



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
ESCUELA DE POSTGRADO**

**SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA DE ALEACIONES Mo-Cu:  
PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**PAOLA ANGÉLICA BENAVIDES BERMÚDEZ**

**PROFESOR GUÍA:**

**Dr. RODRIGO PALMA HILLERNS**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

**Dra. STELLA ORDOÑEZ HENRIQUEZ**

**Dr. JORGE RAMOS GREZ**

**Dr. AQUILES SEPÚLVEDA OSSES**

**Dr. VÍCTOR FUENZALIDA ESCOBAR**

**SANTIAGO DE CHILE**

**2018**

## **RESUMEN DE LA MEMORIA**

PARA OPTAR AL GRADO DE: Doctor en Ciencias de la Ingeniería, Mención Ciencias de los Materiales

POR: Paola Angélica Benavides Bermúdez

FECHA: 04/06/2018

PROF. GUIA: Dr. Rodrigo Palma H.

### **SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA DE ALEACIONES Mo-Cu: PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS**

En la presente investigación se estudió la influencia de la aleación mecánica, de la composición de los polvos molidos de Mo y Cu, y de los elementos aleantes Ti y Al, sobre los mecanismos de sinterización en fase líquida, densidad, microestructura, propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de estas aleaciones base Mo-Cu.

Las aleaciones Mo-Cu tienen muchas aplicaciones en el ámbito industrial, en particular en el área de la electrónica, donde se utilizan principalmente como disipadores de calor y embalaje para circuitos electrónicos.

El problema que presentan estas aleaciones radica en la mutua insolubilidad, tanto en estado sólido como en estado líquido, del Mo y del Cu, lo que impide que ocurra la etapa de solución-reprecipitación durante la sinterización en fase líquida. Esto se traduce en la presencia de porosidad en las microestructuras obtenidas y, por lo tanto, en una baja densificación. En la presente tesis se estudiará la factibilidad de que ocurra esta etapa si se parte con polvos de soluciones sólidas fuera del equilibrio de Mo y Cu, obtenidos mediante aleación mecánica.

La investigación se llevó a cabo mediante tres etapas. La primera consistió en el desarrollo de aleación mecánica, para determinar la influencia de las condiciones del proceso sobre la composición de los polvos molidos de Mo-Cu. En la segunda etapa, tras compactar los polvos, se realizó la sinterización en fase líquida de los compactos Mo-Cu, para determinar la influencia de la aleación mecánica y de la composición de los polvos sobre la solución-reprecipitación. En la tercera etapa, se adicionaron dos elementos activadores, Ti y Al, a los polvos de Mo-Cu para establecer su efecto sobre la sinterización y densificación. Por último, se analizó el efecto de la microestructura de las diferentes aleaciones

Finalmente, tras la caracterización de las muestras se observó que el tiempo de molienda fue insuficiente y se obtuvo una solución sólida parcial entre el Cu y el Mo, un incremento en el tamaño del parámetro de red para ambos, así como conductividades térmicas mayores a las alcanzadas en otras investigaciones, contraponiéndose a los bajos valores de la conductividad eléctrica. Se incrementaron también los valores de la dureza, producto de añadir Al y Ti.

## **DEDICATORIA**

**A Dios por ser mi pilar, a Francisco y María Leonor por ser mi fuerza impulsora, por su inagotable paciencia, apoyo e infinito amor, a mis padres por ser los mejores, a mi tata Juan, a mis teitas Cristabel y Rosita y a mi hermanito Felipe, los cuales me acompañan y llevo siempre en mi corazón.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue posible no solo por mi esfuerzo y tenacidad, sino también por el apoyo incondicional de muchas personas e instituciones.

