiva fue hecha en tolueno en comparación con las muestras realizadas en hexano o carbono activado y metanol, por lo que lo más probable es que las anomalías observadas en las propiedades mecánicas sean producto de la morfología de los polvos, lo que concuerda, además, con las propiedades mecánicas observadas para el segundo set de muestras obtenidas con molienda reactiva en medio de tolueno, ya que la única diferencia entre ambos procesos fue la obtención de polvos en el segundo proceso, en comparación con las hojuelas obtenidas tras la primera molienda. Esto permitiría obtener una masa más compacta antes de la extrusión, obteniéndose un material más homogéneo. El aumento en el esfuerzo de fluencia observable en los ensayos de compresión se correlaciona con un aumento en la dureza del segundo set de muestras al comparar con el primer set. En particular, se observa la mayor dureza tras molienda reactiva de 10 horas al utilizar tolueno como agente reactivo, lo que podría indicar que la inserción de átomos de carbono en la matriz es mayor al utilizar tolueno como medio de molienda para bajos tiempos de molienda. Para tiempos de molienda mayores a 15 horas, el hexano pareciera ser el medio de molienda más eficiente. Se observa también que la pendiente en la curva “Esfuerzo de fluencia – tiempo de molienda” es mayor para el hexano que para el tolueno, pero el aumento del esfuerzo de fluencia para medio de molienda hexano parece disminuir luego de 20 horas, lo que podría indicar que el pico de eficiencia de inserción de átomos de carbono en la matriz está cercano a ese valor, mientras que dicha curva para el medio de molienda tolueno presenta una pendiente constante entre 10 y 30 horas, por lo que el pico de eficiencia parecería encontrarse en tiempos mayores a las ya mencionadas 30 horas. Un factor que explica satisfactoriamente esta diferencia en la

eficiencia viene de la estructura misma de los medios de molienda líquidos. Es más sencillo energéticamente remover el átomo de carbono del grupo metilo desde el tolueno que remover cualquier átomo de carbono de la cadena de hexano, por lo que a bajos tiempos, es este átomo de carbono el que se remueve antes, pudiendo insertarse en la matriz de cobre en menores tiempos. Luego de remover la mayoría de los átomos de carbono del grupo metilo, el quitar un átomo de carbono del anillo bencénico requiere más energía que remover un átomo de la cadena de hidrocarburo simple del hexano, por lo que son ahora los átomos de carbono del hexano los que se introducen más fácilmente en la matriz. Este punto crítico se encontraría cercano a las 15 horas de molienda.

Para el medio de molienda de carbono activado y metanol se tiene una densificación aceptable y similar al resto de las muestras, por lo que, a excepción de la molienda en 30 horas, no se espera que los defectos físicos tengan relación con su comportamiento. Las muestras molidas durante 10 y 20 horas presentan un comportamiento muy similar al caso base en la mayoría de las propiedades mecánicas, como el esfuerzo de fluencia y la dureza Vickers, a pesar de una disminución notoria en el tamaño de cristalito. Uno de los motivos que podrían explicar este comportamiento es la mayor dificultad de obtención de átomos de carbono y posterior formación de carburos para muestras de carbono sólidas y granulares, en comparación con las fuentes de carbono líquidas usadas anteriormente (Hexano, tolueno). Esto es suplido en parte por los átomos de carbono entregados por el alcohol usado como medio líquido (Metanol). Este alcohol, a su vez, entrega átomos de oxígeno al descomponerse, por lo que se espera que la cantidad de óxidos sea mayor, puesto que no es posible controlar por completo la cantidad de átomos de oxígeno en la cámara de molienda. Es esperable que la cantidad de óxidos aumente con el tiempo de molienda, pudiendo provocar comportamientos inesperados en la matriz. Esto podría explicar el comportamiento de la muestra de Cu-5TiC en este medio para molienda de 30 horas. Se observa también la tendencia al aumento de la dureza a medida que se aumenta el tiempo de molienda, aunque

