

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

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO EN EL ESFUERZO DE FLUENCIA EN COMPRESIÓN DEL COBRE

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

FELIPE IGNACIO URIBE PIZARRO

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ALI AKBARIFAKHRABADI
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

SANTIAGO DE CHILE
2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil Mecánico
POR: Felipe Ignacio Uribe Pizarro
FECHA: 07/05/2017
PROFESOR GUÍA: Rodrigo Palma Hillerns

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO EN EL ESFUERZO DE FLUENCIA EN COMPRESIÓN DEL COBRE

En el contexto de un estudio de creep en cobre reforzado con carburo de titanio nanométrico producido por pulvimetalurgia, es necesario conocer el valor del aporte del refinamiento de grano al esfuerzo de fluencia a temperatura ambiente. Durante tal estudio se han observado discrepancias entre lo predicho en la teoría y lo observado en el laboratorio para el aporte del tamaño de grano a una escala nanométrica. El endurecimiento por refinamiento de grano se modela a través de una ley de potencia, donde el aporte del tamaño de grano es igual a una constante por el tamaño de grano elevado a la menos un exponente. Tanto la constante como el exponente de la ley de potencia generan diferencias. Por esta razón, se busca estudiar el caso de cobre puro a temperatura ambiente, con tamaño de grano nanométrico, replicando el proceso de manufactura de pulvimetalurgia.

El objetivo principal de este trabajo es encontrar la relación que existe entre el tamaño medio de grano y el límite de fluencia del cobre a temperatura ambiente. Para alcanzar el objetivo principal, se plantean los objetivos específicos de encontrar la constante y el exponente de la ley de potencia, junto con identificar el mecanismo de interacción dislocaciones-límite de grano y comparar los resultados obtenidos con la bibliografía.

Para lograr los objetivos específicos, la metodología corresponde a realizar una extensiva revisión bibliográfica, manufacturar cinco probetas con distintos tamaños de grano nanométrico y evaluar el esfuerzo de fluencia de cada una de ellas. Se debe determinar el tiempo de molienda de los polvos de cobre para manufacturar las probetas, extruirlas en caliente y finalmente recocerlas para lograr distintos tamaños de grano, con densidad de dislocaciones constante. Las probetas se analizan con SEM para verificar el tamaño de grano y defectos de manufactura, DRX para evaluar el tamaño de cristalita y microdeformación, y con la máquina de ensayos de compresión para determinar el límite de fluencia.

Los principales resultados corresponden a que el exponente es igual a 1, coincidiendo con el modelo de Pande y Masumura. La constante a temperatura ambiente es de 2,6Gb, la cual está influenciada por los defectos de manufactura del proceso de pulvimetalurgia, como poros y contaminación con la cápsula de extrusión. El mecanismo predominante es el de apilamiento de dislocaciones, el cual, dado el tamaño nanométrico de los granos, poseen una menor acción en el grano contiguo.

Tabla de Contenido

1. Introducción.....	1
1.1. Objetivo General.....	2
1.2. Objetivos Específicos.....	2
1.3. Alcances.....	2
2. Metodología y Procedimiento Experimental.....	3
2.1. Metodología.....	3
2.2. Procedimiento Experimental.....	4
2.2.1. Recopilación de Información.....	4
2.2.2. Manufactura de Probetas.....	4
2.2.3. Análisis de Probetas.....	6
2.3. Diagrama de Bloques.....	7
3. Antecedentes.....	8
3.1. Modelos Teóricos.....	8
3.1.1. Refinamiento de Grano.....	8
3.1.2. El Efecto Hall-Petch.....	8
3.1.3. El Efecto Hall-Petch Inverso.....	9
3.1.4. Régimen de Transición.....	10
3.1.5. Endurecimiento por Otros Mecanismos.....	11
3.1.6. Resultados Anteriores.....	12
3.2. Procesos e Instrumentación.....	14
3.2.1. Pulvimetalurgia.....	14
3.2.2. Recristalización.....	15
3.2.3. Crecimiento de Grano.....	17
3.2.4. Difracción de Rayos X.....	18
3.2.5. Microscopios Óptico y SEM.....	21
3.2.6. Ensayo de Compresión.....	21
4. Resultados.....	23
4.1. Estudio de Polvos.....	23
4.2. Estudio de Probetas.....	24
4.2.1. Imágenes SEM.....	24
4.2.2. Resultados de DRX.....	26
4.2.3. Aporte del Refinamiento de Grano.....	26
5. Análisis de Resultados.....	27
6. Discusión.....	29
7. Conclusiones y Proyecciones.....	32
8. Bibliografía.....	33
Anexos.....	34

1. Introducción

Existen diversos mecanismos de endurecimiento de metales. Éstos incluyen el endurecimiento por deformación plástica, por solución sólida, por precipitación y por refinamiento de grano. En particular, el refinamiento de grano consiste en disminuir el tamaño de los granos del metal para generar una mayor cantidad de bordes de grano. Los bordes de grano corresponden a discontinuidades que impiden el movimiento de las dislocaciones. Por lo tanto, a menor tamaño de grano, mayor es el esfuerzo de fluencia del material en condiciones de temperatura ambiente y de grano micrométrico.

El aporte del refinamiento de grano en el esfuerzo de fluencia de una gran variedad de materiales metálicos está modelado por una ley de potencia, llamada el efecto Hall-Petch. Éste establece que el aumento del esfuerzo de fluencia producto del tamaño de grano corresponde a una constante por el tamaño medio de grano elevado a menos un medio.

En el contexto de un estudio de creep en cobre reforzado con carburo de titanio nanométrico producido por pulvimetalurgia, es necesario conocer el valor del aporte del refinamiento de grano a temperatura ambiente. Durante tal estudio se han observado discrepancias entre lo predicho en la teoría y lo observado en el laboratorio para el aporte del tamaño de grano a una escala nanométrica. Tanto la constante como el exponente de la ley de potencia generan diferencias. Por esta razón se busca estudiar el caso de cobre puro a temperatura ambiente, con tamaño de grano nanométrico, replicando el proceso de manufactura de pulvimetalurgia.

La pulvimetalurgia consiste en la sinterización de polvos finos de metales puros o aleaciones para crear piezas. Sus principales etapas son la obtención de polvos, molienda de polvos, compactación en frío y sinterización/extrusión en caliente.

Para medir el tamaño de cristalita se utiliza el método de difracción de rayos X o DRX. Éste método permite el estudio detallado de la estructura cristalina de los metales. Utilizando esta herramienta se pueden verificar las características microestructurales de la red cristalina de los polvos de cobre y de las probetas a ensayar. El tamaño de cristalita se aproxima al tamaño de grano. Para medir el esfuerzo de fluencia de las muestras, se utiliza un ensayo de compresión.

Por lo tanto, lo que busca el presente estudio es obtener, para el cobre a temperatura ambiente producido a través de pulvimetalurgia, el valor de la constante y el exponente del modelo de la ley de potencia. En consecuencia, se plantean los siguientes objetivos y se establecen los siguientes alcances.

1.1. Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo de titulación es encontrar la relación que existe entre el tamaño medio de grano y el límite de fluencia en compresión del cobre a temperatura ambiente. Para lograrlo, se proponen los siguientes objetivos específicos.

1.2. Objetivos Específicos

Los objetivos específicos del presente trabajo corresponden a:

- a) Determinar el exponente del tamaño de grano para el modelo de ley de potencia.
- b) Obtener la constante del modelo para el cobre a temperatura ambiente.
- c) Comparar los resultados obtenidos experimentalmente con los mostrados en la bibliografía para distintos modelos, y sugerir el mecanismo predominante de interacción dislocaciones-límite de grano.

1.3. Alcances

Los alcances del presente estudio contemplan:

- Realizar experiencias a temperatura ambiente.
- Trabajar en un rango nanométrico de tamaño medio de grano.

2. Metodología y Procedimiento Experimental

Para cumplir los objetivos general y específicos se plantea la siguiente metodología, donde se indican parámetros fijos, respuestas, materiales y equipos. Luego se detalla el procedimiento experimental, separado en tres tareas principales: recopilación de información, manufactura de probetas y análisis de probetas. Finalmente, se presenta el diagrama de bloques de los procesos y análisis.

2.1. Metodología

En una etapa preliminar, se determina el tiempo de molienda para el cual el tamaño de grano permanece aproximadamente constante. Para este propósito, se muelen polvos de cobre por 0, 10, 15 y 20 horas, y se estudia su tamaño de cristalita a través de DRX. Tras esto, se procede a realizar la experiencia.

A continuación se muestran las variables, los parámetros fijos, las respuestas a evaluar y los materiales necesarios para realizar la experiencia.

La variable de la experiencia corresponde al tamaño medio de grano, obtenido a través de distintas temperaturas de recocido (sin recocer, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C) y medido a través de difracción de rayos X. Tras la extrusión en caliente se espera obtener una densidad de dislocaciones baja, tal que no sea modificada considerablemente por los posteriores recocidos de crecimiento de grano.

Los parámetros fijos de la experiencia son:

- Medio de molienda: hexano.
- Atmósfera de molienda: nitrógeno.
- Razón de bolas/polvo: 10:1.
- Diámetro de bolas: 5 mm.
- Velocidad de molienda: 500 RPM.
- Tipo de molino: Atritor.
- Temperatura de extrusión: 700 °C.
- Tiempo de calentamiento para la extrusión: 20 min.
- Razón de áreas de extrusión: 10:1.
- Tiempos de recocido: 1 hora.
- Temperatura de ensayos de compresión: ambiente.
- Tiempo de molienda: determinado en la etapa preliminar.

Las respuestas a medir son:

- El tamaño de cristalita y la microdeformación, medida a través de DRX.
- El esfuerzo de fluencia, medido a través de ensayo de compresión.
- El valor del exponente de la ley de potencia, obtenido a través de una regresión lineal de los datos de tamaño de grano y esfuerzo de fluencia de cada probeta.

- El valor la constante de la ley de potencia, obtenido a través de una regresión lineal de los datos de tamaño de grano y esfuerzo de fluencia de cada probeta.

Los materiales utilizados son:

- Polvos elementales de cobre, de 99% de pureza. 10% máximo sobre malla 325 (44 micrómetros). Tamaño de partícula: 8-11 micrómetros.
- Hexano técnico, utilizado como medio de molienda y para la limpieza de vasijas y otros aparatos. Se adquiere en Distribuidora Científica.
- Bolas de rodamientos, de 5 mm de diámetro inoxidables. Adquiridos en Rodamundo.
- Nitrógeno, utilizado como atmósfera de molienda. Adquirido en INDURA, con un 99,9% de pureza.

La lista de equipos, elementos y software necesarios para realizar este trabajo es:

- Hornos.
- Prensas hidráulicas.
- Molino Attritor.
- Torno.
- Elementos para extrusión (matriz, punzón, guía del punzón, guía del perfil).
- Microscopio óptico.
- Microscopio SEM, marca *JEOL*, modelo *JSM-IT300LV*.
- Equipo de difracción de rayos X.
- Máquina de ensayos de tracción/compresión *SWICK*, modelo *ProLine*.
- Software *MATLAB*.
- Software *EXCEL*.
- Software *X'Pert HighScore Plus*.

2.2. Procedimiento Experimental

Para lograr los objetivos propuestos, se plantea el siguiente procedimiento experimental con tres principales tareas.

2.2.1. Recopilación de Información

Se debe realizar una extensiva revisión bibliográfica y recopilación de información relevante y actualizada respecto del tema de investigación. Dicha recopilación debe llevarse a cabo a lo largo de todo el estudio, para que permita tanto la formación de una sólida base conceptual como la permanente verificación de los procedimientos ejecutados. De esta forma se asegura que las tareas siguientes puedan completar satisfactoriamente los objetivos específicos.

2.2.2. Manufactura de Probetas

Para alcanzar los objetivos específicos a) y b), se fabrican 5 probetas con distintitos tamaños medios de grano. Las probetas deben poseer una densidad de dislocaciones que haga que el

endurecimiento por densidad de dislocaciones sea despreciable. En consecuencia, se debe trabajar en un estado microestructural donde la densidad de dislocaciones sea reducida. Los distintos tamaños de grano se pueden obtener a partir de diferentes temperaturas y tiempos de recocido de las probetas. Adicionalmente, se puede variar el tiempo y velocidad de la molienda para obtener distintos tamaños de grano.

Por lo tanto, en una etapa preliminar, se debe determinar el tiempo de molienda de los polvos de cobre. Para esto, se utiliza una velocidad fija de 500 RPM en el molino Atritor del Laboratorio de Pulvimetalurgia del Departamento de Ingeniería Mecánica (DIMEC) de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM). Los polvos de cobre se muelen por 5, 10, 15 y 20 horas. Se utiliza hexano como medio de molienda, nitrógeno como atmósfera y bolas de acero inoxidable de 5 mm de diámetro. La razón bolas/polvo es de 10:1. Dentro de la vasija del molino se muelen 100 g de polvos de cobre con 1 kg de bolas y 700 ml de hexano para cada tiempo.

A través de un análisis de difracción de rayos X del Departamento de Física de la FCFM, se obtiene el difractograma de cada una de las muestras de polvos con distintos tiempos de molienda. Se determina el tamaño de cristalita utilizando el método de Rietveld, con la ayuda del profesor Dr. Rodrigo Espinoza. Se obtiene la evolución del tamaño medio de grano con respecto al tiempo de molienda al aproximar el tamaño de cristalita al tamaño de grano, y se selecciona un tiempo fijo al cual moler para fabricar las probetas. El tiempo seleccionado corresponde al valor a partir del cual la disminución del tamaño de grano con respecto al tiempo es aproximadamente constante, debido a que ya se ha alcanzado una elevada deformación plástica.

Tras lo anterior, se procede a realizar la experiencia. Los polvos molidos al tiempo seleccionado deben compactarse a temperatura ambiente. Ésto es realizado en una prensa hidráulica del Laboratorio de Pulvimetalurgia de la FCFM. La prensa aplica una presión de 600 bar sobre cápsulas de cobre con el polvo en su interior, lo que genera una pieza maciza de cobre. Las cápsulas, de cobre comercial, son de un diámetro y altura de $\frac{3}{4}$ y $1\frac{1}{4}$ de pulgada, respectivamente, previo a la compactación. En uno de los extremos de la cápsula, existe una perforación de $\frac{1}{4}$ de pulgada utilizada para aplicar vacío a la misma y evitar la oxidación de los polvos durante la extrusión.

Seguido a esto, se lleva a cabo la etapa de extrusión en caliente y sinterizado. En este punto, las cápsulas con el polvo compactado en su interior son calentadas a una temperatura de 700°C por 20 minutos para que se permita tanto la sinterización dentro de la pieza de cobre como la extrusión en caliente. La matriz de extrusión es calentada a 700°C por una hora, en tanto que el punzón, su guía y la guía del perfil se calienta a 200°C por una hora. Para esto, son utilizados los hornos y la prensa del taller mecánico de la FCFM. El resultado de la extrusión es una varilla de 8 mm de diámetro y aproximadamente 30 cm de largo, la cual es cortada y torneada para remover los restos de cápsula que quedan en la misma. Tras esto, se obtienen varias probetas de 11 mm de alto y 6 mm de diámetro.

Las probetas son pulidas a espejo y atacadas químicamente para contrastar los bordes de grano, para luego ser observadas en un microscopio óptico. En esta etapa se busca identificar probetas que posean una excesiva cantidad de restos de la cápsula de extrusión al interior de las mismas. Los restos de la cápsula son identificados por granos de gran tamaño (micrométricos) rodeados de grietas. Se seleccionan las 5 probetas menos contaminadas con la cápsula.

Finalmente, se realiza un recocido con el objetivo de hacer crecer el grano. Para cada una de las 5 probetas, se emplean distintas temperaturas de recocido para obtener distintos tamaños finales de grano. Se fija un tiempo de 1 hora de recocido, con temperaturas de 200°C, 300°C, 400°C, 500 °C y sin recocer. Para este propósito, se utilizan los hornos del taller mecánico de la FCFM. Adicionalmente se realiza un recocido a una muestra a 800°C por dos horas, para ser utilizada como referencia durante el análisis de DRX, con el fin de determinar el error instrumental del ensayo.

2.2.3. Análisis de Probetas

Para cada probeta se debe obtener el tamaño de grano, su microdeformación y su esfuerzo de fluencia. Para dicho propósito, las probetas son cortadas en tres partes: una parte de aproximadamente 2 mm de alto para ser enviada a DRX; otra de aproximadamente 2 mm que es analizada en el microscopio SEM para observar el orden del tamaño de grano y posibles defectos; y la parte final es ensayada en compresión.

Las probetas son atacadas con una solución para electropulido. Tras esto, el tamaño de grano y la microdeformación son obtenidos vía análisis de difracción de rayos X o DRX en el Departamento de Física de la FCFM, de donde se obtiene el difractograma para cada probeta. Se utiliza el software *X'Pert HighScore Plus* para remover el background o señal base de los difractogramas, identificar sus peaks y obtener sus principales valores. A continuación, se utiliza el método de Williamson-Hall para obtener el tamaño de cristalita y la microdeformación de las muestras. El tamaño de cristalita se aproxima al tamaño de grano, en tanto que se verifica que la microdeformación sea aproximadamente constante para todas las probetas.

Se utiliza el microscopio SEM de la facultad de Odontología de la Universidad de Chile para estudiar las probetas de cobre, tras ser pulidas a espejo y atacadas químicamente para contrastar los bordes de grano. Se verifica la existencia de defectos producto de la manufactura y se obtiene un orden de magnitud de tamaño de grano para respaldar los datos de DRX.

Por otra parte, el valor del esfuerzo de fluencia se obtiene con la máquina de ensayos *SWICK* del Departamento de Ingeniería Mecánica. Los ensayos son realizados con una velocidad de deformación de 5 mm/min, a temperatura ambiente. En la curva de esfuerzo-deformación generada en dicho ensayo, se rescata el esfuerzo de fluencia a un 0,2% de deformación plástica.

El esfuerzo de fluencia obtenido es un valor que considera todos los mecanismos de endurecimiento del material ensayado. En el caso de esta experiencia, al tratarse de cobre puro recristalizado, los dos principales mecanismos son el refinamiento de grano y el esfuerzo de fricción inicial. En consecuencia, a los valores del esfuerzo de fluencia se le deben restar el esfuerzo de fricción, constante para todas las probetas, y así obtener el aporte del tamaño de grano para cada una.

Se grafican los aportes de refinamiento de grano a los esfuerzos de fluencia en función del tamaño de grano y se realiza una regresión de ley de potencia en *EXCEL*, con el método de mínimos cuadrados. De esta forma se pueden obtener los coeficientes de la ley de potencia de los objetivos específicos a) y b).

Para llevar a cabo el objetivo específico c), se deben utilizar los datos obtenidos anteriormente y contrastar con los estudios previos y la documentación existente. Adicionalmente se debe identificar el mecanismo predominante de interacción dislocaciones-límite de grano y concluir.

2.3. Diagrama de Bloques

A continuación se ilustra el diagrama de bloques de la experiencia, resumiendo las principales actividades.