Quiero comenzar con mi profesor guía, Dr. Rodrigo Palma Hillerns, quien me acompañó y guio durante todo el proceso del desarrollo de la tesis doctoral. Así también a los profesores miembros de mi comisión: Dra. Stella Ordoñez Henríquez, Dr. Jorge Ramos Grez, Dr. Aquiles Sepúlveda Osses y Dr. Víctor Fuenzalida Escobar por sus dedicados comentarios y observaciones que sin duda fueron un gran aporte para la finalización de esta investigación.

A la Universidad Tecnológica de Chile Inacap, por el apoyo para poder desarrollar y terminar el doctorado.

Al Laboratorio de Procesos Mecánicos del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile, en particular a Hugo Barrera y Juan Carlos Salgado por su colaboración en el desarrollo experimental de la etapa de aleación mecánica.

Al Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la Facultad de la Universidad de Chile, en particular a Andrés Ibáñez, por su constante apoyo y colaboración en los difractogramas realizados.

Al Laboratorio de Materiales de la empresa Molytmet S.A. en particular al Dr. Edgardo Cisternas, por su constante colaboración en el desarrollo experimental de las etapas de sinterización y de microscopía electrónica de barrido.

Al Laboratorio de Física del Departamento de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile, en particular al Dr. Donovan Díaz y Jan Luis Ahlström por las mediciones de conductividad térmica.

Al Laboratorio de Materiales del Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de la Universidad de Chile en particular a Carolina Ancavil del Pino, por su ayuda en las mediciones de dureza.

Al Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas de la Universidad Federal do ABC, Brasil, en particular al Dr. Alejandro Zúñiga Páez por los espectrogramas realizados.

A las Sras. María del Carmen y María Eugenia del Departamento de Mecánica y a la Sra. Gina del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Universidad de Chile por su cariño y apoyo.

Finalmente, y demasiado importantes, agradezco a mi familia, amigos y compañeros de trabajo por sus palabras de apoyo y contención.

# TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN DE LA MEMORIA.....	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
TABLA DE CONTENIDO.....	v
INDICE DE TABLAS.....	vii
INDICE DE FIGURAS.....	viii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. MOTIVACIÓN.....	1
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
1.3. HIPÓTESIS.....	3
1.4. OBJETIVOS.....	4
1.4.1. Objetivo general.....	4
1.4.2. Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES.....	5
2.1. Mo-Cu.....	5
2.1.1. Molibdeno.....	5
2.1.2. Cobre.....	5
2.1.3. Aleaciones Mo-Cu.....	6
2.2. ALEACIÓN MECÁNICA.....	8
2.2.1. Parámetros de AM.....	9
2.2.2. Mecanismos de aleación.....	11
2.2.3. Tamaño de cristalita y microdeformación en la red.....	13
2.2.4. Solución sólida.....	14
2.2.5. Investigaciones anteriores de otros autores.....	16
2.3. SINTERIZACIÓN.....	18
2.3.1. Sinterización en fase sólida (SFS).....	18
2.3.2. Sinterización en fase líquida (SFL).....	19
2.3.3. Sinterización en fase líquida activada (SFLA).....	26
2.3.4. Investigaciones anteriores de otros autores.....	28
2.4. PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS.....	29
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	30
3.1. MATERIALES Y EQUIPOS.....	30
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	31
3.3. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	34

3.3.1.	Etapa 1: Aleación mecánica .....	34
3.3.2.	Etapa 2: Sinterización en fase líquida .....	35
3.3.3.	Etapa 3: Adición de Al y Ti a las muestras de polvo óptimas de Mo-Cu.....	36
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		38
4.1.	ETAPA 1: ALEACIÓN MECÁNICA.....	38
4.1.1.	Caracterización Morfológica.....	38
4.1.2.	Caracterización Microestructural de los polvos .....	43
4.2.	ETAPA 2: SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA.....	61
4.2.1.	Análisis elemental - EDS .....	61
4.2.2.	Densidad en verde .....	62
4.2.3.	Densidad tras sinterizar .....	63
4.2.4.	Porosidad.....	65
4.2.5.	Mapas de elementos por EDS de las muestras Mo-Cu sinterizadas. ....	66
4.3.	ETAPA 3: ADICIÓN DE 1%P DE AL Y TI A LAS MUESTRAS DE POLVO ÓPTIMAS DE Mo-Cu. ....	67
4.3.1.	Caracterización XPS .....	67
4.3.2.	Densidad en verde .....	70
4.3.3.	Densidad tras sinterizar: Ar/H <sub>2</sub> .....	71
4.3.4.	Porosidad.....	72
4.3.5.	Mapas de elementos por EDS de las muestras Mo-Cu con Al o Ti. ....	73
4.3.6.	Propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas.....	76
4.3.7.	Dureza, conductividad eléctrica y térmica en otras investigaciones.....	87
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....		89
5.1.	Conclusiones .....	89
BIBLIOGRAFÍA.....		91
ANEXO .....		95