con una pendiente más atenuada que en los dos medios de molienda anteriores. Esto, pues a pesar de una posible menor formación de carburos en este medio, el tiempo de molienda sigue siendo un factor importante para la cantidad de carburos formados. Además, en el caso de formarse óxidos, estos también contribuirían a reforzar la matriz de cobre. En las metalografías obtenidas para líquido de molienda metanol con carbono activado añadido son observables nucleaciones intergranulares de carbono activado que disminuyen en volumen con el tiempo de molienda, que concuerda con lo esperado, ya que un mayor tiempo de molienda separa de mejor manera los átomos de carbono de los granos de carbono activado y permite su mayor inserción en la matriz.

Es menester mencionar que para todos los medios de molienda existen otros factores que favorecen el aumento en la dureza. Así, tanto el aumento de dislocaciones provocado por la deformación plástica durante la molienda como el refinamiento de grano provocado por la recristalización al acumular suficiente trabajo plástico provocan aumento en la dureza. Se presume que, para el líquido de molienda hexano, los tres factores se conjugan de buena manera, permitiendo obtener las mejores propiedades mecánicas. Por otra parte, los valores obtenidos para la dureza son similares a lo reportado por otros investigadores (Palma, Sepulveda, Espinoza, & Diáñez, 2005), lo que valida los resultados de este estudio. Otros ensayos para las muestras del segundo set de molienda reactiva en tolueno permitirían saber si dicho medio de molienda es también un buen prospecto, pero se observa que, para tiempos de molienda bajos, el tolueno parecería ser el mejor candidato.

Es importante notar que, para los resultados presentados, el hexano es el medio de molienda reactiva que otorga mayor aporte a las propiedades mecánicas. Es importante destacar que el

tolueno sigue siendo un buen prospecto, sobre todo para tiempos de molienda bajos, pero con el problema latente de la obtención de hojuelas luego de la molienda, lo que quita consistencia a los resultados esperables para este medio. El carbono activado no parece ser un buen medio de aporte de carbono para los tiempos analizados. Es probable que, dada la morfología de la fuente proveedora de carbono, sea necesario un mayor tiempo –o mayor energía aportada durante la molienda, pudiendo ser ésta en forma de más velocidad de giro de molienda o mayor relación masa de bolas : masa de polvos- para poder formar una cantidad de carburos de titanio acordes a lo necesario. Más muestras a mayores tiempos de molienda y diferentes parámetros de molienda son requeridas para confirmar esta suposición.

Los resultados de ensayos químicos realizados mostraron que una parte importante del titanio fue removida junto con el solvente líquido luego de la molienda, teniéndose una menor cantidad de carburos de titanio potenciales. Esto no explica las bajas propiedades mecánicas observadas para este set de muestras, con lo que se refuerza la teoría de fallas estructurales debido a la morfología de polvos, fenómeno no observable en el segundo set de muestras, que presenta propiedades mecánicas acordes a lo esperado. Esta teoría se refuerza al observar las imágenes SEM de ambos sets de muestras, encontrándose una mejor dispersión de la fase rica en titanio, pero no tan dispersa en ningún caso como en el medio de molienda hexano, por lo que la diferencia no puede explicarse por completo por dicha dispersión. La remoción de titanio mencionada anteriormente puede ser explicada por, entre otros efectos, las distintas viscosidades de los medios de molienda líquidos que generan una distribución de esfuerzos no homogénea durante las moliendas, y que provocarían también posibles cambios en ciertos parámetros de molienda como, por ejemplo, temperatura. Otro efecto esperable que se confirma con los análisis químicos es la inclusión de oxígeno en las muestras realizadas con medio de molienda de tipo alcohol. Se observa también una

tendencia positiva entre la cantidad de titanio inserta en la matriz y la cantidad de carbono que se logra insertar en la matriz. Se requieren más estudios para poder identificar si existe una causalidad o no, aunque otros trabajos muestran arrastre químico entre otros elementos durante molienda reactiva, y los radios atómicos podrían explicar una mejor absorción de átomos de carbono por la matriz al aumentar la cantidad de átomos de titanio en ella.