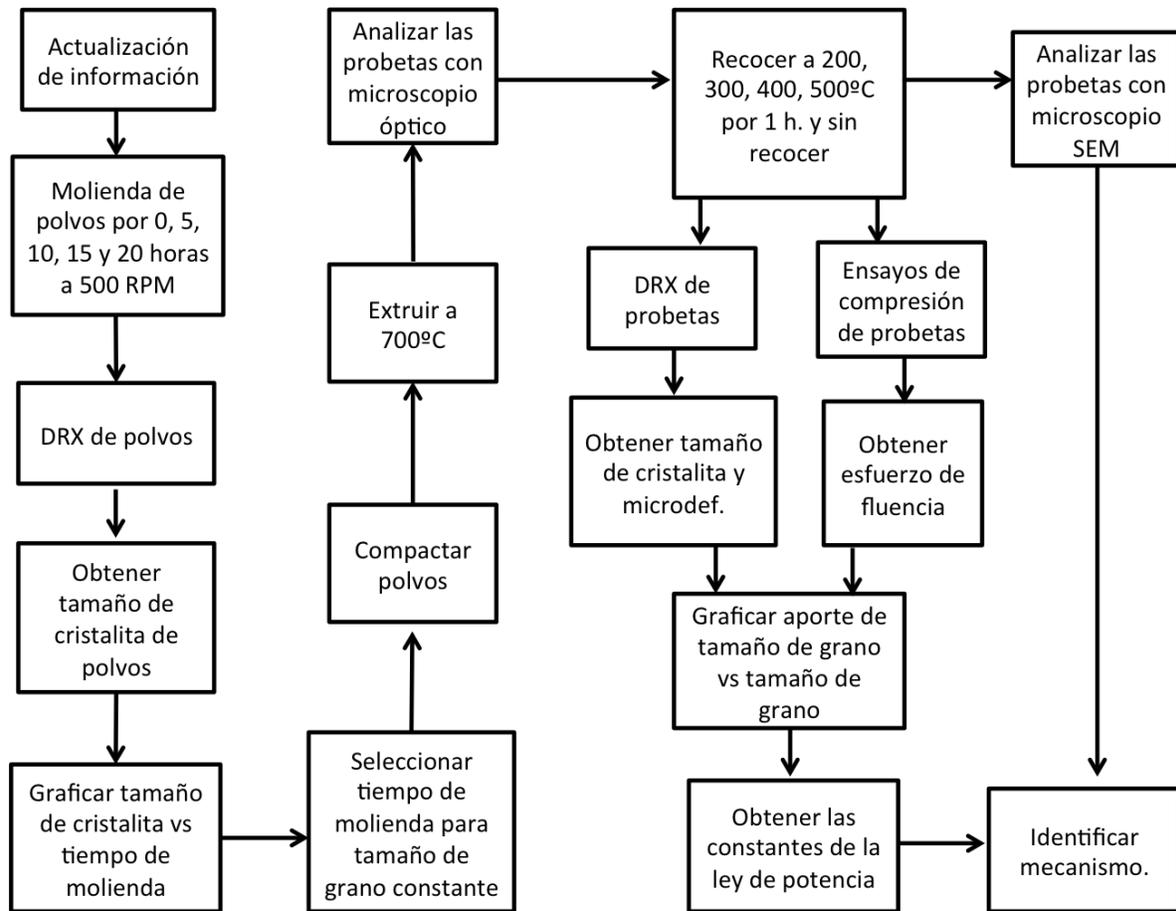


Figura 2.1. Diagrama de bloques de la metodología

3. Antecedentes

En la siguiente sección se revisan los conceptos de mayor relevancia para el trabajo de título. Se separan los contenidos en dos grupos. El primero abarca los modelos teóricos de endurecimiento y el segundo los procesos e instrumentación utilizados en el presente trabajo.

3.1. Modelos Teóricos

A continuación se procede a explicar la fenomenología física de los distintos modelos de endurecimiento relevantes para esta experiencia.

3.1.1. Refinamiento de Grano

Los bordes de grano pueden fortalecer o debilitar un material, dependiendo de la temperatura, la velocidad de deformación y la pureza del metal. A temperaturas menores a la mitad de la temperatura de fusión (aproximadamente) y a velocidades relativamente grandes de deformación (tales que los efectos de la restauración no son significativos) los bordes de grano aumentan la tasa de endurecimiento por deformación al impedir el movimiento de dislocaciones en la red cristalina, y por tanto, la resistencia mecánica del material. En contraste, a altas temperaturas y bajas velocidades de deformación (como el caso de deformación por creep) la deformación se localiza en los bordes de grano, por lo que se debilita el material [1].

Para el caso donde se da endurecimiento, muchos autores describen la relación para un determinado material entre el esfuerzo de fluencia y una dimensión relevante de la microestructura del mismo a través de una ley de potencia [2], de la forma

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{OM} + kl^{-x} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde σ_y es el esfuerzo de fluencia, l es la dimensión relevante, x es el exponente que interpreta la fenomenología física del comportamiento del material y σ_0 junto con k son constantes del mismo. El término σ_{OM} , que corresponde al endurecimiento por otros mecanismos, en esta experiencia se considera despreciable, como se explica más adelante. Debido a que el objetivo de este trabajo es encontrar el aporte exclusivo del refinamiento de grano, de ahora en adelante se estudia el efecto del aporte al endurecimiento del tamaño de grano $\Delta\sigma_{TG}$, definido como

$$\Delta\sigma_{TG} = (\sigma_y - \sigma_0) = kl^{-x} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

3.1.2. El Efecto Hall-Petch

En metales policristalinos, como el caso del cobre, los granos contiguos tienen diferentes orientaciones cristalográficas y, desde luego, un límite de grano común, tal como se aprecia en la Figura 3.1. El mecanismo de interacción dislocaciones-límite de grano, para materiales a bajas

temperaturas, altas velocidades de deformación y tamaño de grano micrométrico, se describe a continuación.

Los bordes de grano son barreras para el deslizamiento, provocando que las dislocaciones se apilen a lo largo de los planos de deslizamiento en los bordes de grano. A mayores esfuerzos aplicados sobre el material, se genera un mayor apilamiento de dislocaciones. Se tienen grandes esfuerzos de corte en la punta de la pila de dislocaciones, el cual puede llegar a ser lo suficientemente grande para activar fuentes de emisión de dislocaciones en el grano contiguo a través del borde de grano.

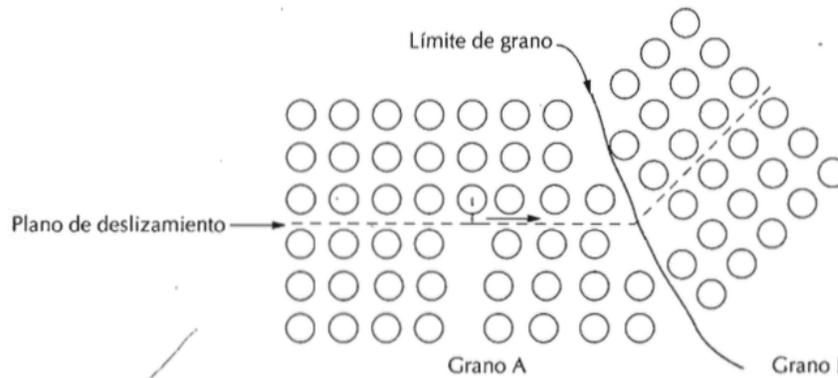


Figura 3.1. Esquema de un límite de grano [3]

Hall y Petch modelaron el mecanismo previo. Mostraron que, para el hierro y el aceros, el valor del exponente se ajusta a $x = 1/2$ al utilizar el tamaño medio de grano d como dimensión microestructural relevante, obteniendo la relación

$$\Delta\sigma_{HP} = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

conocido como el Efecto Hall-Petch. Dicha relación es utilizada para una gran gama de metales que va más allá del hierro y el acero, por lo que k_{HP} depende del material a estudiar. En consecuencia, la relación final para el esfuerzo de fluencia de acuerdo a Hall-Petch es

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Para el caso del cobre con un recocido de recristalización (es decir, con deformación despreciable) la constante posee un valor de $k_{HP} = 0,14 \text{ MPa} \cdot \sqrt{m}$, en tanto que $\sigma_0 = 20 \text{ MPa}$ corresponde a un esfuerzo de fricción, necesario para mover una dislocación a través de un monocristal [4].

3.1.3. El Efecto Hall-Petch Inverso

Cuando el tamaño de grano se acerca a un cierto valor crítico, del orden de los 10 nm, otros mecanismos comienzan a tomar protagonismo. Esto conlleva a que el aumento de la resistencia

mecánica a medida que se disminuye el tamaño de grano llegue a un máximo en dicho valor crítico, y que en consecuencia, los materiales que posean tamaño de grano menor a tal valor presenten menor esfuerzo de fluencia.

Éste es el Efecto Hall-Petch Inverso. Existen diversas proposiciones de mecanismos predominantes para materiales con tamaño de grano menor al crítico. Sin embargo, uno de los modelos de mayor aceptación corresponde al del fenómeno de Coble Creep. Este tipo de Creep ocurre cuando existe difusión atómica a lo largo de los bordes de grano. Esto genera un flujo neto de material, produciendo un deslizamiento de los bordes de grano. Este mecanismo facilita la deformación plástica del material, reduciendo su esfuerzo de fluencia, como se observa en la Figura 3.2. Adicionalmente, al tratarse de un tipo de Creep, este mecanismo es dependiente de la temperatura y la velocidad de deformación [5].

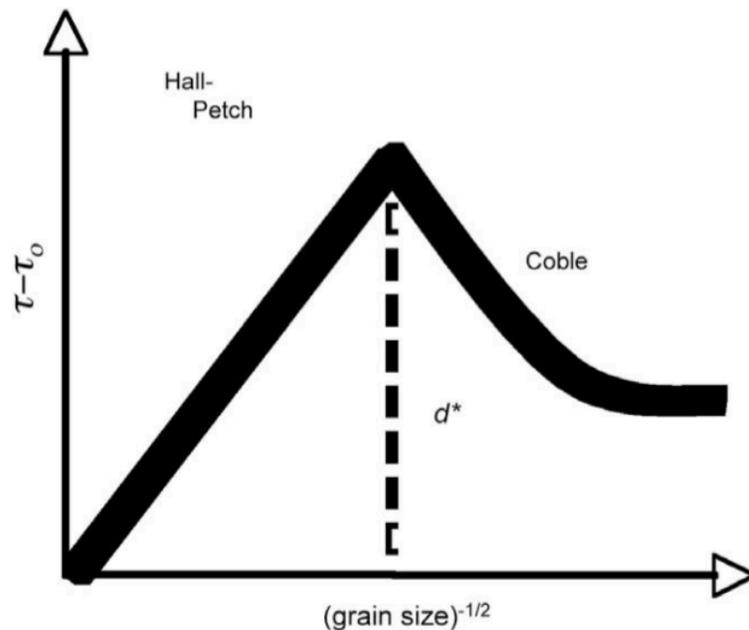


Figura 3.2. Esquema del aporte del tamaño de grano en función del inverso de la raíz del tamaño de grano [5]

3.1.4. Régimen de Transición

Entre las zonas de Efecto Hall Petch y la de Efecto Hall Petch Inverso existe un régimen intermedio de transición, el cual es la zona de interés para este trabajo. Éste régimen domina entre tamaños de grano del orden de los 100 nm y el tamaño de grano crítico. Durante esta zona, sigue existiendo endurecimiento producto de la disminución del tamaño de grano. Sin embargo, este endurecimiento es menor al predicho por el modelo de Hall Petch.

Modelo de Cambio de Pendiente

Algunos autores [6] atribuyen este comportamiento a factores relacionados con la manufactura del material, como un mal sinterizado de las partículas, presencia de poros o contaminación. Estos factores son más relevantes en el esfuerzo de fluencia del material a medida que los granos alcanzan una escala nanométrica. Dicho fenómeno se traduce en un cambio de la constante de Hall Petch, como se ve en la Figura 3.3.

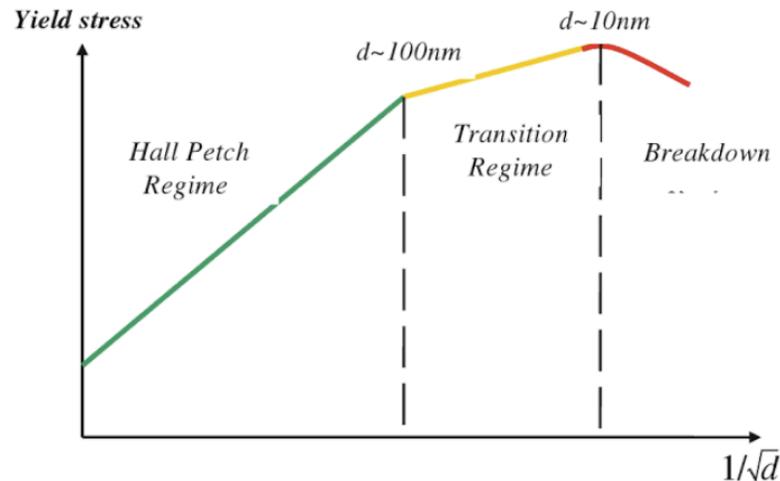


Figura 3.3. Distintas zonas para el aporte del tamaño de grano [6]

Modelo de Pande y Masumura

Otros autores sostienen que, en la zona de transición, el mecanismo de apilamiento de dislocaciones sigue siendo dominante. Sin embargo, como los granos poseen un tamaño pequeño, la capacidad de apilar dislocaciones se ve reducida, por lo que la acción de las pilas de dislocaciones de un grano sobre el grano contiguo es menor. Este mecanismo se traduce en el modelo propuesto por Pande y Masumura [5], el cual utiliza un exponente de $x = 1$ y una constante proporcional al módulo de elasticidad en corte y al vector de Burgers del metal, es decir

$$K_{PM} = F \cdot Gb \quad (\text{Ec. 3.5})$$

donde $G = 45 \text{ GPa}$ es el módulo de elasticidad en corte y $b = 0.256 \text{ nm}$ es el vector de Burgers del cobre [4] y F es un factor a determinar. Por lo tanto, el aporte del tamaño de grano queda

$$\Delta\sigma_{PM} = \frac{K_{PM}}{d} \quad (\text{Ec. 3.6})$$

En consecuencia, se tiene una relación para el esfuerzo de fluencia de

$$\sigma_y = \sigma_0 + F \cdot \frac{Gb}{d} \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde $\sigma_0 = 20 \text{ MPa}$ [4] es el esfuerzo de fricción.

3.1.5. Endurecimiento por Otros Mecanismos

A continuación se procede a explicar las razones por las cuales los otros mecanismos de endurecimiento son despreciables en esta experiencia, haciendo que σ_{OM} sea aproximadamente nulo.

Endurecimiento por Densidad de Dislocaciones o Trabajo en Frío

En un material metálico, el deslizamiento de las dislocaciones permite la deformación plástica del mismo. Adicionalmente, un metal al ser deformado plásticamente genera nuevas dislocaciones. Éstas generan esfuerzos residuales en el material, las cuales dificultan el movimiento de las demás dislocaciones. En consecuencia, a mayor densidad, mayor es su esfuerzo de fluencia.

Besterci utiliza la siguiente fórmula para calcular el aporte de la densidad de dislocaciones

$$\Delta\sigma_D = 2\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde $\alpha = 0,2$ corresponde a un coeficiente para el cobre, ρ corresponde a la densidad de dislocaciones [7], $G = 45 \text{ GPa}$ es el módulo de elasticidad en corte y $b = 0.256 \text{ nm}$ es el vector de Burgers del cobre [4]. Un metal que ha tenido recocido de recristalización posee una densidad de dislocaciones del orden de $\rho \sim 10^{11} \text{ m}^{-2} = 10^{-7} \text{ nm}^{-2}$ [8]. Evaluando este valor en la Ec. 3.8, se tiene un endurecimiento por densidad de dislocaciones de $\Delta\sigma_D (10^{-7} \text{ nm}^{-2}) = 1,5 \text{ MPa}$. Para el presente trabajo, donde se ensayan muestras recocidas, dicho valor es despreciable en comparación al endurecimiento producto del refinamiento de grano. Por esta razón, se supone un endurecimiento por densidad de dislocaciones nulo.

Endurecimiento por Solución Sólida

Consiste en añadir átomos de un cierto elemento (soluto) a una red cristalina de otro elemento (solvente). Dichos átomos pueden ocupar posiciones intersticiales o sustitucionales en tal red, creando deformaciones en la misma. Las deformaciones generan esfuerzos que se oponen al deslizamiento de las dislocaciones, aumentando el esfuerzo de fluencia de la red cristalina. Durante todo momento, existe una sola fase en el material.

En el presente estudio se utilizan polvos de cobre puro, por lo que el endurecimiento producto de este mecanismo es nulo.

Endurecimiento por Precipitación

Corresponde a añadir una segunda fase en el material, generalmente en la forma de partículas de mayor tamaño que los átomos de la red cristalina. Esta segunda fase actúa como un obstáculo para el deslizamiento de dislocaciones, teniendo que cortar a través de ellas o rodearlas para poder seguir.

Al utilizarse polvos de cobre puro, no se puede generar una segunda fase en el material. Por esto, el aporte al esfuerzo de fluencia de este mecanismo es nulo.

3.1.6. Resultados Anteriores

Masumura y otros [9] realizaron modelos de curvas de Hall-Petch y Coble Creep (sin zona de transición) para el cobre puro, y compararon con datos obtenidos por una gran cantidad de autores para el esfuerzo de fluencia con respecto al inverso de la raíz del tamaño de grano, como

se ve en la Figura 3.4. En dicho trabajo, se analizan dos principales modelos. En la curva continua se pondera más el efecto de Coble Creep, lo que entrega un tamaño de grano crítico de 26 nm. En cambio, en la curva segmentada se pondera por una menor magnitud el efecto de Coble Creep, entregando un tamaño de grano crítico de 14 nm. La gran dispersión de familias de datos en la figura se explica por la cantidad de variables que afectan a los posibles mecanismos presentes, como la velocidad de deformación, temperatura, presencia de poros o contaminación, entre otros. Esto hace que la comparación de dos trabajos distintos sea muy difícil.

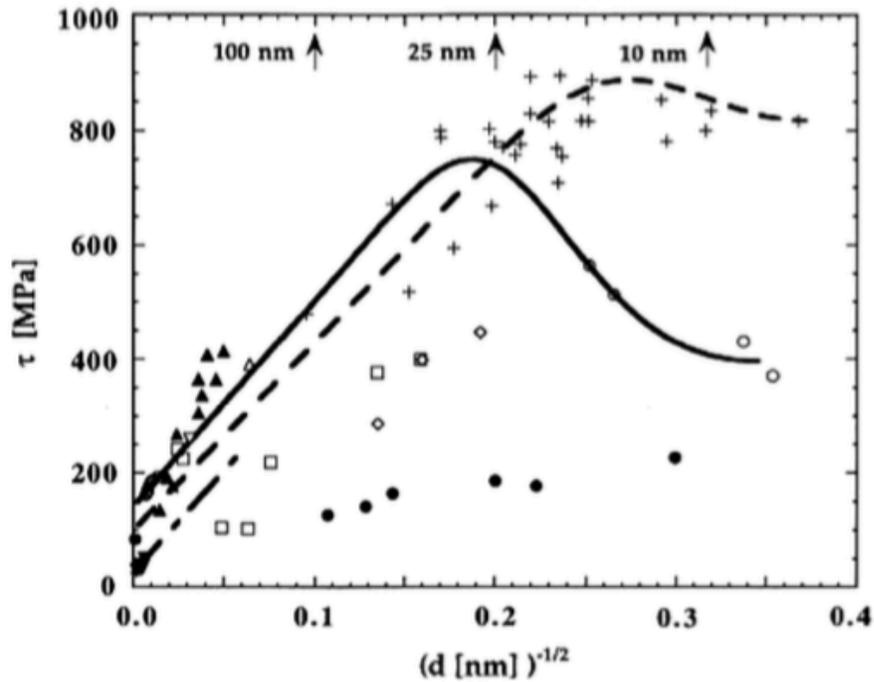


Figura 3.4. Modelos para datos de esfuerzo de fluencia vs. el T.G. a la -0,5 de diversos autores para el Cu puro[9]

3.2. Procesos e Instrumentación

En esta sección se busca exponer los distintos procesos utilizados para manufacturar las muestras a estudiar y revisar los instrumentos y técnicas utilizadas para medir las distintas variables.