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades del Mo.....	5
Tabla 2 Propiedades del Cu .....	6
Tabla 3 Propiedades de aleaciones Mo-Cu con composiciones de 15 a 50%p Cu.....	7
Tabla 4 Variables del proceso de AM .....	10
Tabla 5 Ventajas y desventajas de la SFL.....	19
Tabla 6 Tipos de sinterización en fase líquida .....	19
Tabla 7 Muestras de polvos para AM .....	38
Tabla 8 Ajuste lineal mediante el modelo WHC para muestra 35%p Cu.....	48
Tabla 9 Ajuste lineal mediante modelo WHC para muestra 45%p Cu.....	49
Tabla 10 Tamaño de cristalita, microdeformaciones de la red y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en muestras 35%p Cu.....	49
Tabla 11 Tamaño de cristalita, microdeformaciones de la red y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en muestras 45%p Cu.....	49
Tabla 12 Evolución del parámetro de red para Mo y Cu en muestras 35%p y 45%p Cu.....	52
Tabla 13 Concentraciones de zonas ricas en Mo para muestras 35%p y 45%p Cu. Análisis puntual EDS.....	62
Tabla 14 Energía de ligadura para Mo y Cu muestra óptima Mo-45%p 20h de molienda .....	69
Tabla 15 Energía de ligadura para Mo, Cu y Al en muestra óptima molida 20h, Mo-45%p Cu - 1%p Al.....	69
Tabla 16 Dureza, porosidad y características microestructural predominante para muestras 35%p y 45%p Cu con atmósfera Ar e H <sub>2</sub> .....	78
Tabla 17 Conductividad eléctrica de Mo, Cu, Al y Ti .....	78
Tabla 18 Conductividad eléctrica según regla de las mezclas y experimentales de muestras Mo-Cu con y sin adición de Ti y Al.....	79
Tabla 19 Ecuaciones para calcular la contribución a la resistividad de cada defecto [44].....	81
Tabla 20 Valores de $r_i$ para defectos en el Cu obtenidos de trabajos previos .....	81
Tabla 21 Conductividad térmica para Mo, Cu, Al y Ti .....	83
Tabla 22 Conductividad térmica según regla de las mezclas para muestras de Mo-Cu más Al y Ti .....	84
Tabla 23 Valores de conductividad térmica por regla de las mezclas, experimental y porosidad de las muestras 45%p Cu más Al y Ti.....	84
Tabla 24 Tabla comparativa de dureza, conductividad térmica y eléctrica para muestras 35%p y 45%p Cu más Al y Ti, con muestras obtenidas en otras investigaciones y comercialmente.....	88