5. Conclusiones

- Al variar el tiempo de molienda reactiva, se observó que, en términos de tamaño de cristalito y parámetros de red, existe una relación de disminución entre el primero y el tiempo de molienda, mientras que no hubo un efecto notorio sobre el parámetro de red.
- Se estudiaron los efectos sobre el tamaño de cristalito de la aleación, tras molienda, que se presentan al variar la fuente de carbono en la molienda reactiva. En este estudio, los resultados obtenidos para moliendas en medio de molienda Carbono activado y Metanol presentan un mayor refinamiento, por lo que el aporte a las propiedades mecánicas es mayor.
- Se observaron picos correspondientes a TiC tras la molienda, y de intensidad más alta para moliendas realizadas en tolueno. Esto no se vio reflejado en mejores propiedades mecánicas.
- Se estudió la variación de las propiedades mecánicas al variar la fuente proveedora de carbono y al variar el tiempo de molienda. Existe una tendencia a la mejora de las propiedades mecánicas al aumentar el tiempo de molienda para todos los medios en que ésta se realiza. Para los medios de molienda, el hexano presenta mejores propiedades mecánicas y densificación que el resto de medios de molienda.

6. Bibliografía

- Ashby, M. F. (1980). *Engineering Materials 1*. Oxford: Butterworth Heinemann.
- ASM. (1994). *Engineered Materials Reference Book*. Ohio: ASM.
- Cullity, B. D. (1967). *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley .
- Gustavo A. Holguín, M. F. (2013). Estudio de las propiedades mecánicas, tribológicas y superficiales de recubrimientos duros basados en titanio. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*.
- Lide, D. R. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC.
- Manotas-Albor, M., Vargas-Uscategui, A., Palma, R., & Mosquera, E. (2014). In situ production of tantalum carbide nanodispersoids in a copper matrix by reactive milling and hot extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, 598, 126-132.
- Maraboli, L. (2015). Creep de aleaciones Cobre Molibdeno. *Memoria de título de Ingeniería Civil Mecánica*.
- Marinca, T. F., Chicinas, I., & Isnard., O. (2013). Structural and magnetic properties of the copper ferrite obtained. *Ceramics International*, 4179-4186.
- Palma, R. H., & Sepúlveda, A. O. (2013). Creep behavior of two Cu-2 vol% TiC alloys obtained by reaction milling. *Materials Science & Engineering A*, 82-85.
- Palma, R. H., Sepulveda, A., Espinoza, R., & Diáñez, M. J. (2005). High-temperature deformation of dispersion-strengthened. *Materials Science and Engineering A* , 60–65.
- R. Espinoza, R. H. (2008). Creep behavior of a dispersion-strengthened Cu-Ti-Al alloy obtained by reaction milling. *Materials Science and Engineering A*, 397-403.
- Rodrigo A. Espinoza, R. H. (2007). Microstructural characterization of dispersion-strengthened. *Materials Science and Engineering A*, 183–193.
- Rodrigo H. Palma, A. H. (2005). Performance of Cu–TiC alloy electrodes developed by reaction milling for electrical-resistance welding. *Journal of Materials Processing Technology*, 62–66.
- Rodrigo H. Palma, A. O. (2004). High-temperature mechanical behaviour of Cu–Ti–C, Cu–Al and Cu–Ti–Al–C alloys obtained by reaction milling. *Materials Science and Engineering A* , 262–269.
- Soto Yancán, B. M. (2014). *Optimización del proceso de sinterización de molibdeno con fase líquida de cobre*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico. Santiago, Chile: Universidad de Chile.

Venugopal, T., Rao, K. P., & Murty, B. (2005). Synthesis of copper–alumina nanocomposite by reactive milling. *Materials Science and Engineering A*, 382–386.