3.2.1. Pulvimetalurgia

Las probetas a ensayar son creadas utilizando pulvimetalurgia. Éste es un proceso de manufactura que utiliza polvos finos de metales puros (como el hierro, cobre, aluminio y titanio) o aleaciones (bronces, latones, aceros) para crear piezas pequeñas de gran precisión. Productos típicos de este proceso incluyen rodamientos, herramientas de corte y árboles de levas. El proceso pulvimetalúrgico a utilizar consiste en:

Obtención de Polvos

Para el caso de los polvos de cobre a utilizar en este trabajo, se emplea la electrólisis. Barras de cobre se colocan como ánodos en una solución electrolítica y se aplica corriente. Tras un periodo de tiempo, la barra de cobre se desintegra y se deposita en el cátodo del sistema electrolítico en forma de polvos.

Molienda

Se emplea un molino Atritor, el cual consiste en una cubeta atravesada por un eje con paletas en direcciones radiales. El eje gira a grandes velocidades para moler el cobre. Se utiliza el hexano como líquido de molienda. Este proceso produce refinamiento de la microestructura (disminución del tamaño de grano) y un aumento de dislocaciones. Durante la molienda se presentan las siguientes etapas [10]:

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

La estructura obtenida finalmente está conformada por varias capas de orientación aleatoria, por

lo que la aleación resultante no ve afectada su anisotropía, lo cual es indeseable en materiales utilizados como conductores eléctricos.

Compactación en Frío

Se utilizan prensas hidráulicas para aplicar altas presiones en la matriz con polvos. Los polvos se compactan a temperatura ambiente y generan una pieza maciza. Dicha pieza debe ser retirada de la matriz aplicando la denominada fuerza de eyección.

Sinterizado/Extrusión en Caliente

Corresponde a calentar la pieza a temperaturas inferiores a la de fusión, 1085°C en el caso del cobre, para que ocurra difusión atómica entre las partículas compactadas. Además, se reducen los huecos presentes en las piezas. En el siguiente trabajo, el sinterizado se lleva a cabo en el proceso de extrusión en caliente.

La extrusión en caliente es un proceso utilizado para crear objetos de sección transversal constante. Se utiliza un punzón para forzar el paso de una pieza, calentada a elevadas temperaturas, a través de una matriz que posee una salida de menor sección transversal que la pieza original. El punzón es movido por una prensa hidráulica una guía que permite su correcto deslizamiento. En el libro *Machinery's Handbook* [11] se indica que el rango de temperaturas de extrusión en caliente del cobre es de 600 a 1100°C.

3.2.2. Recristalización

La recristalización es un proceso que toma lugar en un metal que fue previamente deformado plásticamente cuando es calentado a elevadas temperaturas. La energía térmica proporcionada al metal permite el movimiento de dislocaciones y la eliminación de esfuerzos residuales, en un proceso denominado recuperación. En el caso del cobre, que posee una mediana a baja energía de falla de apilamiento, la recuperación previo a la recristalización es baja [8]. La recristalización propiamente tal ocurre cuando se crean nuevos granos en los bordes de los granos originales, los cuales poseen una densidad de dislocaciones despreciable.

La recristalización toma menos tiempo a medida que el metal tenga un tamaño de grano más pequeño. Esto se debe a que la nucleación y crecimiento de los granos nuevos se origina en el borde de los granos antiguos. En consecuencia, a mayor cantidad de bordes de grano (es decir, menor tamaño de grano), mayor es el número de nucleaciones en un instante de tiempo.

Para obtener un orden de magnitud de los tiempos de recristalización, se presenta la Figura 3.5. En ella se observa la fracción volumétrica recristalizada en función del tiempo de una muestra de cobre, inicialmente deformada en frío a un 93%, calentada a 225°C. Se aprecian dos curvas de recristalización, cada una con tamaño inicial de grano distinto. Se observa que la muestra con un tamaño de grano inicial de 15 micrómetros recristaliza en menos de 100 segundos. Dado que, tras la molienda, los polvos poseen un tamaño de grano nanométrico, se espera que durante el

recocido previo a la extrusión (a 700°C por 20 minutos) la etapa de recristalización dure mucho menos que 100 segundos.

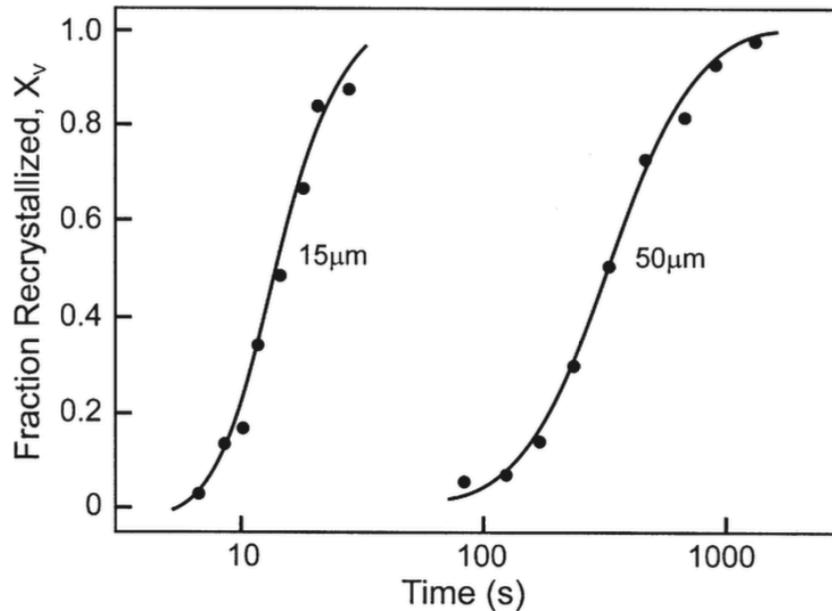


Figura 3.5. Fracción volumétrica recristalizada en función del tiempo para distintos T.G. iniciales de cobre a 225°C, con una deformación en frío inicial del 93%. [8]

Tras haber sido recocido previo a la extrusión, los polvos compactados proceden a ser extruidos. Durante esta etapa, el tipo de recristalización que ocurre se denomina recristalización dinámica discontinua. La recristalización dinámica toma lugar cuando existe recristalización durante trabajos de deformación plástica, como el caso de la extrusión en caliente. El proceso es discontinuo para metales con recuperación lenta debido a su mediana o baja energía de falla de apilamiento, como el caso del cobre.

En la Figura 3.6 se ilustra el proceso mencionado anteriormente. La recristalización dinámica se inicia en los bordes de los granos antiguos, mostrado en la Figura 3.6 (a) y (b). Los siguientes granos nuclean en los bordes de los granos nuevos, visto en la Figura 3.6 (c). Este proceso sigue hasta que se reemplaza completamente el grano original, como se ve en la Figura 3.6 (d). Las imágenes (a), (b), (c), y (d) muestran la evolución de la microestructura para tamaños iniciales de grano grandes. La figura (e) muestra el caso de un tamaño inicial de grano pequeño, donde no alcanza a ocurrir nucleación en los bordes de los nuevos granos. Esto quiere decir que, para tamaños de grano originales pequeños, el tamaño de grano permanece aproximadamente constante. En consecuencia, el tamaño de grano de los polvos compactados tras la extrusión misma debe ser menor o probablemente igual al tamaño de los polvos compactados salidos del recocido de extrusión.

Tras ser extruido, la varilla producida a partir de los polvos de extrusión sigue a alta temperatura. Por lo tanto, vuelve a ocurrir un proceso de recristalización tradicional si es que aun existiese deformación plástica tras la extrusión en caliente.

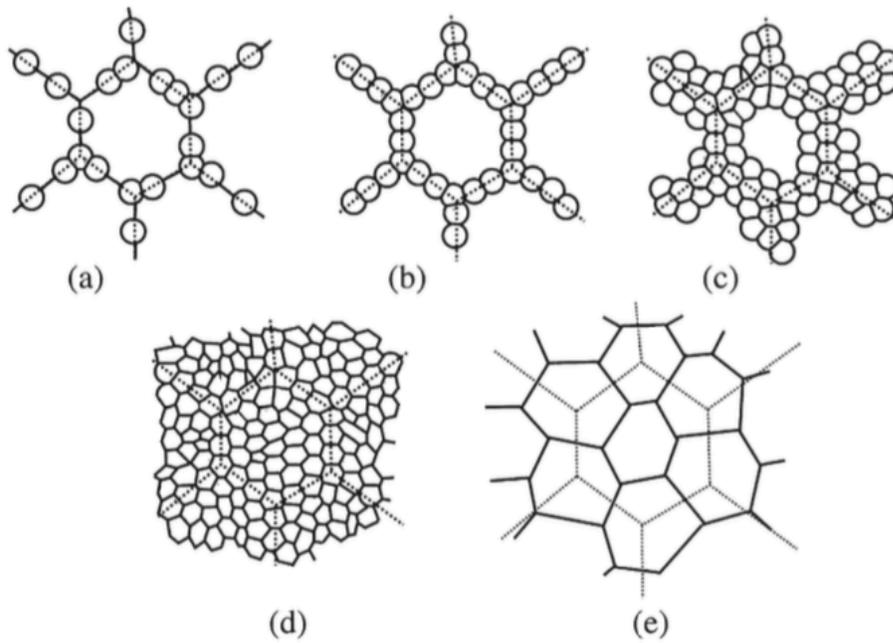


Figura 3.6. Esquema de recristalización dinámica [8]

3.2.3. Crecimiento de Grano

En un cristal recristalizado sometido a elevadas temperaturas, los granos tienden a crecer. Esto se debe a que las zonas de bordes de grano son de alta energía. Entonces, al entregarle al material una cierta energía de activación, éste pasa de un estado metaestable de mayor energía a un estado estable de menor energía al reducir el área total de bordes de grano, haciendo crecer al mismo. En la siguiente Figura 3.7 se muestra la evolución temporal del crecimiento de grano del cobre para distintas temperaturas de recocido, con un tamaño de grano inicial nanométrico. El crecimiento de grano sigue la ecuación empírica

$$d_f - d_0 = (\kappa t)^{1/n} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

donde d_f, d_0 corresponden al tamaño final e inicial de grano, κ es una constante dependiente de la temperatura, relacionada a la movilidad del borde de grano, n es el exponente de crecimiento de grano y t es el tiempo. Para el cobre recocido a 500°C , κ y n se estiman en $194 \text{ nm}^n\text{s}^{-1}$ y 2,8, respectivamente [12]. Esto entrega un $d_f - d_0 = 122 \text{ nm}$ para una hora de recocido, de acuerdo a la Ec. 3.9, siendo el máximo crecimiento de grano estimado para los recocidos.

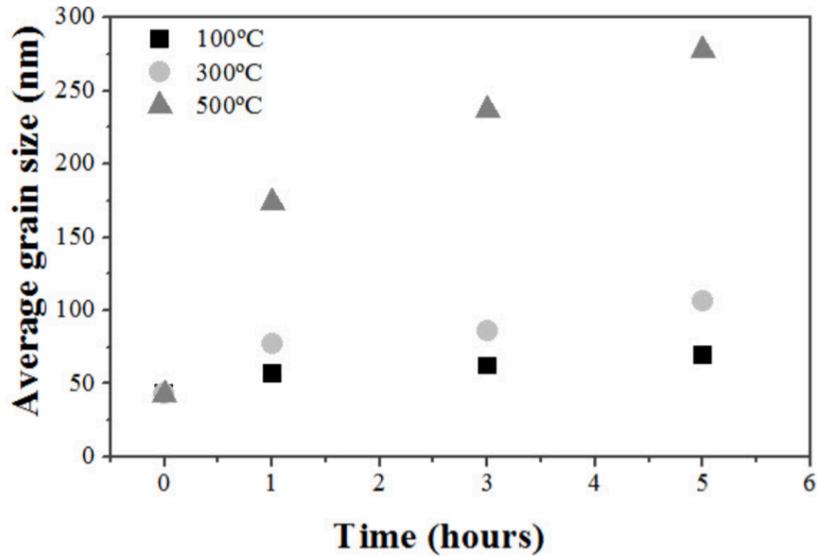


Figura 3.7. Crecimiento de grano del cobre para distintas temperaturas de recocido [12]

3.2.4. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X o DRX es un método que permite el estudio detallado de la estructura cristalina de los metales. Utilizando esta herramienta se pueden verificar las características microestructurales de la red cristalina de los polvos de cobre y de las probetas a ensayar. Entre ellas, se puede obtener el tamaño de cristalita a través de la difracción de rayos X irradiados sobre la muestra en un rango angular de incidencia.

La difracción es el fenómeno donde los rayos X interactúan con los electrones más externos de los átomos, los cuales reemiten radiación en distintas direcciones pero con la misma frecuencia. La radiación entre átomos cercanos interfieren entre sí de forma constructiva o destructiva.

La interferencia producida entre ellos es constructiva cuando la diferencia de fase de la radiación producida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esto se traduce en la Ley de Bragg

$$n\lambda = 2D\sin(\theta) \tag{Ec. 3.10}$$

Donde n es un entero positivo, λ es la longitud de onda, D es la distancia interplanar y θ es el ángulo incidente de la radiación. En a Tabla 3.1 se pueden ver los cinco primeros peaks predichos por la Ley de Bragg para el cobre, con su respectivo plano y ángulo 2θ .

Los rayos difractados interfieren constructivamente, y el receptor del difractómetro capta un peak energético. El conjunto de estos peaks es conocido como diagrama de difracción, y es único para cada estructura cristalina. De esta forma, por comparación con diagramas tabulados se puede determinar las fases cristalinas presentes en la muestra. Además de las fases presentes el análisis DRX permite conocer otros rasgos microestructurales, tales como tamaño de cristalita, y la microdeformación.

Tabla 3.1. Principales peaks de planos de difracción del cobre.

Peak	2θ [°]
(111)	43,3
(200)	50,4
(220)	74,1
(311)	89,9
(222)	95,1

La cristalita corresponde al mínimo dominio coherentemente ordenado. En cambio, los granos corresponden a zonas, dentro un material cristalino, con una determinada orientación, por lo que el tamaño de grano es mayor o igual al tamaño de cristalita. El tamaño promedio de grano difiere del tamaño promedio de cristalita cuando hay presencia considerable de maclas o bordes de grano de bajo ángulo (menor a 15°). Sin embargo, diversos autores no hacen distinción entre cristalita y grano. En este trabajo, el tamaño de cristalita es aproximado al tamaño de grano.

La microdeformación ocurre cuando existen desplazamientos de las celdas unitarias de sus posiciones originales debido a deformaciones en la red. La microdeformación tiene su origen en varios tipos de defectos cristalinos, entre los que se consideran las dislocaciones, fallas de apilamiento, distorsiones no uniformes de la red, entre otros.

El tamaño de cristalita, la microdeformación y el error instrumental del equipo contribuyen al ensanchamiento y corrimiento al peak de difracción. Si se logra determinar el aporte de cada efecto por separado se puede lograr caracterizar y cuantificar cada uno de los defectos involucrados. [13] En la Figura 3.8 se tiene una imagen esquemática donde se observa lo descrito anteriormente.

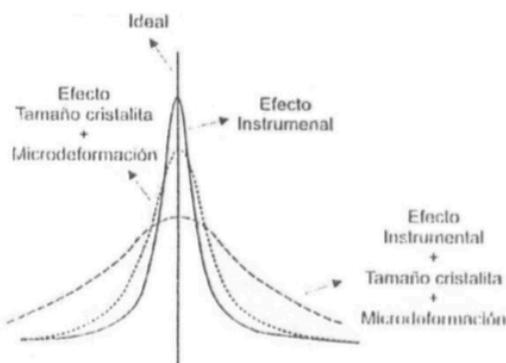


Figura 3.8. Esquema del aporte de los distintos defectos cristalinos al peak de difracción [13]

Para evaluar el ancho de los peaks se utiliza el ancho a la mitad del peak, también conocido como FWHM por sus sigla en inglés. Para obtener este valor, junto con el ángulo de aparición del peak, se utiliza el software *X'Pert HighScore Plus*, tras haber determinado el background o ruido base del difractograma y haber identificado los peaks.

Para calcular el ensanchamiento producto del error experimental, se debe realizar una calibración con una muestra que posea un tamaño de cristalita grande (de escala micrométrica) y que sus defectos cristalinos sean despreciables. Para esto, se realiza un recocido a 800°C por dos horas a

una muestra de las probetas extruidas para ser usada como referencia. Se verifica en el microscopio óptico su tamaño de cristalita, se obtiene su difractograma y se ajusta el ancho y el ángulo de aparición de sus peaks a la curva de Caglioti a través del método de los mínimos cuadrados. La curva de Caglioti es

$$\beta_{inst} = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde β_{inst} es el valor del error instrumental calculado en función del ángulo θ , en tanto que U , V y W son las constantes a ajustar.

Si se considera una distribución Lorentziana para los peaks del difractograma, el ensanchamiento producto del error instrumental se relaciona con el ancho observado mediante

$$\beta_{obs} = \beta_{inst} + \beta \quad (\text{Ec. 3.12})$$

donde β_{obs} es el ancho observado, β_{inst} es el calculado por la curva de Caglioti y β es el ensanchamiento producto del tamaño de cristalita y la microdeformación.

Método de Williamson-Hall

El método de Williamson-Hall entrega un valor del tamaño de cristalita y microdeformación, usando la relación

$$\beta \cos \theta = \frac{\zeta \lambda}{L} + 4\epsilon \sin \theta \quad (\text{Ec. 3.13})$$

donde β es el ensanchamiento producto del tamaño de cristalita y la microdeformación en radianes, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA} = 0,15406 \text{ nm}$ es la longitud de onda de DRX, $\zeta = 0,9$ es una constante geométrica, L es el tamaño de cristalita, θ es el ángulo de Bragg y ϵ es la microdeformación [13].

Usando el ensanchamiento y el ángulo de aparición de cada peak, se puede realizar una regresión lineal con el método de los mínimos cuadrados a las variables $\beta \cos \theta$ vs. $4 \sin \theta$. La pendiente de dicha recta entrega la microdeformación, en tanto que el corte con el eje Y entrega el valor de $\zeta \lambda / L$, de donde se puede determinar el tamaño de cristalita.