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Etapas del proceso de SFL .....	1
Fig. 2 Diagrama de fase Mo-Cu [2].....	2
Fig. 3 Elementos de gestión térmica para sistemas electrónicos .....	7
Fig. 4 Esquema molino Attritor.....	10
Fig. 5 Etapas de AM para a) sistema dúctil-dúctil y b) sistema dúctil-frágil .....	12
Fig. 6 Efectos sobre el ensanchamiento y disminución de la intensidad de los picos difractados	13
Fig. 7 Difractograma de una mezcla de polvos de Cu, Mg y Ni tras distintos tiempos de molienda .....	15
Fig. 8 Imagen SEM de polvos de bronce sinterizados en estado sólido.....	18
Fig. 9 Esquema de los traslapes que ocurren en las etapas del proceso de SFL .....	21
Fig. 10 Esquema de cambios microestructurales como parte de las etapas del proceso de SFL..	22
Fig. 11 Esquema ángulo diedro.....	23
Fig. 12 Efecto de los elementos de transición en sistemas W-Cu, Mo-Cu, WC-Cu sobre la densidad relativa tras sinterizar .....	27
Fig. 13 Esquema de las etapas de la investigación .....	30
Fig. 14 Esquema del sistema de medición de conductividad térmica realizado por el Laboratorio de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile .....	33
Fig. 15 Micrografías SEM SE morfología de polvos elementales de a) Cu y b) Mo.....	38
Fig. 16 Micrografías SEM BS 5h de molienda a) 35%p Cu, b) 45%p Cu y 20h de molienda c) 35%p Cu y d) 45%p Cu .....	39
Fig. 17 Micrografías SEM SE de muestras 35%p Cu: a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda	40
Fig. 18 Micrografías SEM SE de muestras 45%p Cu: a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda	41
Fig. 19 Micrografías SEM SE para a) 35%p Cu 20h de molienda, b) 45%p Cu 20h de molienda y c) 45%p Cu 15h de molienda .....	43
Fig. 20 Difractograma polvos elementales Cu, Mo y mezclas de polvos 35%p Cu a 0-5-10-15-20h de molienda .....	45
Fig. 21 Difractogramas para muestras de 35%p Cu y diferentes tiempos de molienda (0-5-10-15-20h), a) en el rango de 40° - 41,1° correspondiente al plano Mo (110) y b) en el rango de 42,4° - 44° correspondiente al plano Cu (111).....	45
Fig. 22 Difractograma DRX polvos elementales Cu, Mo y mezclas de polvos 45%p Cu 0-5-10-15-20h de molienda.....	46
Fig. 23 Difractograma para muestras de 45%p Cu y diferentes tiempos de molienda (0-5-10-15-20h), a) en el rango de 40° - 41° correspondiente al plano Mo (110) y b) en el rango 42,5° - 44° correspondiente al plano Cu (111) .....	46
Fig. 24 Difractograma para los planos Mo (211) y Cu (220) a diferentes tiempos de molienda (0-5-10-15-20h) para muestras a) 35%p Cu en el rango de 72,6° - 74,7° y b) 45%p Cu en el rango de 72,5° - 75° .....	47
Fig. 25 Graficas WHC para diferentes tiempos de molienda (5-10-15-20h) obtenidas a partir de difractogramas de muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu .....	48
Fig. 26 Variación del tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en mezcla 35%p Cu con el tiempo de molienda .....	50