Método de Rietveld

El método o refinamiento de Rietveld busca ajustar, a través del método de los mínimos cuadrados, una simulación de un patrón de difracción a los datos obtenidos de DRX. Esta simulación se realiza utilizando ciertos parámetros del material a estudiar, los cuales se pueden obtener de bases de datos. Los parámetros son ajustados hasta minimizar la diferencia entre los datos de DRX y la simulación.

El método de Rietveld no requiere una calibración del error instrumental, ya que se puede obtener a partir de los parámetros. Dado que realizar una calibración con polvos no es factible, este método llevado a cabo por el profesor Dr. Rodrigo Espinoza para medir el tamaño de cristalita de los polvos de cobre. Esto se debe a que no se puede verificar con un microscopio óptico el tamaño de cristalita para polvos.

3.2.5. Microscopios Óptico y SEM

El microscopio óptico magnifica imágenes producidas por la luz visible a través de un sistema de lentes. Las muestras deben ser pulidas con lijas y paño hasta quedar a espejo, para luego ser atacadas químicamente con sustancias ácidas que contrasten los bordes de grano. El microscopio óptico se utiliza para ver estructuras de tamaño micrométrico.

El microscopio electrónico de barrido, o SEM por sus siglas en inglés, genera imágenes producidas por el reflejo de un haz de electrones. Puede generar imágenes de menores escalas que el microscopio óptico. Las muestras deben ser conductoras, y preparadas con pulido y atacado químico.

3.2.6. Ensayo de Compresión

El ensayo consiste en aplicar cargas compresivas a probetas de cobre. Para este trabajo, el ensayo debe realizarse con probetas a temperatura ambiente, a una deformación de 5 mm/min. La deformación de la probeta y la carga utilizada para generarla se registran para trazar un diagrama de fuerza vs. deformación real del material. A partir de los puntos de dicha curva se genera una de esfuerzo vs. deformación ingenieril, usando las siguientes relaciones.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Donde σ es el esfuerzo (ingenieril) de cada punto, F es la fuerza que ejerce la máquina de ensayos en cada punto, y A_0 es el área inicial de la sección transversal.

$$\varepsilon_r = \ln(1 + \varepsilon) \quad (\text{Ec. 3.15})$$

Donde ε_r es la deformación real en cada punto y ε es la deformación ingenieril en cada punto.

Una vez obtenidas las curvas de esfuerzo-deformación ingenieril, se puede rescatar el esfuerzo de fluencia de cada probeta en el límite entre el comportamiento elástico y plástico de la curva, típicamente a un 0,2% de deformación plástica, conocido como el *Offset Yield Strength*.

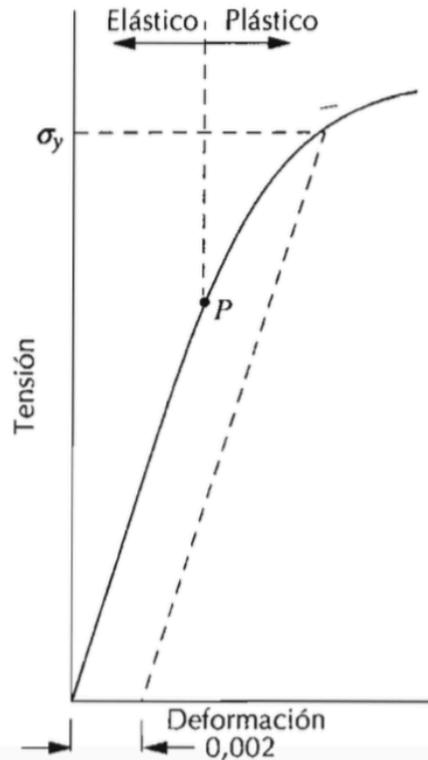


Figura 3.9. Esquema del *Offset Yield Strength* [3]

En la Figura 3.9. se observa un esquema de una curva de esfuerzo-deformación ingenieril. Para obtener el esfuerzo de fluencia, se traza una recta que corta al eje de las abscisas en un 0,2% de deformación, con una pendiente igual a la de la zona de deformación elástica de la curva. El punto de intersección entre dicha recta y la curva es el esfuerzo de fluencia.

El esfuerzo de fluencia del cobre de calidad comercial tiene un valor cercano a los 70 MPa. Para tener un orden de magnitud, si se utiliza la ecuación de Hall-Petch (Ec. 3.4) con el valor anterior se despeja un tamaño de grano de aproximadamente 7,8 micrómetros.

4. Resultados

En este apartado se presentan los principales resultados obtenidos en las etapas de estudio de polvos preliminar y de probetas.

4.1. Estudio de Polvos

Tras realizar la molienda de polvos de cobre por 0, 5, 10, 15 y 20 horas y ser enviados a DRX en el Departamento de Física de la FCFM, se obtienen los difractogramas para cada una de las muestras (véase Anexo A). Usando el refinamiento de Rietveld (realizado por el profesor Dr. Rodrigo Espinoza) se calculan los tamaños de cristalita de las muestras, los cuales son aproximados al tamaño de grano. En la Tabla 4.1 y la Figura 4.1 se observan los resultados obtenidos.

Tabla 4.1. Resultados de DRX de polvos.

Tiempo [h]	d [nm]
0	85
5	42
10	47
15	32
20	34

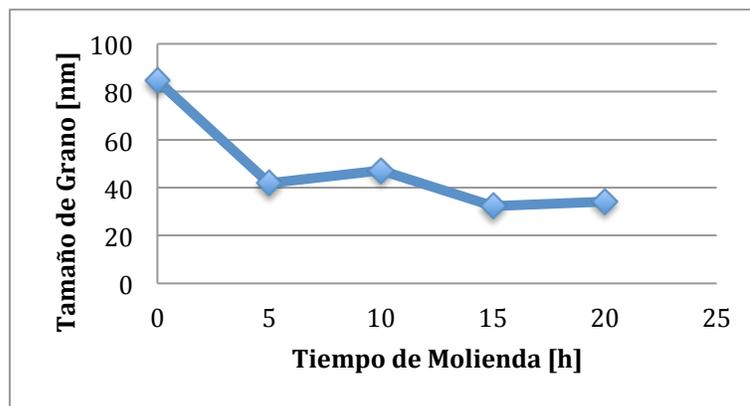


Figura 4.1. Evolución del tamaño de grano de polvos con respecto al tiempo de molienda

Se puede apreciar de la figura anterior que, a partir de las 5 horas de molienda, se produce una considerable reducción del tamaño de grano de los polvos. Durante las siguientes horas, el tamaño de grano permanece relativamente constante. A pesar de que a partir de las 5 horas se estabiliza el tamaño de grano, se selecciona un tiempo de molienda de 10 horas para las probetas. Se fija un valor mayor a las 5 horas con el fin de tomar una decisión conservadora.

4.2. Estudio de Probetas

A continuación se presenta el estudio realizado en las probetas recocidas a 200°C, 300°C, 400°C y 500°C por una hora, y la probeta sin recocer.

4.2.1 Imágenes SEM

Tras manufacturar las 5 probetas más la probeta de referencia y realizar los diferentes recocidos, se procede a observarlas con el microscopio SEM de la Facultad de Odontología de la Universidad de Chile.

En las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 si bien no se logra observar granos con claridad en toda la imagen, se observan granos en ciertas zonas particulares. Todos los granos observados no superan 1 micrómetro de tamaño, incluso en la muestra con el recocido a mayor temperatura. A pesar de ser imágenes que muestran un área particular dentro de toda la muestra, estas observaciones indican que el tamaño de grano a lo largo de todas las probetas es de escala nanométrica.

Por otro lado, en las Figuras 4.3 y 4.4 se aprecia una considerable cantidad de poros en las muestras. Dichos defectos poseen un tamaño del mismo orden que el de los granos observados, lo cual puede influir en el esfuerzo de fluencia de las probetas.

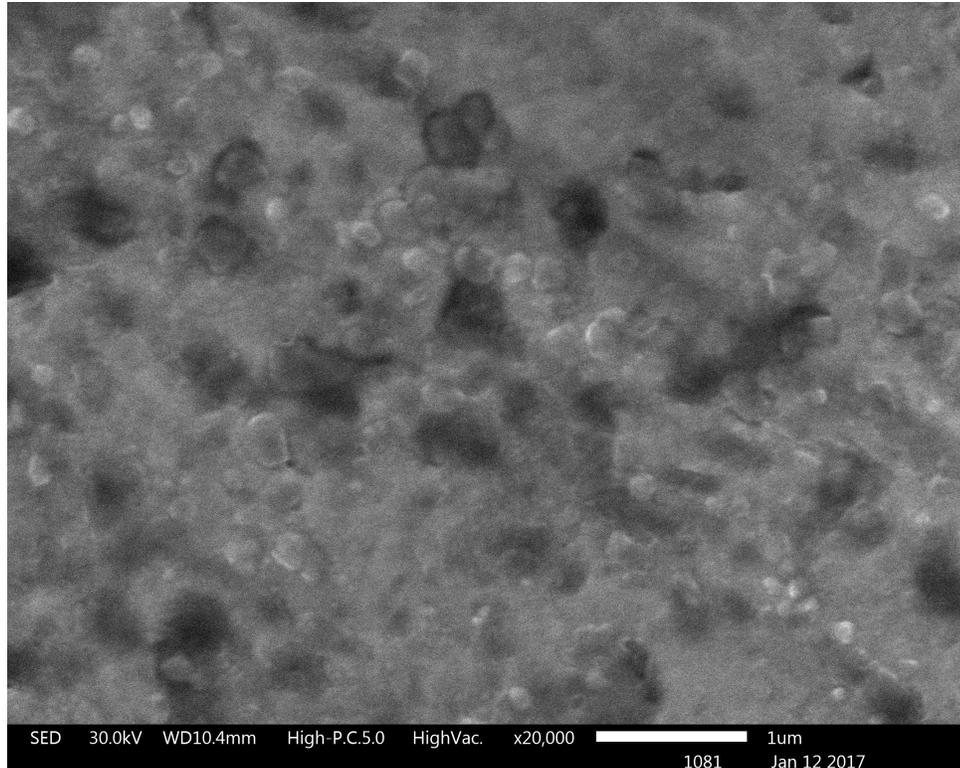


Figura 4.2. Imagen SEM de granos de probeta recocida a 500°C.

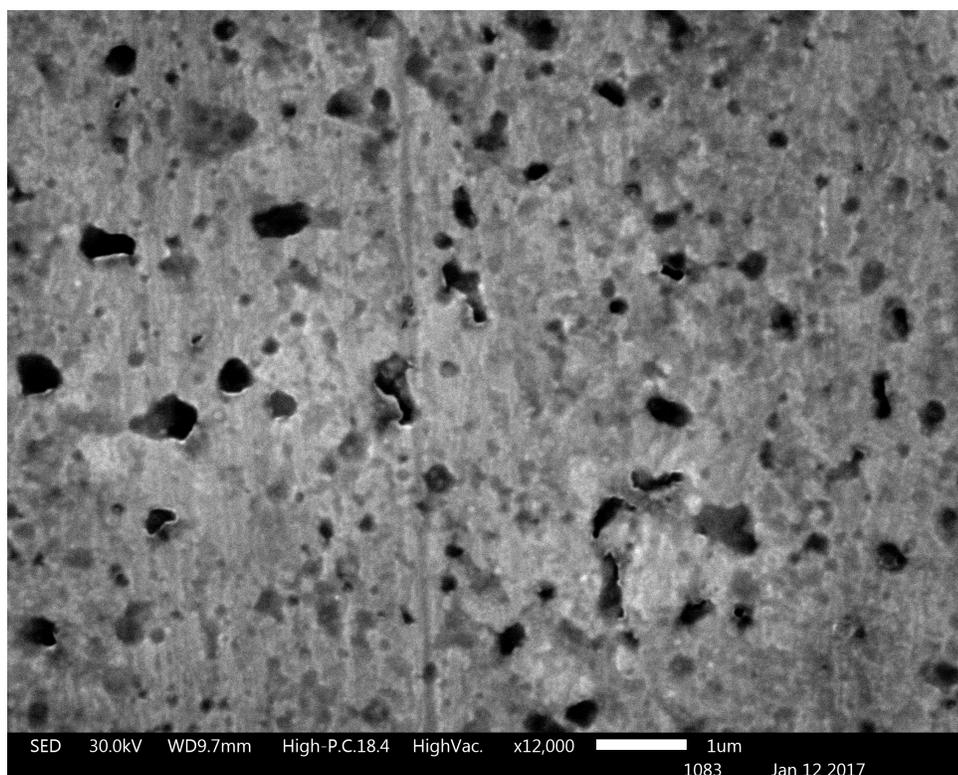


Figura 4.3. Imagen SEM de poros de probeta recocida a 200°C.

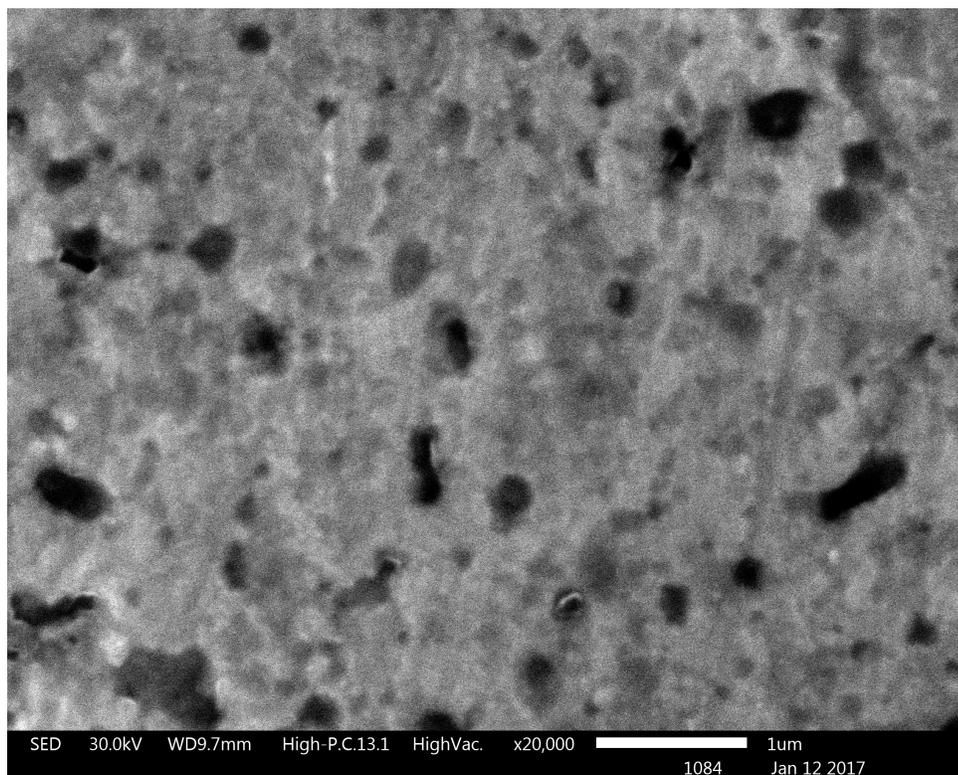


Figura 4.4. Imagen SEM de poros de probeta recocida a 300°C.

4.2.2 Resultados de DRX

Tras verificar que la probeta de referencia (para obtener el error instrumental de DRX) posea un tamaño micrométrico en el microscopio óptico (véase Anexo B), se efectúa el análisis de DRX de las probetas recocidas, la probeta sin recocer y la probeta de referencia en el Departamento de Física de la FCFM. Se obtienen los difractogramas de cada una de las probetas (véase Anexo C). Usando el software *X'Pert HighScore Plus* se elimina el ruido de los datos originales, se identifican los cinco principales peaks y se obtienen los datos de cada probeta. Se ajusta la curva de Caglioti a los peaks de la probeta de referencia, para ser utilizada como el error instrumental (véase Anexo D). A partir los datos de los peaks se utiliza el método de Williamson-Hall (véase Anexo E) para obtener la microdeformación y el tamaño de cristalita, el cual es aproximado al tamaño de grano. Se observa que la microdeformación posee una pequeña variación a lo largo de las probetas. A continuación se muestran los resultados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Principales resultados de DRX de las probetas.

Recocido	d [nm]	ϵ [%]
S/Recocido	98	0,051
200°C	108	0,048
300°C	122	0,048
400°C	167	0,042
500°C	204	0,042

4.2.3 Aporte del Refinamiento de Grano

A partir de las curvas de fuerza – deformación real y las medidas de las probetas (véase Anexo F), se obtienen las curvas de esfuerzo – deformación ingenieril. De éstas últimas se rescata el esfuerzo de fluencia a un 0,2% de deformación plástica de cada probeta (véase Anexo G). La diferencia entre el esfuerzo de fluencia y el esfuerzo de fricción corresponde al aporte del refinamiento de grano. A continuación se presenta el aporte del refinamiento de grano de cada probeta, junto con su tamaño de grano, en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Aporte del refinamiento de grano de cada probeta.

Recocido	d [nm]	σ_y [MPa]	σ_0 [MPa]	$\Delta\sigma_{TG}$ [MPa]
S/Recocido	98	312	20	292
200°C	108	307	20	287
300°C	122	280	20	260
400°C	167	211	20	191
500°C	204	165	20	145

5. Análisis de Resultados

A partir de los resultados obtenidos, se puede graficar el aporte del refinamiento de grano con respecto al tamaño de grano, y realizar una regresión exponencial de los datos. Como se observa en la Figura 5.1, el exponente de la regresión es de 0,974 y la constante es de 26909 [MPa (nm)^{0,974}], con un $R^2 = 0,98$ aproximadamente. El exponente es muy cercano al del modelo de Pande y Masumura, por lo se aproxima a $x = 1$. El valor de la constante de dicho modelo es $K_{PM} = F \cdot Gb$, de donde se obtiene que el factor es $F = 2,6$.

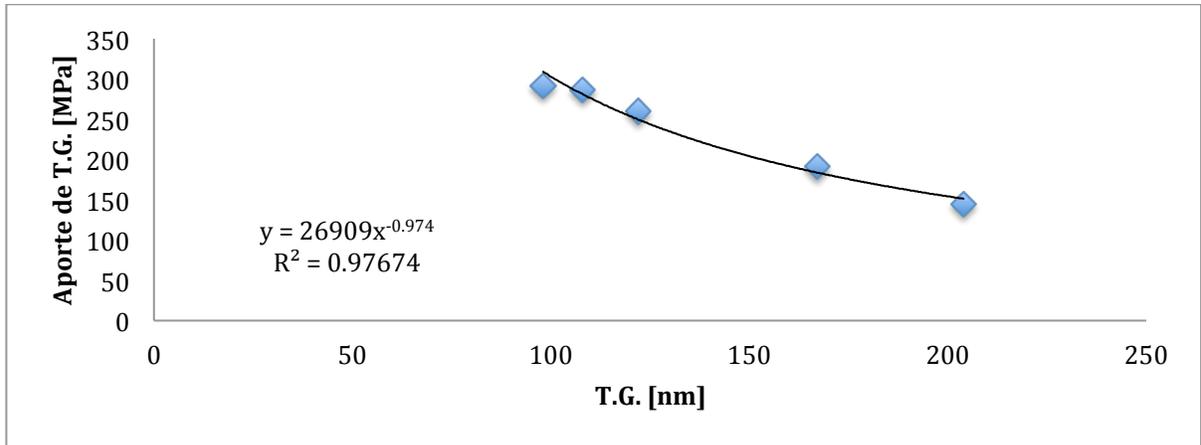


Figura 5.1. Aporte del tamaño de grano con respecto al tamaño de grano y su regresión exponencial.

En consecuencia, la relación encontrada para el cobre a temperatura ambiente es

$$\sigma_y = \sigma_0 + 2,6 \cdot \frac{Gb}{d} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Al reemplazar los valores conocidos para el cobre, la relación es

$$\sigma_y = 20 \text{ MPa} + \frac{26909}{d} \text{ MPa} \cdot \text{nm} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Para comparar con los resultados anteriores presentes en la bibliografía, se agregan los datos obtenidos en este trabajo como circunferencias rojas a la imagen original, la Figura 3.4, como se ve en la nueva Figura 5.2. Los datos obtenidos no muestran una línea recta, y poseen un menor esfuerzo de fluencia que el predicho por el modelo de Hall-Petch. Los datos agregados siguen una tendencia similar a la de los cuadrados blancos.

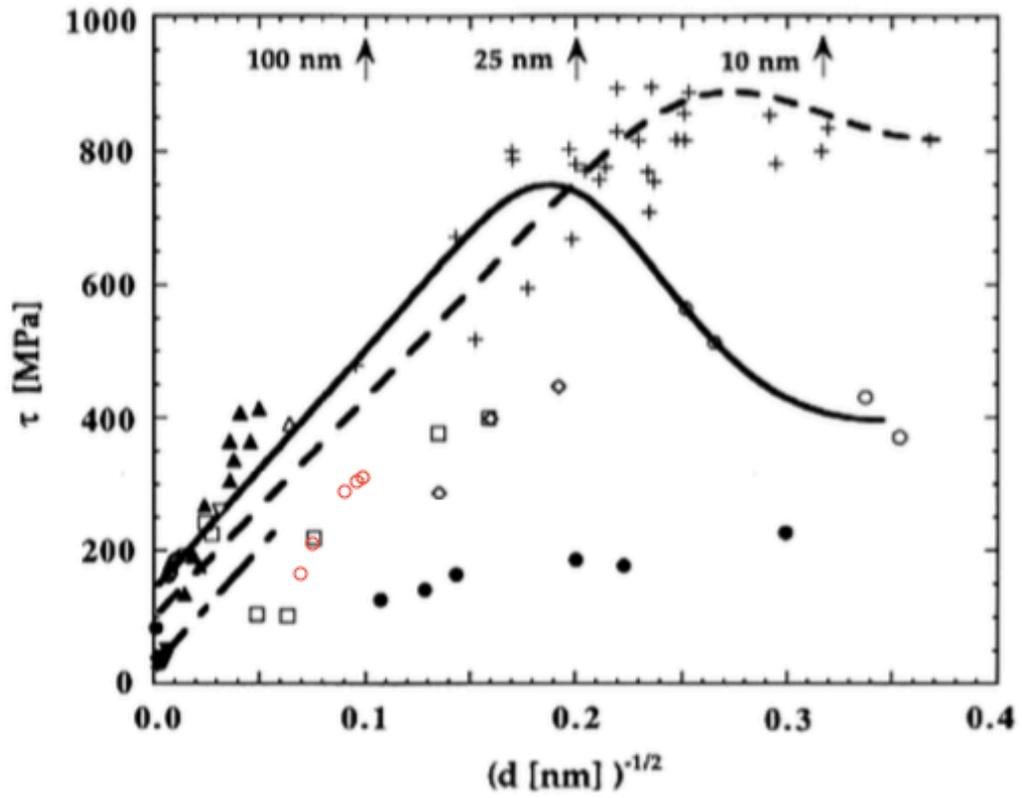


Figura 5.2. Comparación de los resultados obtenidos con los resultados de la bibliografía para el esfuerzo de fluencia vs el tamaño de grano a la -0,5 del Cu puro.

6. Discusión

Los tamaños de grano obtenidos por DRX, y los elevados esfuerzos de fluencia de todas las muestras, nos indican que los datos obtenidos durante esta experiencia se encuentran en el régimen de transición. La microdeformación a lo largo de todas las muestras posee una baja variación, lo que indica que los defectos cristalinos son similares en todas las muestras.

Como se muestra en el capítulo de Análisis de Resultados, el exponente de la regresión de los datos es igual a 1. Esto quiere decir, tal como se menciona en el capítulo de Antecedentes, que el modelo que explica los datos obtenidos en este trabajo es el de Pande y Masumura. En este modelo, el mecanismo imperante de interacción dislocaciones-límite de grano es el de apilamiento de dislocaciones. Sin embargo, la acción de estas pilas es menor dada la reducida capacidad de los materiales nanocristalinos de sostenerlas.

La constante de la regresión, siguiendo con el modelo de Pande y Masumura, es proporcional al módulo de elasticidad en corte y del vector de Burgers. El factor encontrado es de 2,6, mostrando coherencia con lo que indica el modelo. Existe la posibilidad de que este factor sea fuertemente dependiente de los aspectos microestructurales, la naturaleza del material o el tipo de deformación que se efectúa. Un eventual cambio de estos valores puede provocar que otro modelo sea el que mejor se ajuste al fenómeno, dada la gran cantidad de variables que afectan los distintos modelos que lo explican. En consecuencia, el modelo es válido para experiencias similares a las de este trabajo.

Por otro lado, las Figuras 4.3 y 4.4, revelan la presencia de poros en las muestras. Estos poros influyen en el esfuerzo de fluencia del material a medida que los granos se acercan a la escala nanométrica, reduciendo su valor. En consecuencia, los defectos de manufactura también son relevantes en las muestras analizadas, como indica el modelo de cambio de pendiente en la zona de transición. Es por esto que, probablemente, el efecto de los poros se ve reflejado en la constante del modelo, disminuyendo su valor.

La cápsula de cobre comercial utilizada para compactar las muestras puede que siga presente en ellas, a pesar de la revisión y descarte de las muestras con presencia de residuos. De esta forma, los residuos de la cápsula puede que disminuyan el esfuerzo de fluencia del material.

Se observa que los datos obtenidos (círculos rojos) siguen la tendencia de los cuadrados blancos de la Figura 5.2. En ella, se muestra que para tamaños de grano grandes, los cuadrados blancos se ubican en la curva de Hall-Petch. Sin embargo, a medida que el tamaño de grano disminuye (y se entra en el régimen de transición) los datos se alejan de la curva de Hall-Petch. Éstos poseen un menor esfuerzo de fluencia y muestran una tendencia distinta a la recta de proporcionalidad de Hall-Petch. Adicionalmente, pareciera que el crecimiento del esfuerzo de fluencia, a medida que disminuye el tamaño de grano, tiende a estabilizarse, lo que podría conducir a un máximo para el esfuerzo de fluencia. Esto coincide con lo que indica el modelo del Efecto de Hall-Petch Inverso.

Al comparar los resultados obtenidos con los de otros autores, se observa que el rango de tamaños de grano de las muestras obtenidas es muy reducido. Esto se debe a que el mínimo tamaño de grano conseguido, el cual corresponde al de la muestra post-extrusión sin recocido (de 98 nm), está muy por sobre el tamaño de grano crítico (cercano a los 10 nm). Existen dos

momentos principales durante la manufactura que definen este mínimo tamaño de grano conseguido.

El primer momento es la etapa preliminar: la molienda, y la selección del tiempo de molienda de las muestras. Se escoge un tiempo de 10 horas, debido a que se observa estabilidad en el tamaño de grano para los tiempos posteriores. Sin embargo, puede que a mayores tiempos de molienda, por sobre incluso las 45 horas, el tamaño de grano siga disminuyendo. Se puede intentar moler polvos de cobre por mayores tiempos, y tratar de encontrar un menor tamaño de grano.

El segundo momento clave es la extrusión en caliente y su temperatura. Se selecciona una temperatura de 700°C debido a que está dentro del rango indicado en antecedentes (600-1100°C para el cobre). A pesar de lo anterior, se puede intentar extruir a temperaturas menores con el fin de minimizar el crecimiento de grano durante ese proceso. Sin embargo, esto puede llevar a que la recristalización de las muestras no sea completa, y hacer que el endurecimiento por densidad de dislocaciones sea considerable.

Por otro lado, la contaminación de las muestras con la cápsula de compactación disminuye considerablemente la cantidad de probetas, y, por lo tanto, datos a obtener. Esto se debe a que, durante la extrusión misma, la cápsula se mezcla con los polvos compactados. Por lo tanto, el torneado de la varilla de extrusión no es suficiente para remover completamente la presencia de la cápsula. Se puede buscar una forma alternativa de compactar los polvos. Un ejemplo sería realizar la compactación en la misma matriz de extrusión.

La confiabilidad de los datos obtenidos radica en la solidez de los supuestos realizados. Los dos supuestos más relevantes del presente estudio son que las muestras hayan recristalizado tras haber realizado la extrusión en caliente (haciendo que el endurecimiento por la densidad de dislocaciones sea despreciable), y que el tamaño de cristalita de las muestras se asemeje al tamaño de grano.

Si nos basamos en la Figura 3.5 de los antecedentes, una muestra con un tamaño inicial de grano de 15 micrómetros recristaliza en menos de dos minutos, al ser calentada a 225°C tras haber sufrido una deformación en frío del 93%. Los polvos, tras la molienda, probablemente sufren una deformación en frío superior al 93%. Sin embargo, como se ve en el capítulo de resultados, el tamaño de grano de los polvos seleccionados (aquellos molidos por 10 horas) se aproxima a un tamaño de cristalita de 47 nm, mucho menor a los 15 micrómetros. Además, el tiempo al que fueron calentados previo a la extrusión en caliente es de 20 minutos, mucho mayor a los dos minutos. Adicionalmente, el recocido se realiza a una temperatura de 700°C, superior a los 225°C. Si bien no se puede determinar un valor cuantitativo de la recristalización de las muestras tras ser extruidas, este antecedente nos permite intuir que las muestras deberían estar recristalizadas, o al menos poseer un elevado porcentaje de recristalización, haciendo despreciable el aporte de la densidad de dislocaciones al límite de fluencia.

Por otro lado, la aproximación del tamaño de cristalita al tamaño de grano es más compleja. Ésta depende de la cantidad de maclas y bordes de grano de bajo ángulo presentes en la muestra. Es probable que, debido a los recocidos realizados durante la manufactura de las muestras, la cantidad de maclas sea considerable, en especial si existe recristalización. Sin embargo, no se puede realizar esta experiencia sin efectuar los recocidos, y el proceso de recristalización es indispensable para poder comparar los resultados obtenidos con los de otros autores. La única

manera de verificar dicho supuesto es realizando estudios adicionales en las muestras, como por ejemplo, verificación con TEM.

A pesar de lo anterior, y considerando que diversos autores no hacen distinción entre cristalita y grano, se puede considerar que los datos tomados son consistentes debido a que se ajustan a un modelo bien definido y que poseen una tendencia similar a datos tomados por otros autores. En consecuencia, este modelo es confiable para el proceso de manufactura de pulvimetalurgia de polvos de cobre, dentro de un rango nanométrico de grano, por sobre el tamaño de grano crítico, en ensayos de compresión a temperatura ambiente.

7. Conclusiones y Proyecciones

En este trabajo se puede identificar el exponente, la constante y el mecanismo de interacción dislocaciones-límite de grano. El exponente es igual a 1, coincidiendo con el modelo de Pande y Masumura. La constante a temperatura ambiente es de $2,6Gb$, la cual esta influenciada por los defectos de manufactura del proceso de pulvimetalurgia, como poros y contaminación con la cápsula de extrusión. El mecanismo predominante es el de apilamiento de dislocaciones, el cual, dado el tamaño nanométrico de los granos, poseen una menor acción en el grano contiguo.

Proyecciones para este trabajo contemplan la verificación del tamaño de grano y la presencia de maclas con otro tipo de método, como por ejemplo utilizando TEM. De esta forma, se puede corroborar la aproximación del tamaño de grano al tamaño de cristalita.

Por otro lado, se puede ampliar el rango de tamaño de grano estudiado al reducir el mínimo tamaño de grano de las muestras. Existen dos alternativas para esto: aumentar el tiempo de molienda de polvos y reducir la temperatura de extrusión de las muestras.

Adicionalmente, se puede intentar una compactación sin cápsula, para así evitar la sobrecontaminación de las muestras. Una alternativa es realizar la compactación en la misma matriz de extrusión.

Retomando la motivación del presente trabajo, y considerando la gran cantidad de variables involucradas en este fenómeno, resulta necesario realizar un análisis de cobre puro a temperatura ambiente, bajo las mismas condiciones de manufactura que las de la aleación originalmente estudiada de cobre y carburo de titanio producida por pulvimetalurgia. Variables como la presencia de poros, contaminación y velocidad de deformación, entre otros, pueden afectar los resultados obtenidos. Esto hace que los datos de otros autores que no realicen un estudio de gran similitud sean difícilmente comparables.

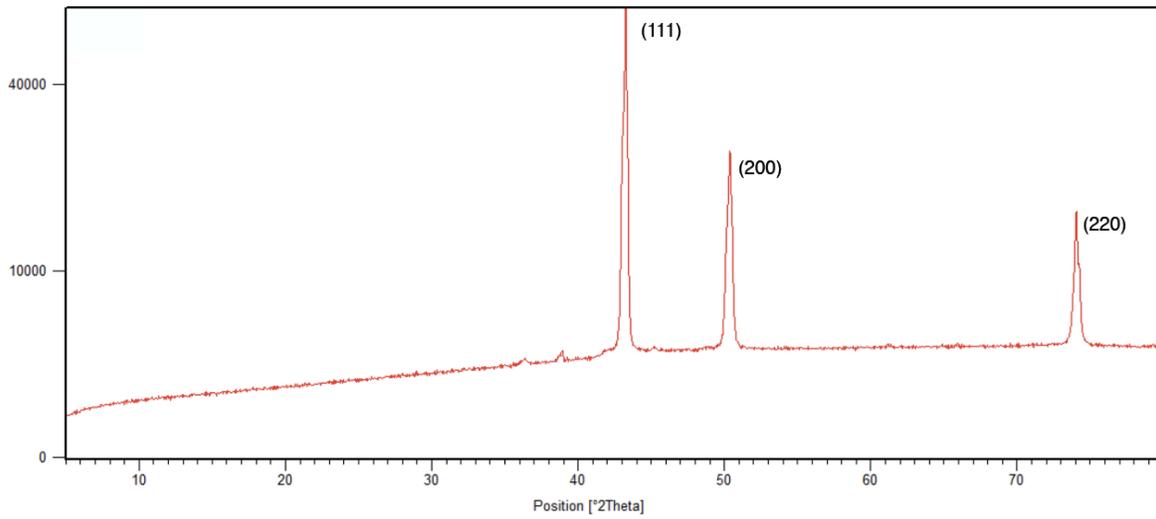
8. Bibliografía

- [1] DIETER G. 1986. 3º Edición. Mechanical Metallurgy. Londres, McGraw-Hill. 119p.
- [2] DUNSTAN D.J. y BUSHBY A.J. 2014. Grain size dependence on the strength of materials: The Hall-Petch effect does not scale as the inverse square root of the grain size. International Journal of Plasticity 53:56-65.
- [3] CALLISTER W. D. 2013. 9º Edición. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Barcelona, Reverté. 788p.
- [4] HANSEN, N. 2004. Hall-Petch relation and boundary strengthening. Scripta Materialia 50:801-806.
- [5] PANDE, C.S. y COOPER, K.P. 2009. Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. Progress in Materials Science 54:689-706.
- [6] CHERKAOUI, M. y CAPOLUNGO, L. 2009. Atomistic and Continuum Modeling of Nanocrystalline Materials, Deformation Mechanisms and Scale Transition. Nueva York, Springer. 42 p. (Springer Series in Materials Science).
- [7] BESTERCI M. 1994. Structure analysis of dispersion strengthening. Scripta Metallurgica et Materialia 30(9):1142-1150.
- [8] HUMPHREYS F.J. y HATHERLY M. 2004. 2º Edición. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Oxford, Elsevier. 431p.
- [9] MASAMURA, R.A., HAZZLEDINE, P.M. y PANDE, C.S. 1998. Yield stress of fine grained materials. Acta Metallurgica 46(13):4527-4534.
- [10] NAWRATH C. S. A. 2014. Resistencia mecánica de aleaciones de Cu-Mo-C obtenidas por molienda reactiva y extrusión. Memoria para optar al título de ingeniero civil mecánico. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 7p.
- [11] MACHINERY'S HANDBOOK. 2000. Erik Oberg "*et al*". 26ª Ed. New York, Industrial Press Inc. 127p.
- [12] SIMOES S., CALINAS R., VIEIRA M.T., VIEIRA M.F. y FERREIRA P.J. 2010. In situ TEM study of grain growth in nanocrystalline copper thin films. Nanotechnology (21):12-23.
- [13] MAXIMOV, S. A. 2008. Análisis calorimétrico y de difracción de rayos x de aleaciones base cobre, obtenidas por aleado mecánico. Memoria para optar al título de ingeniero civil mecánico Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 10p.