Fig. 27 Variación del tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en mezcla 45%p Cu con el tiempo de molienda .....	50
Fig. 28 a) Microdeformación de la red y b) tamaño de cristalita en función del tiempo de molienda para muestras W-30%p Cu húmeda y seca .....	51
Fig. 29 Variación del parámetro de red de Mo y Cu con distintos tiempos de molienda para muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu.....	52
Fig. 30 Variación calculada del parámetro de red de Mo y Cu a partir de la variación del radio atómico medio de la aleación de Mo en Cu y Cu en Mo .....	54
Fig. 31 a) Variación del tamaño de grano y de la densidad de dislocaciones en W en función del tiempo de molienda y b) efecto inverso del tamaño de grano sobre la variación del parámetro de red de W.....	55
Fig. 32 Variación de la contracción o dilatación del parámetro de red de la aleación Mo - 35%p Cu en % .....	56
Fig. 33 Variación de la contracción o dilatación del parámetro de red de la aleación Mo - 45%p Cu en % .....	56
Fig. 34 Mapeo EDS para muestras 35%p Cu a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda.....	57
Fig. 35 Variación de la concentración de Mo y Cu para partículas de polvo de muestras 35%p Cu para tiempos de molienda a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda .....	58
Fig. 36 Mapeo EDS para muestras 45%p Cu para a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda.....	59
Fig. 37 Variación de la concentración de Mo y Cu para partículas de polvo de muestras 45%p Cu para los tiempos de molienda a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h.....	60
Fig. 38 Evolución de la concentración puntual de Mo y Cu en las muestras 35%p Cu y 45%p Cu en función del tiempo de molienda .....	61
Fig. 39 Densidad relativa en verde para 35%p Cu y 45%p Cu a distintos tiempos de molienda 5-10-15-20h.....	62
Fig. 40 Densidades relativas en verde, tras sinterizar y densificación para muestras 35%p Cu a distintos tiempos de molienda 5-10-15-20h.....	63
Fig. 41 Densidades relativas en verde, tras sinterizar y densificación para muestras 45%p Cu a distintos tiempos de molienda 5-10-15-20h.....	64
Fig. 42 Porosidad en muestras 35%p Cu y 45%p Cu a 5-10-15-20h de molienda .....	65
Fig. 43 a) Micrografía SEM con EBS 35%p Cu 20h, b) mapa EDS figura a), c) micrografía 45%p Cu 20h mediante SEM con EBS y d) mapa EDS figura c).....	66
Fig. 44 Espectrogramas para muestras óptimas 45%p Cu más 1%p Ti a) muestra completa, b) Mo, c) Cu y d) Ti, sinterizadas en Ar .....	67
Fig. 45 Espectrogramas para muestra óptima 45%p Cu mas 1%p Al a) muestra completa, b) Mo, c) Cu y d) Al sinterizadas en Ar .....	68
Fig. 46 Densidad relativa en verde muestras 35%p Cu y 45%p Cu 20h de molienda con adición de un 1%p Al y un 1%p Ti .....	70
Fig. 47 Densidad relativa tras sinterizar para muestras óptimas a) 35%p Cu y b) 45%p Cu con adiciones de 1%p Al y Ti bajo atmósferas de H <sub>2</sub> y Ar .....	72
Fig. 48 Porosidad de las muestras óptimas con 1%p Ti y 1%p Al para a) 35%p Cu y b) 45%p Cu sinterizados en atmósfera de H <sub>2</sub> y Ar .....	73
Fig. 49 Micrografías SEM con EBS 35%p Cu con adiciones de a) Al y c) Ti, mapa elemental por EDS para muestras 35%p Cu b) Al y d) Ti.....	74
Fig. 50 Micrografías SEM con EBS para muestras 45%p Cu con a) Al y c) Ti, mapa elemental EDS para muestras 45%p Cu b) Al y d) Ti.....	75
Fig. 51 Dureza para muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu con adición de Al y Ti bajo atmósfera de H <sub>2</sub> y Ar .....	76

Fig. 52 Efecto de la porosidad sobre la dureza de las muestras 35%p Cu y 45%p Cu sinterizadas en H <sub>2</sub> y Ar, cada serie corresponde a la muestra sola y con adición de Ti y Al .....	77
Fig. 53 Conductividad eléctrica para muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu en IACS para atmósfera de H <sub>2</sub> y Ar .....	80
Fig. 54 Relación entre la porosidad de las muestras 35%p Cu y 45%p Cu solas y con adición de Ti y Al, sinterizadas en H <sub>2</sub> y Ar, con las conductividades eléctricas y térmicas .....	82
Fig. 55 Relación entre la conductividad eléctrica y térmica para muestras 35%p Cu y 45%p Cu óptimas sinterizadas en Ar .....	85
Fig. 56 Resistividad eléctrica (triángulos) y conductividad térmica (círculos negros) de muestras de Cu poroso .....	86
Fig. 57 Efecto de la porosidad sobre la conductividad térmica y eléctrica de muestras 45%p Cu	87

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se muestran la motivación para el desarrollo de la investigación, el planteamiento del problema, las hipótesis y objetivos que servirán de guía para la realización de esta tesis.