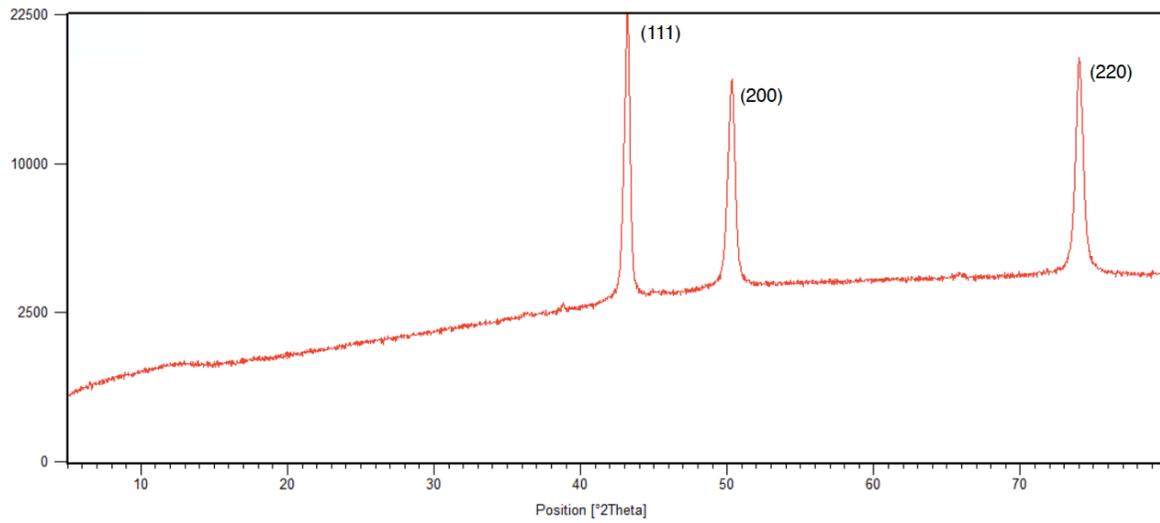
Anexos

Anexo A

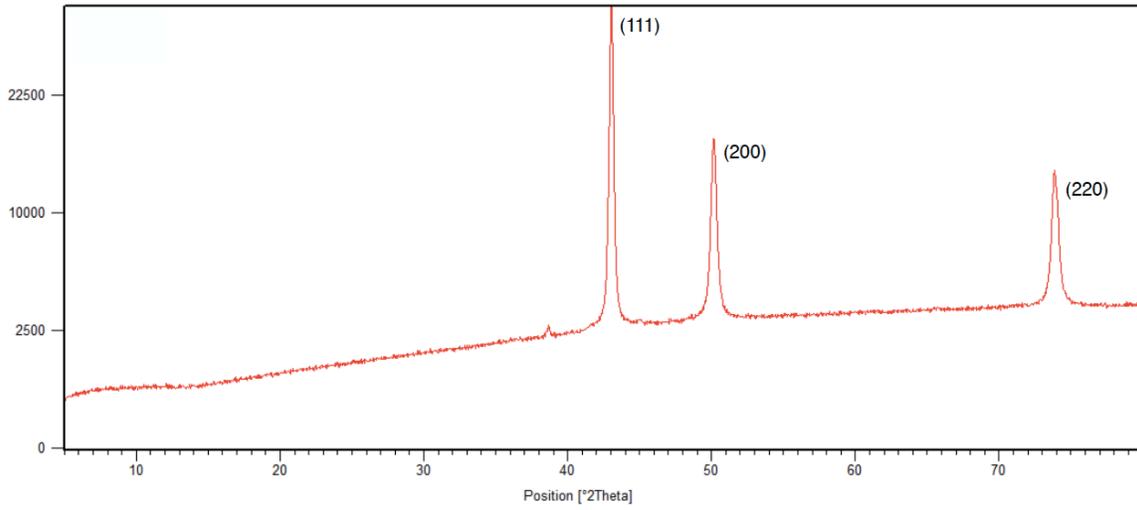
DRX de Polvos



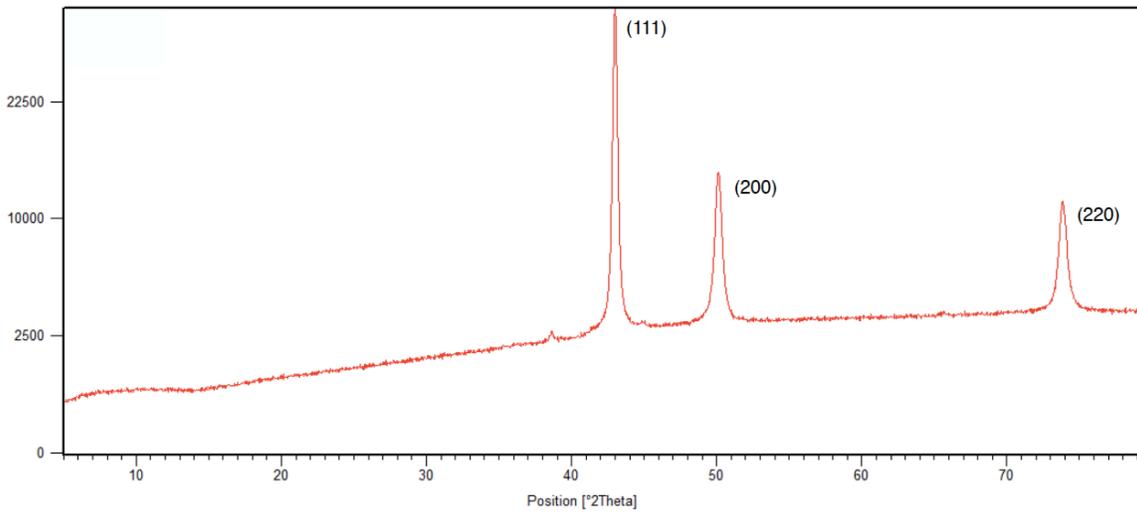
Difractograma de polvos sin moler.



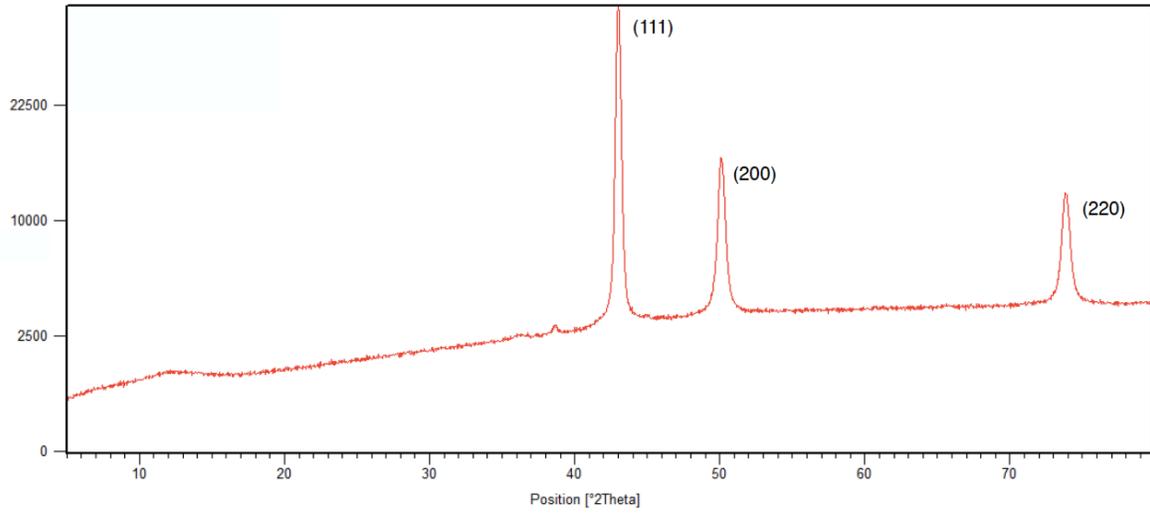
Difractograma de polvos molidos por 5 horas.



Diffractograma de polvos molidos por 10 horas.



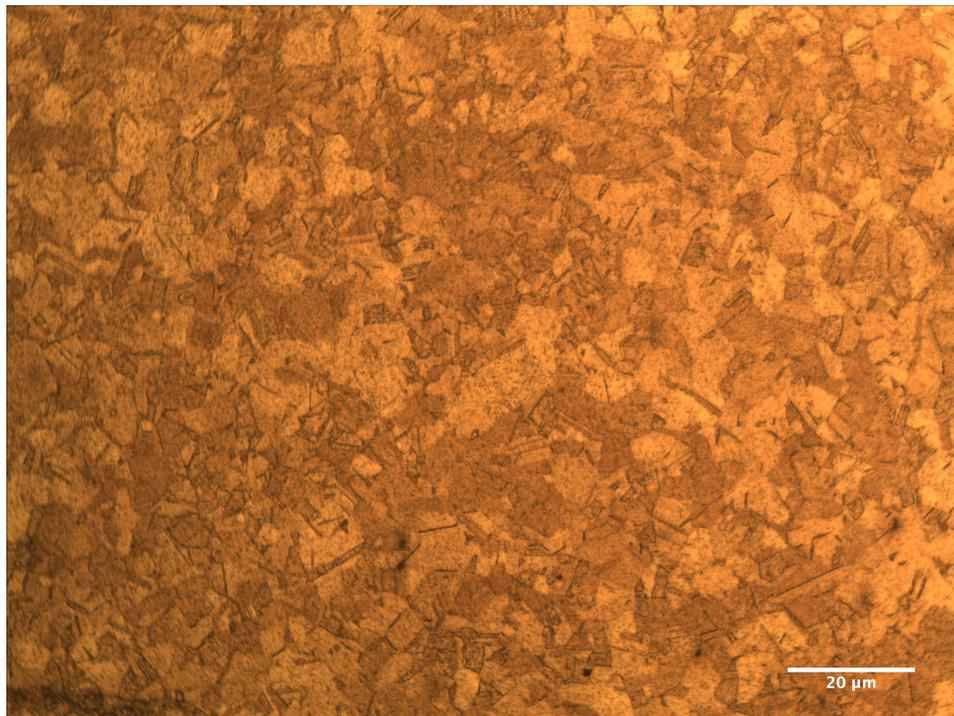
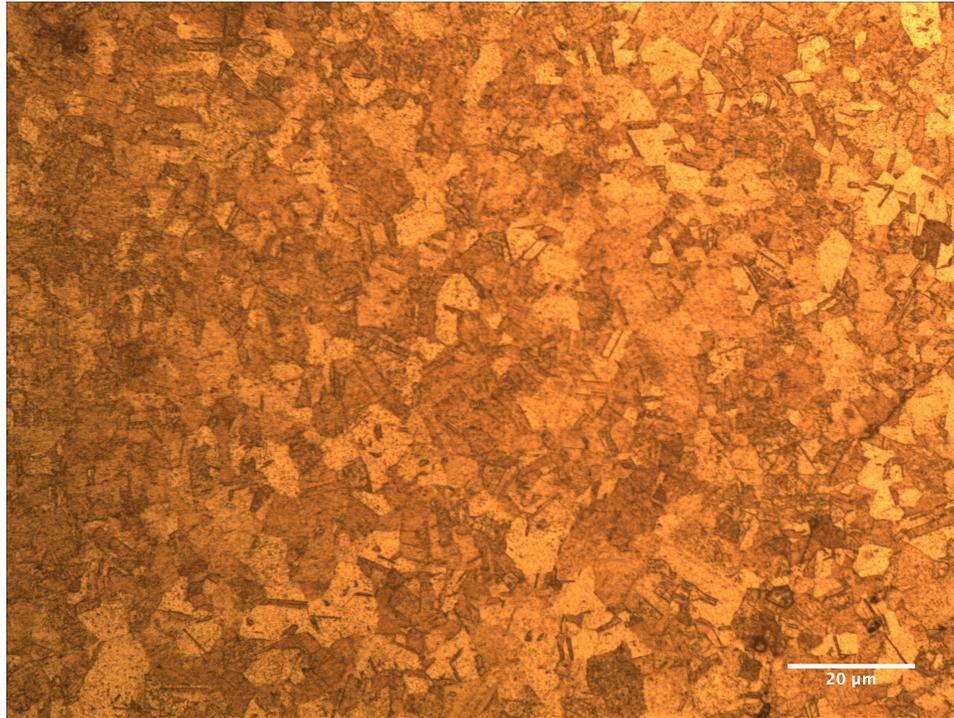
Diffractograma de polvos molidos por 15 horas.



Difractograma de polvos molidos por 20 horas.

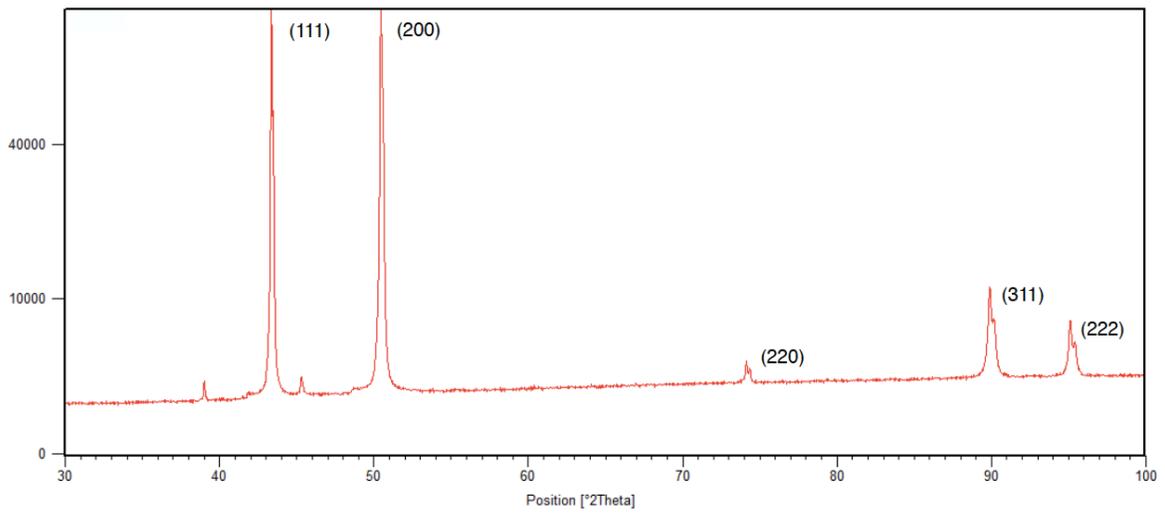
Anexo B

Imágenes de Probeta de Referencia (800°C, 2h)

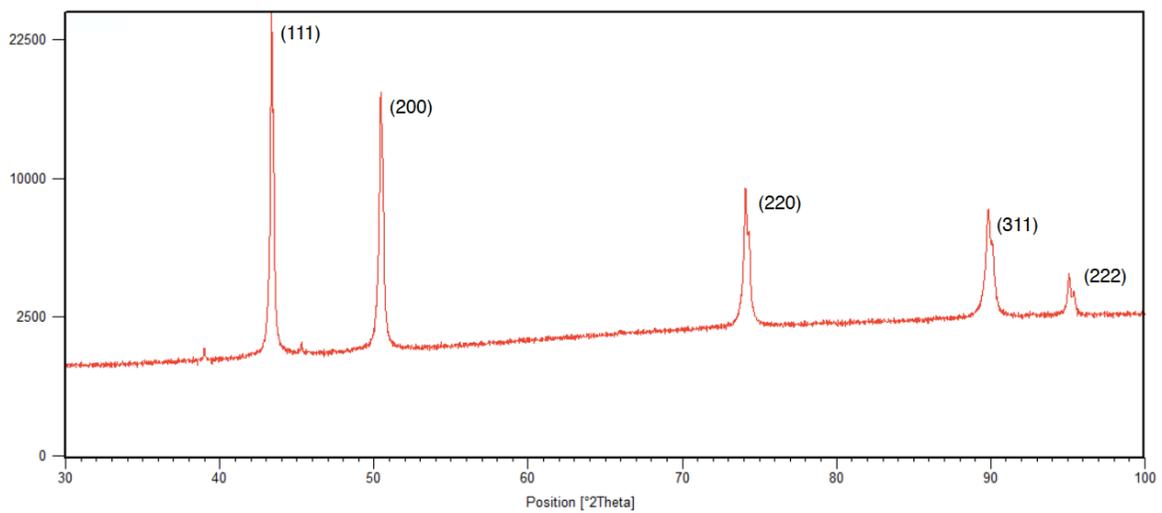


Anexo C

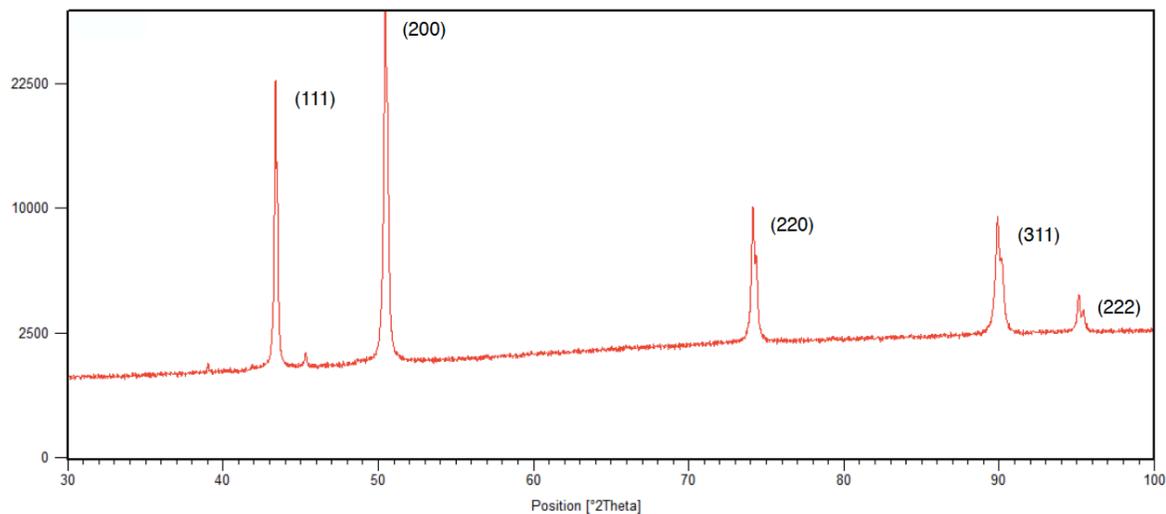
DRX de Probetas



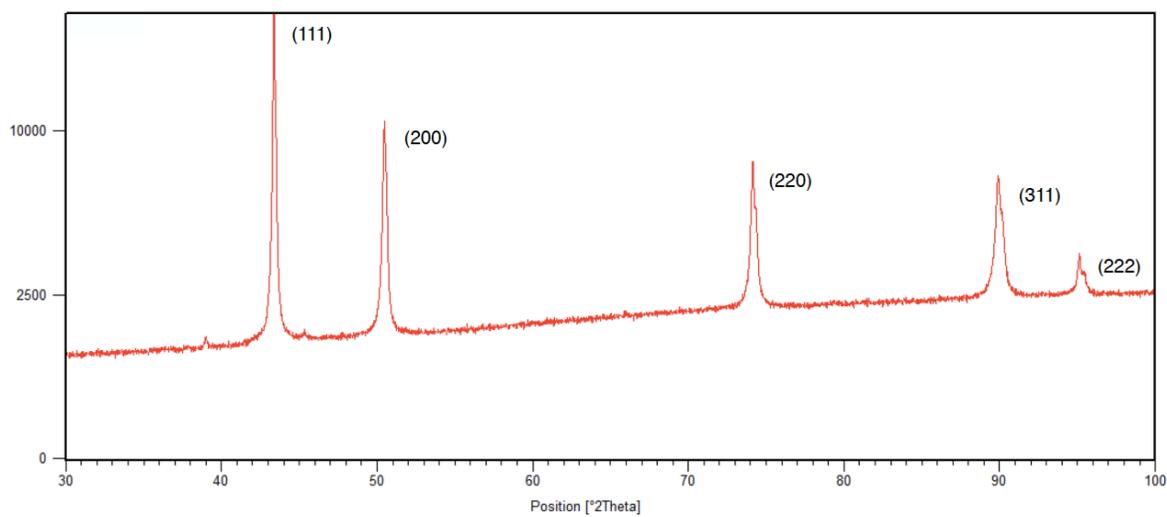
Difractograma de la probeta sin recocido.



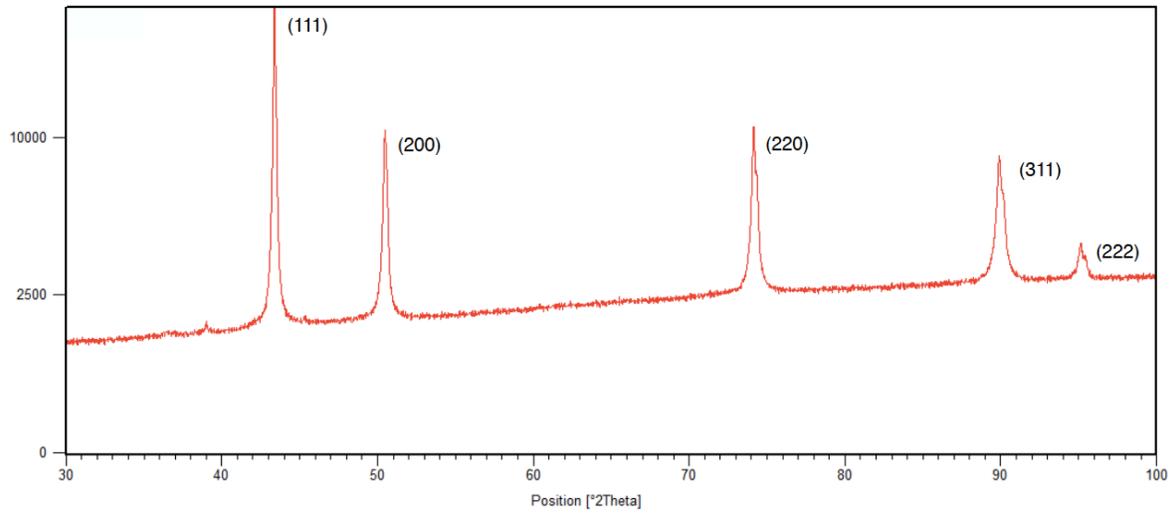
Difractograma de la probeta recocida a 200°C.



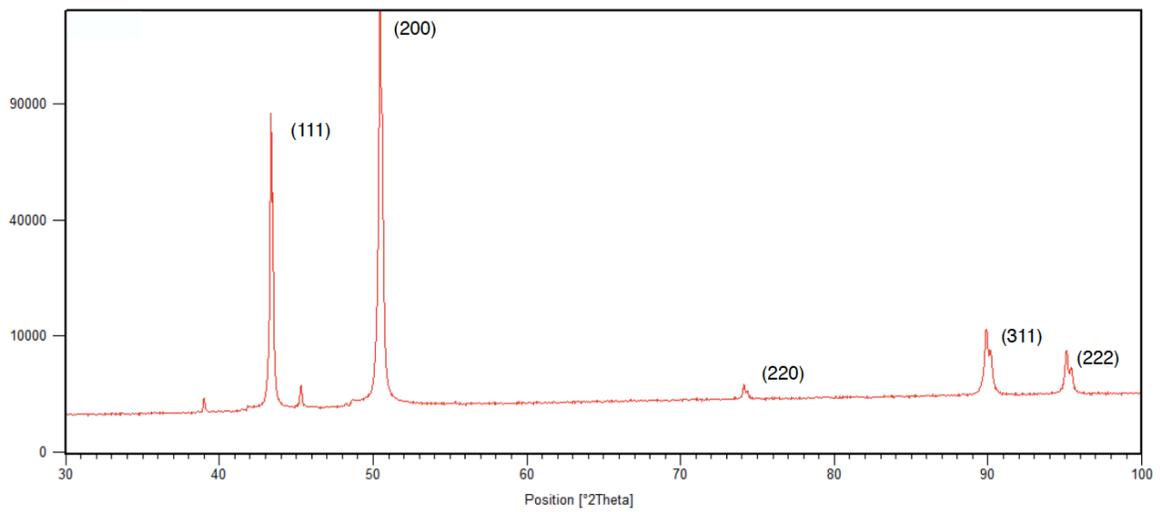
Difractograma de la probeta recocida a 300°C.



Difractograma de la probeta recocida a 400°C.



Difractograma de la probeta recocida a 500°C.



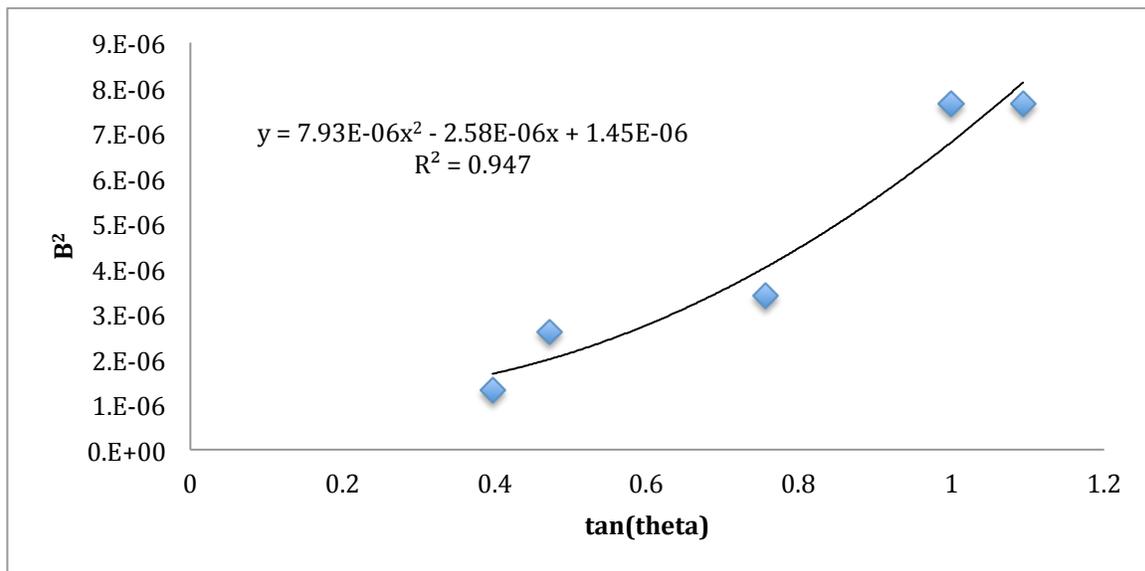
Difractograma de la probeta de referencia (800°C, 2h).

Anexo D

Valores de los Peaks de los Difractogramas y curva de Caglioti

Valores de los peaks de la probeta de referencia (800°C, 2h).

Peak	2θ [°]	β_{obs} [rad]
(111)	43,4688	0,0012
(200)	50,4474	0,0016
(220)	74,1306	0,0018
(311)	89,8770	0,0028
(222)	95,0873	0,0028



Curva de Caglioti de la probeta de referencia (800°C, 2h).

Valores de los peaks de la probeta sin recocido.

Peak	2θ [°]	β_{obs} [rad]	β [rad]
(111)	43,4744	0,0037	0,0024
(200)	50,4451	0,0039	0,0025
(220)	74,1338	0,0053	0,0033
(311)	89,9092	0,0067	0,0041
(222)	95,1180	0,0072	0,0044

Valores de los peaks de la probeta recocida a 200°C.

Peak	2θ [°]	β_{obs} [rad]	β [rad]
(111)	43,4700	0,0035	0,0022
(200)	50,4321	0,0037	0,0023
(220)	74,1272	0,0049	0,0029
(311)	89,8521	0,0062	0,0036
(222)	95,0829	0,0070	0,0042

Valores de los peaks de la probeta recocida a 300°C.

Peak	2θ [°]	β_{obs} [rad]	β [rad]
(111)	43,4901	0,0033	0,0020
(200)	50,5903	0,0035	0,0021
(220)	74,3600	0,0050	0,0030
(311)	90,1885	0,0060	0,0034
(222)	95,1282	0,0066	0,0038

Valores de los peaks de la probeta recocida a 400°C.

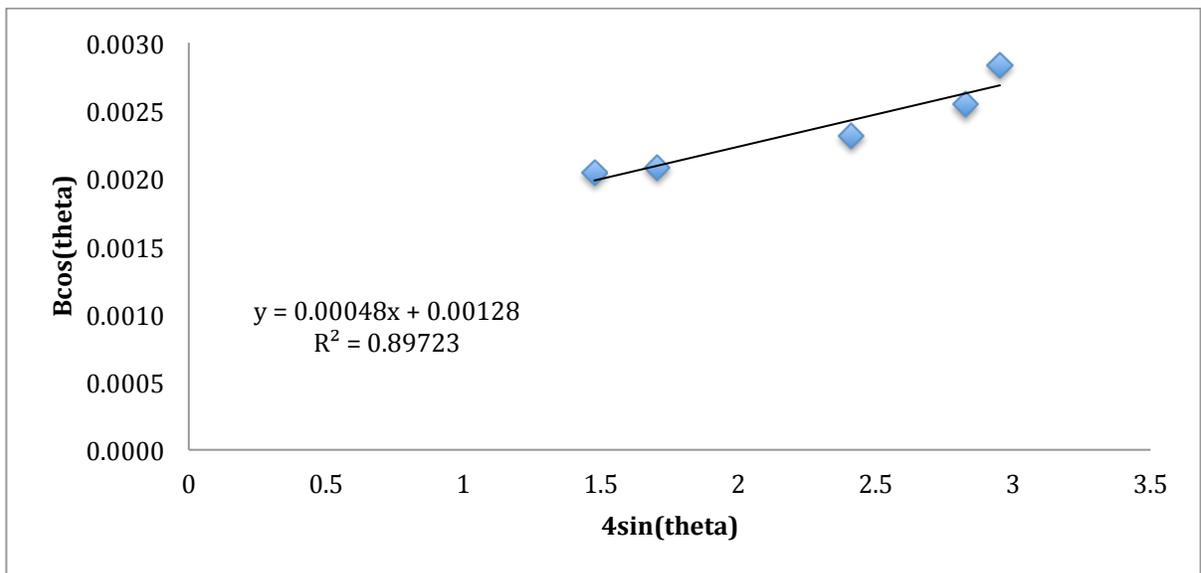
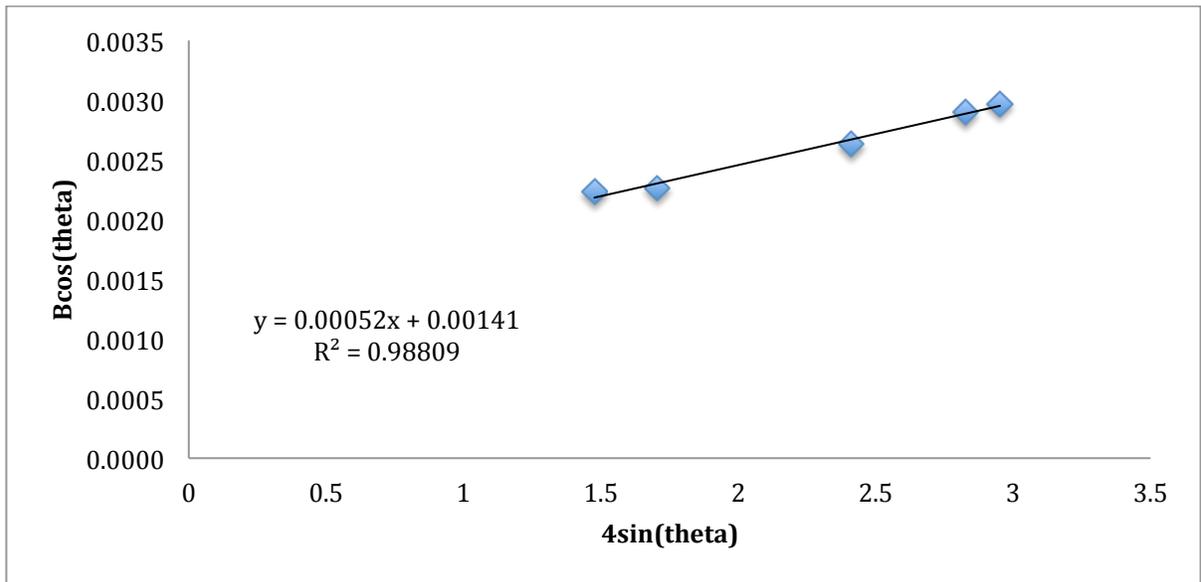
Peak	2θ [°]	β_{obs} [rad]	β [rad]
(111)	43,3636	0,0029	0,0016
(200)	50,4527	0,0031	0,0017
(220)	74,1326	0,0042	0,0022
(311)	89,9123	0,0055	0,0029
(222)	95,1161	0,0059	0,0031

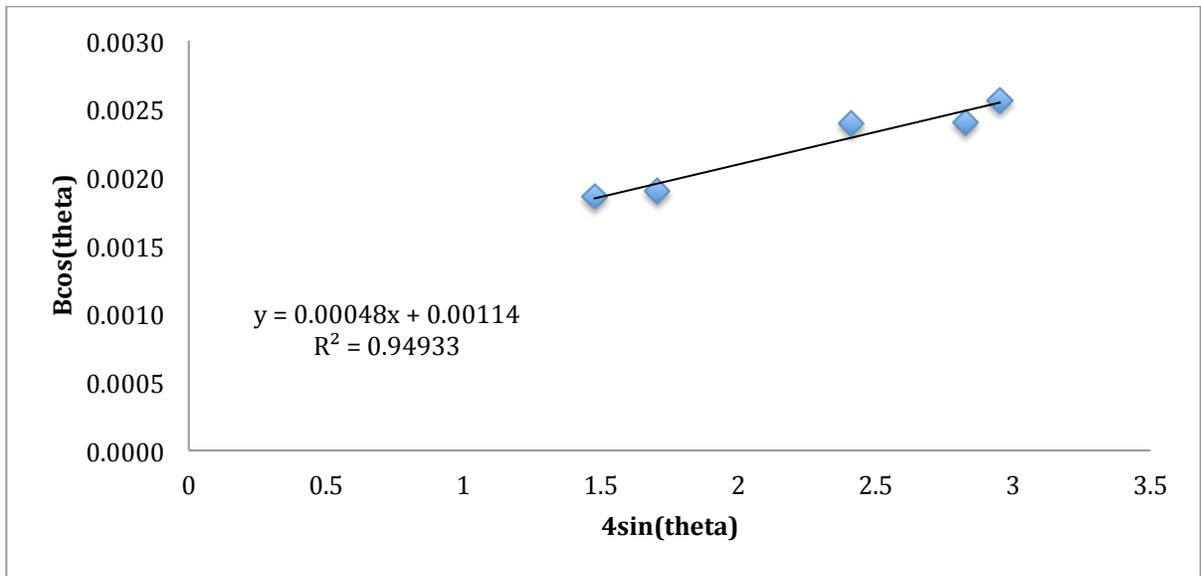
Valores de los peaks de la probeta recocida a 500°C.

Peak	2θ [°]	β_{obs} [rad]	β [rad]
(111)	43,3620	0,0027	0,0014
(200)	50,4657	0,0029	0,0015
(220)	74,1341	0,0043	0,0023
(311)	89,9072	0,0052	0,0026
(222)	95,1147	0,0056	0,0028

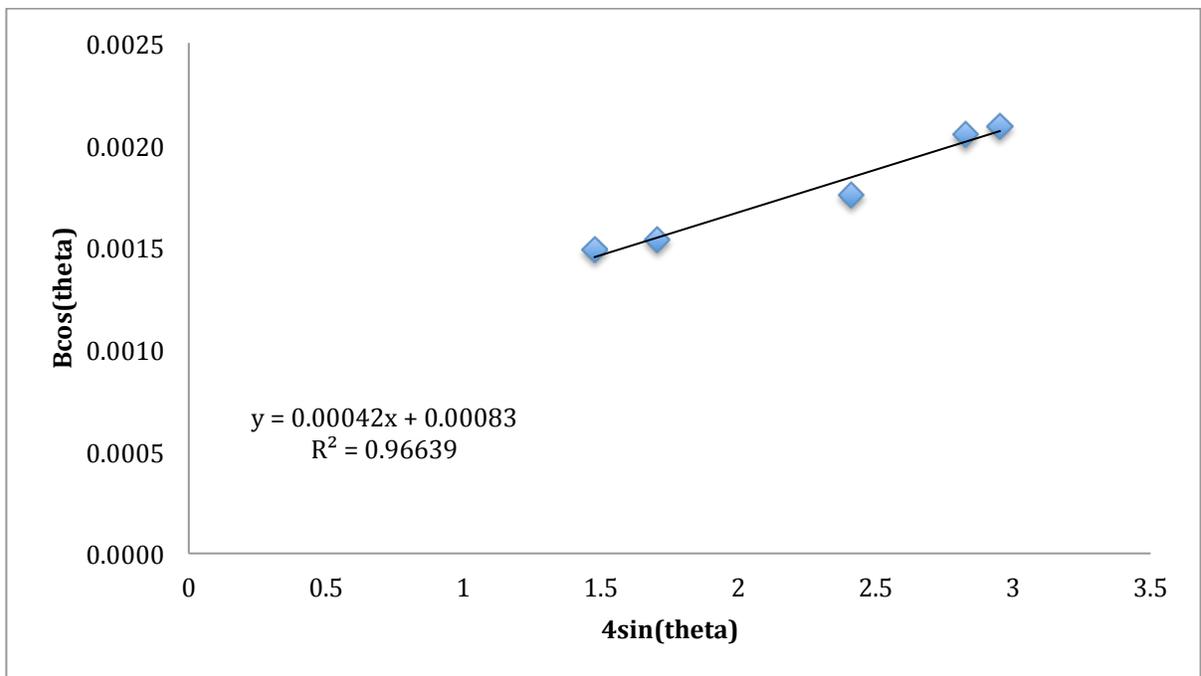
Anexo E

Gráficos del Método de Williamson-Hall de las Probetas

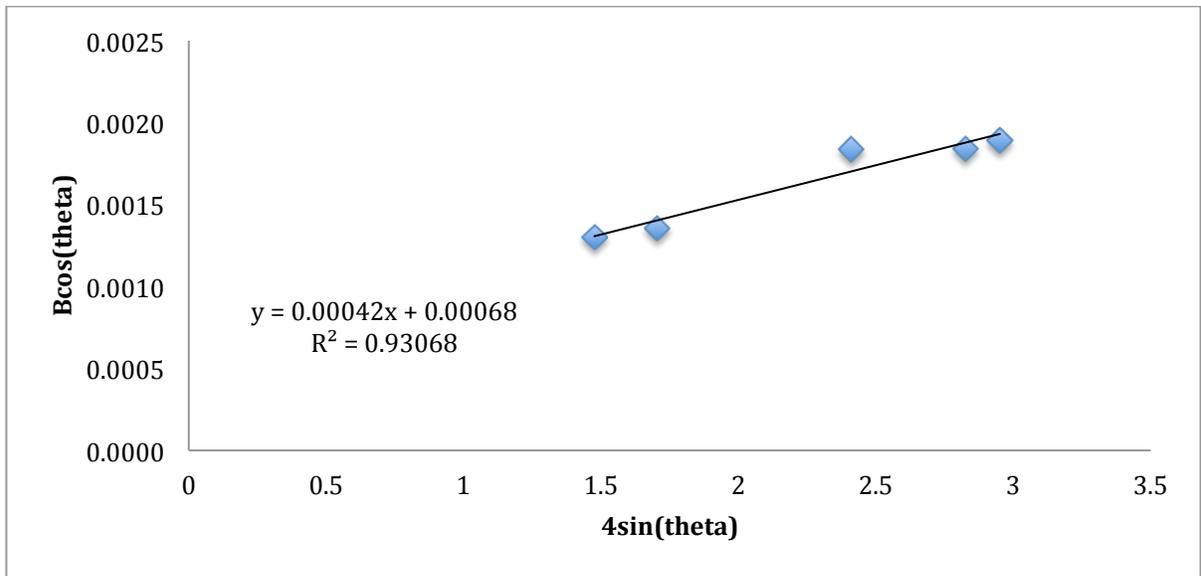




Regresión de Williamson-Hall de la probeta recocida a 300°C.