## 1.1. MOTIVACIÓN

Las aleaciones Mo-Cu con contenidos de Cu entre un 15 y un 50%p se usan en diversas aplicaciones, tales como contactores eléctricos al vacío y sumideros de calor con coeficiente de expansión térmica compatible con silicio para soportes de chips semiconductores [1].

Estas aplicaciones son posibles gracias a las propiedades apropiadas para ello: resistencia a la corrosión, maquinabilidad, bajo coeficiente de expansión térmica (CET), resistencia al desgaste, conductividad térmica y eléctrica.

La ruta de procesamiento tradicional es pulvimetalurgia, específicamente, sinterización en fase líquida (SFL); sin embargo, en los productos queda una cierta cantidad de poros remanentes que, de eliminarse, podría permitir lograr aleaciones Mo-Cu con propiedades mejoradas.

## 1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La SFL de aleaciones ocurre en las siguientes etapas: fusión del componente de menor punto de fusión, propagación del líquido sobre las partículas del componente sólido, reacomodamiento de los polvos, solución-reprecipitación de los elementos que constituyen el sólido y sinterización en estado sólido, ver Fig.1.

En la etapa de solución – reprecipitación, los átomos que constituyen el sólido entran en solución en la fase líquida, difunden desde las partículas pequeñas a las grandes y precipitan sobre estas últimas, produciendo un cambio de forma de ellas tal que permite que, en la sinterización, con bajas cantidades de líquido, se pueda generar una microestructura compuesta por una matriz de líquido en la que están embebidas las partículas sólidas, con nula porosidad.



*Fig. 1 Etapas del proceso de SFL*

Los diagramas de fase brindan información sobre las fases termodinámicamente estables para un sistema en particular (aleación) a ciertas condiciones de presión y temperatura. En las aleaciones Mo-Cu, la etapa de solución-reprecipitación bajo condiciones de equilibrio es mínima, debido a la limitada solubilidad de Mo en Cu líquido a las temperaturas de sinterización, tal como se muestra en el diagrama de fases Mo-Cu de la Fig.2.

En equilibrio estable, o simplemente equilibrio, a temperatura ambiente no existe solubilidad del Mo en el Cu, ver el diagrama de fase de la Fig.2 [2]. Pero, por sobre los 1084°C, en la región rica en Cu, se presenta una fase líquida muy rica en Cu con algo de Mo en solución junto a una fase sólida de Mo con muy poco Cu disuelto (0,063% at. a 1083,4°C). Además, se observa que a mayores temperaturas aumenta la solubilidad de Mo en el Cu, alcanzando un 1% at. de Mo en la fase líquida a 1400°C.