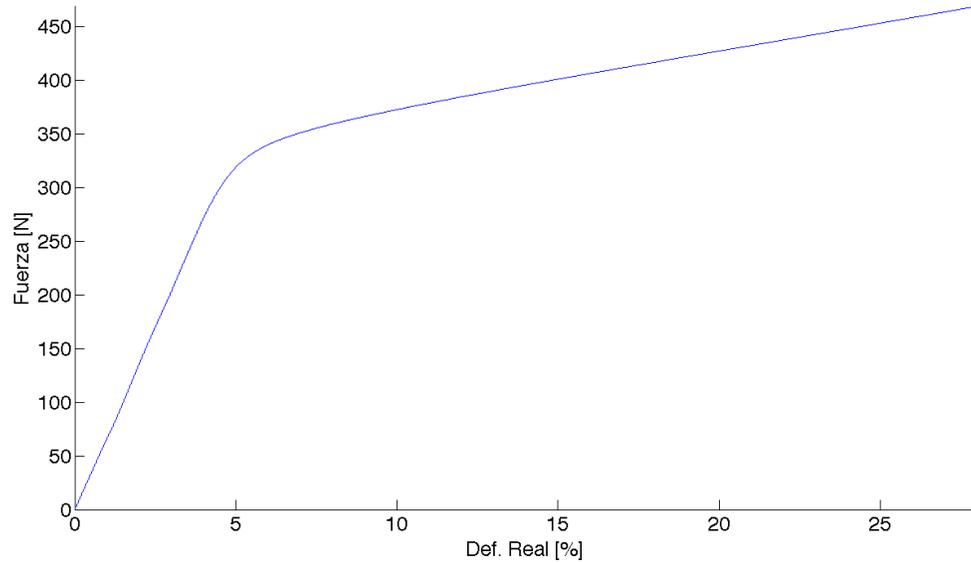
Regresión de Williamson-Hall de la probeta recocida a 400°C.



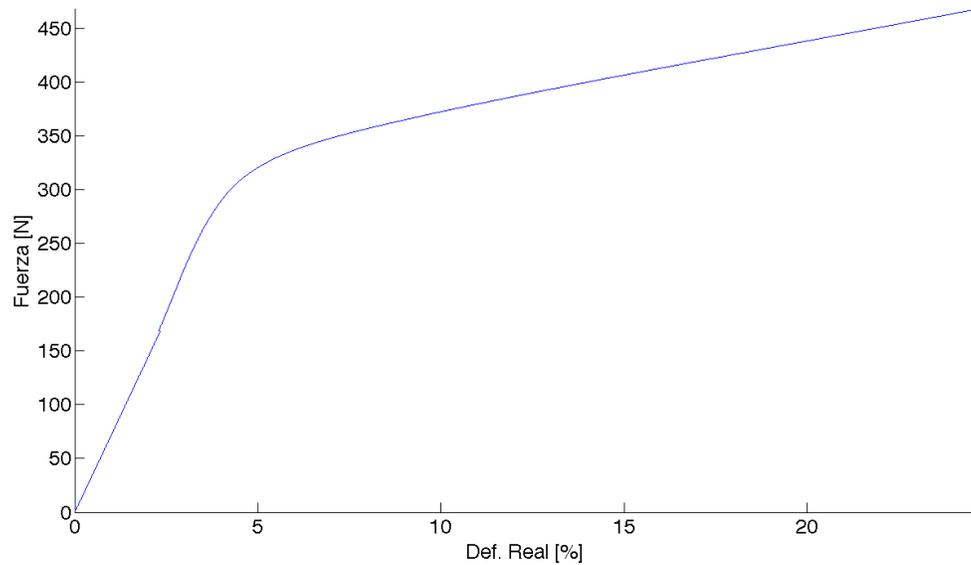
Regresión de Williamson-Hall de la probeta recocida a 500°C.

Anexo F

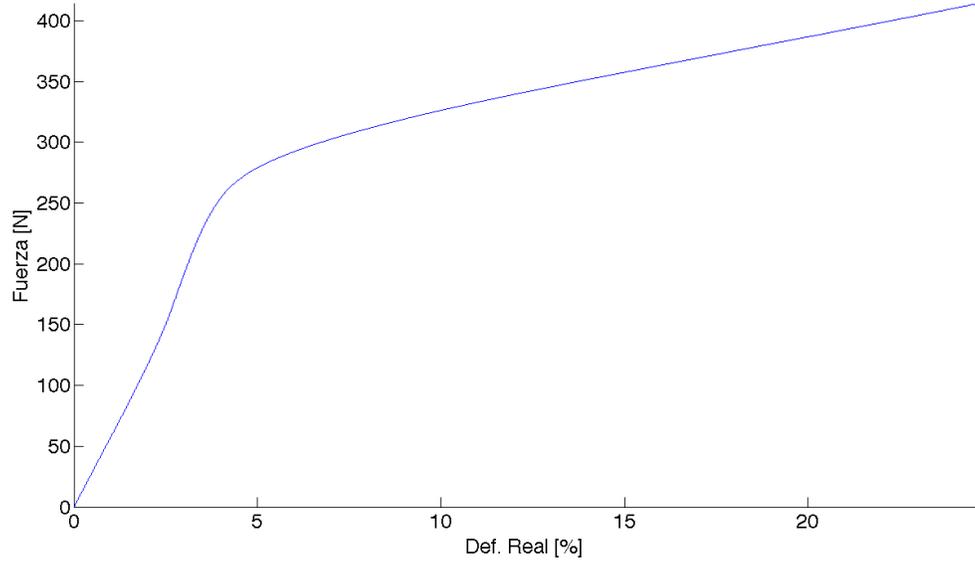
Curvas de Fuerza – Deformación Real de Probetas



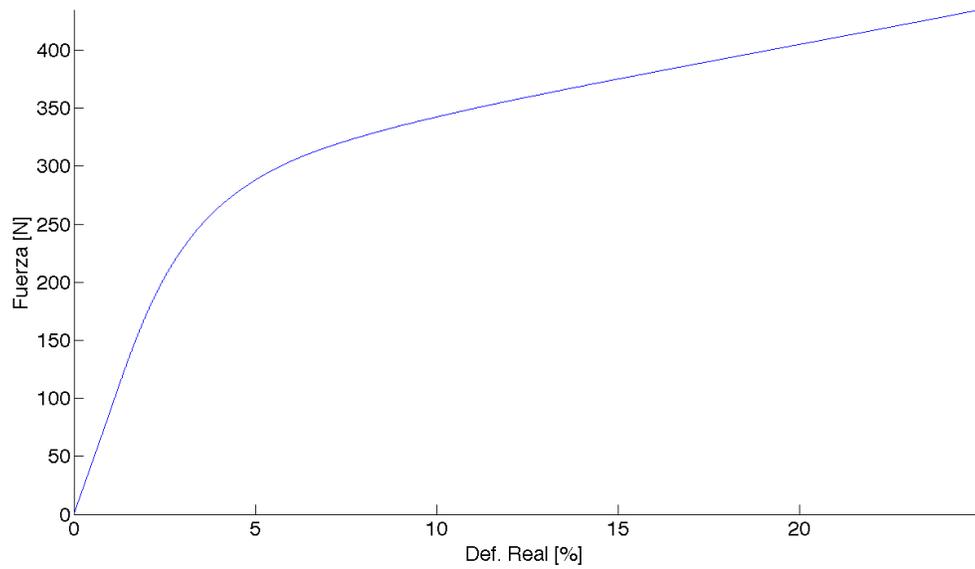
Curva de Fuerza - Deformación Real de la probeta sin recocido.



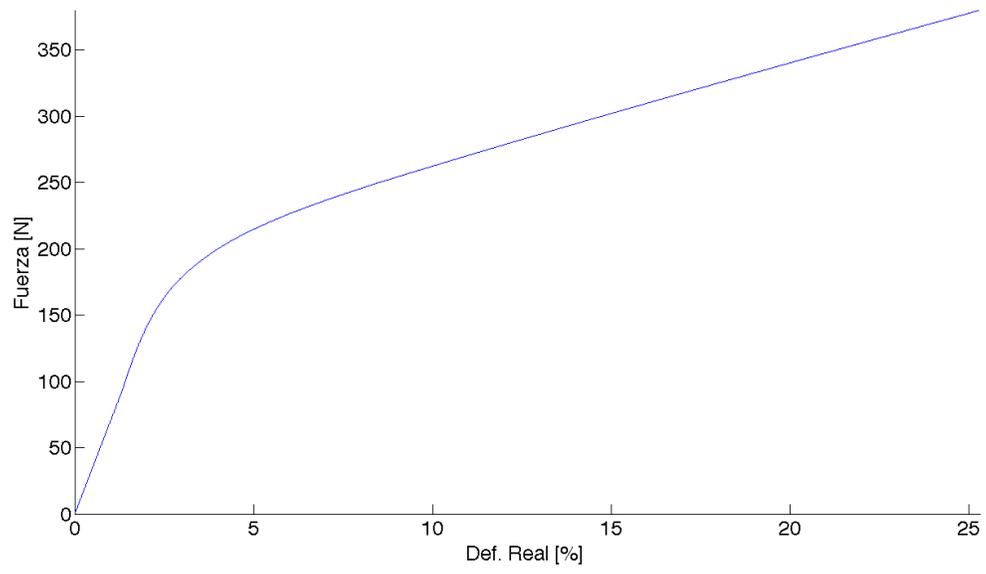
Curva de Fuerza - Deformación Real de la probeta Recocida a 200°C.



Curva de Fuerza - Deformación Real de la probeta Recocida a 300°C.



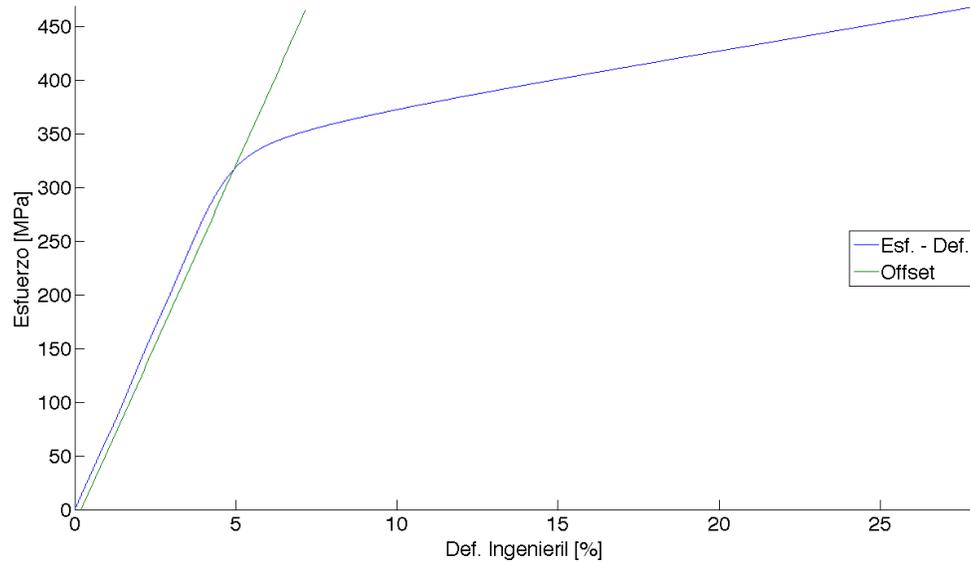
Curva de Fuerza - Deformación Real de la probeta Recocida a 400°C.



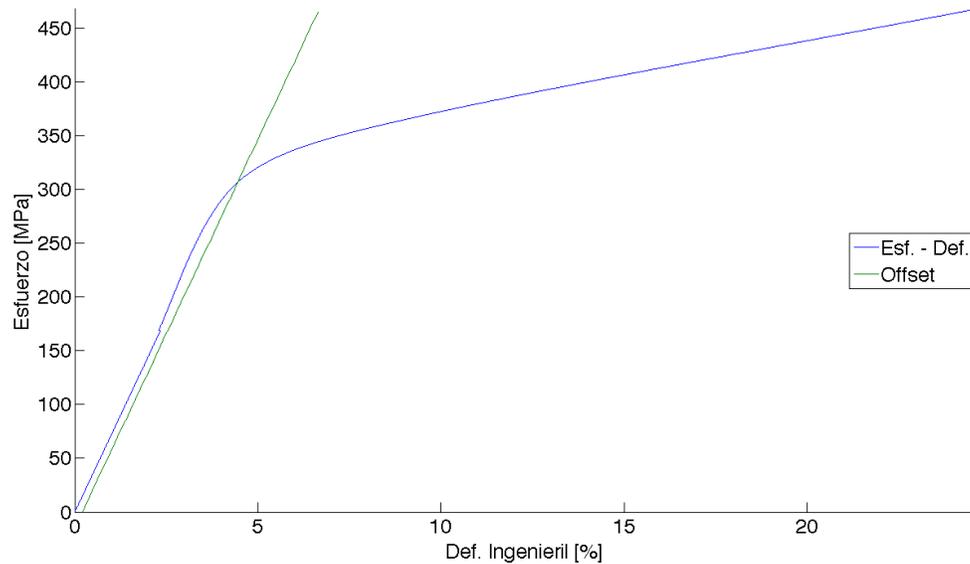
Curva de Fuerza - Deformación Real de la probeta Recocida a 500°C.

Anexo G

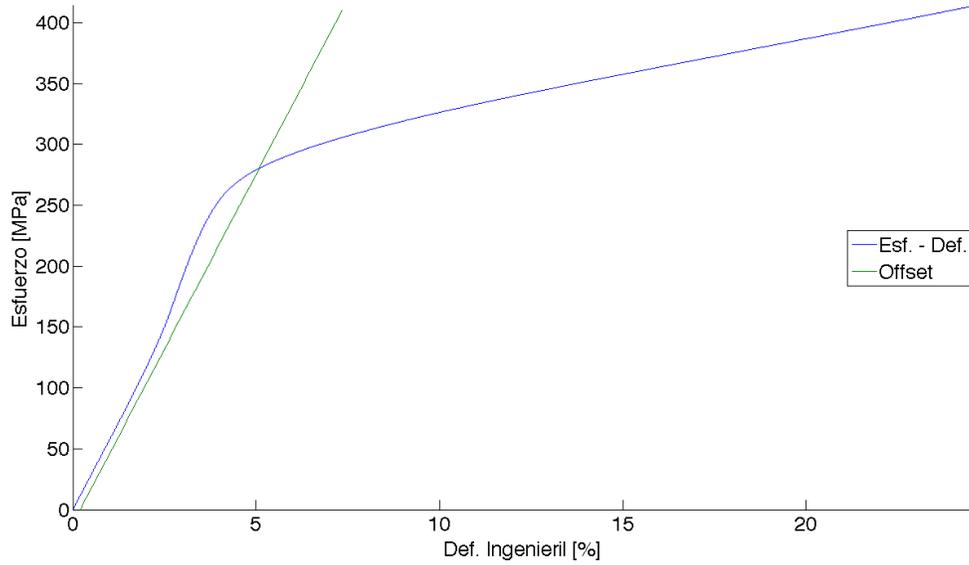
Curvas de Esfuerzo – Deformación Ingenieril de Probetas



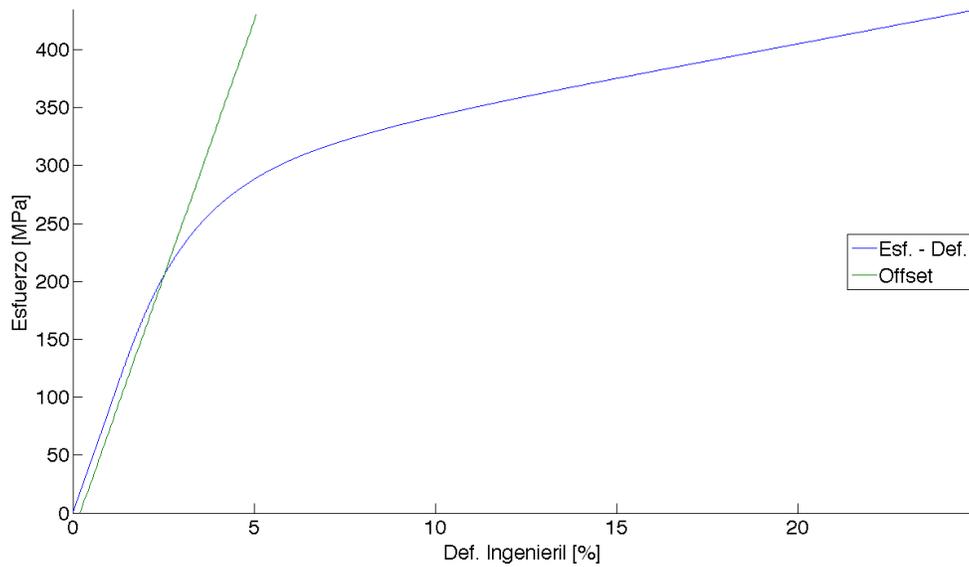
Curva de Esfuerzo - Deformación Ingenieril de la probeta sin recocida. Diámetro inicial: 6,1 mm.



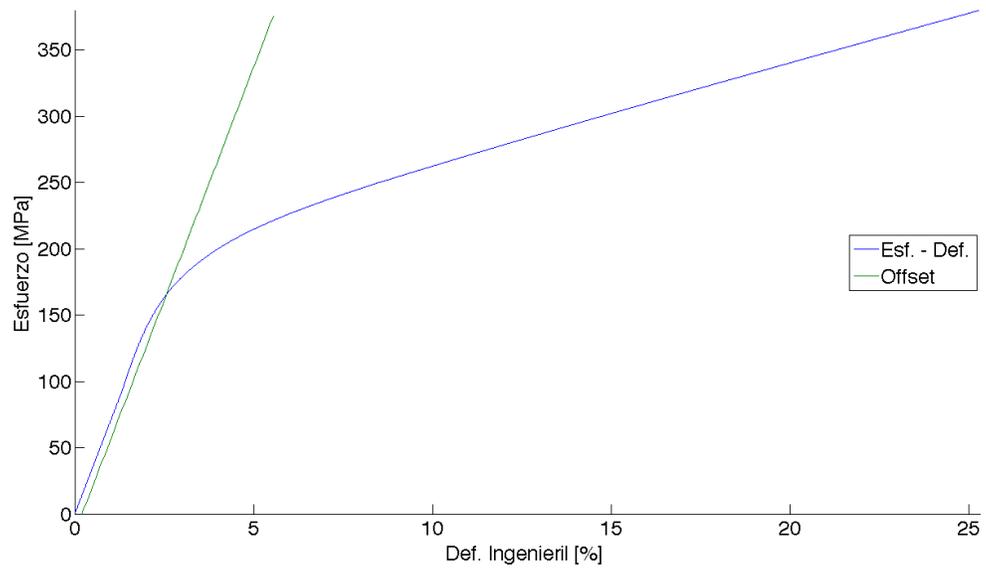
Curva de Esfuerzo - Deformación Ingenieril de la probeta recocida a 200°C. Diámetro inicial: 6,0 mm.



Curva de Esfuerzo - Deformación Ingenieril de la probeta recocida a 300°C. Diámetro inicial: 6,1 mm.



Curva de Esfuerzo - Deformación Ingenieril de la probeta recocida a 400°C. Diámetro inicial: 6,0 mm.



Curva de Esfuerzo - Deformación Ingenieril de la probeta recocida a 500°C. Diámetro inicial: 6,1 mm.