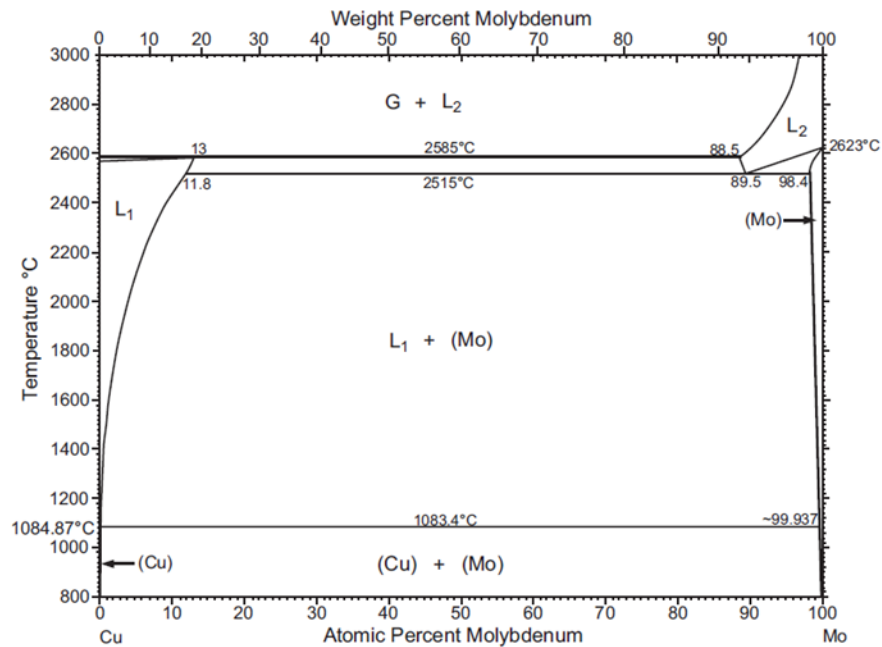


Fig. 2 Diagrama de fase Mo-Cu

Una de las estrategias para suplir la limitada solubilidad de Mo en Cu líquido en condiciones de equilibrio, es usar polvos de tamaño nanométrico [3]. De esta manera se aumenta la cantidad de Mo que puede entrar en solución en la fase líquida, lo que permite que exista la etapa de solución-reprecipitación; sin embargo, el costo de los polvos nanométricos es bastante mayor que el de los comerciales micrométricos.

Otra estrategia, que es la que se propone en la presente investigación, es producir, previo a la sinterización, polvos prealeados de Mo y Cu mediante aleación mecánica (AM) [4–8]. La AM es un proceso de no equilibrio que permite extender la solubilidad en sólido, y en la cual se transfiere energía del orden de 30 KJ mol<sup>-1</sup> [9] a las partículas de polvo de la aleación por medio de los elementos de molienda. Este proceso implica soldadura en frío, fractura y aplastamiento de las partículas de polvo repetidamente durante la molienda, acompañada de un refinamiento gradual del tamaño y de la microestructura, a

medida que aumenta el tiempo de molienda [9–11]. A su vez, se produce la formación de una gran cantidad de dislocaciones, distorsión de la red, aumento de la energía superficial [12–14], lo cual aumenta la fuerza motriz para la sinterización. Luego, durante la sinterización, al pasar a estado líquido las partículas ricas en Cu, los átomos de Mo que estaban en solución sólida en ellas, entran en solución en la fase líquida, al equilibrio metaestable y precipiten sobre las partículas de Mo sólido, permitiendo así el cambio de forma y la consiguiente eliminación de la porosidad.

Así también, añadir elementos activadores a la SFL en pequeñas cantidades, que varían entre 0,5-1,5 %p, ayuda a aumentar la densificación, la dureza y la resistencia mecánica de las aleaciones Mo-Cu, como es el caso del Ni [6]. Sin embargo, resulta perjudicial para la conductividad eléctrica y térmica, provocando su disminución respecto a la aleación Mo-Cu base. Otros elementos, tales como Fe[5] y Ag [7], también se han añadido a aleaciones Mo-Cu, obteniéndose una alta densificación, aumento en el coeficiente de expansión térmica y en la conductividad térmica, en el caso del Fe y para la Ag se produce un aumento en la conductividad térmica y eléctrica.

En general muchas investigaciones se han centrado en la física de la AM, SFL y SFLA con el objetivo de modelar las variables que participan en los mecanismos. Sin embargo, son pocas las investigaciones que han tratado la influencia de estas variables sobre los procesos, mecanismos y propiedades resultantes. Por lo tanto, es importante contribuir en el estudio e influencia de dichas variables sobre aleaciones de Mo-Cu.

### **1.3. HIPÓTESIS**

Las hipótesis de la presente tesis doctoral son:

1. Mediante aleación mecánica de polvos elementales de Mo y Cu, cada polvo obtenido será una solución sólida, en que la composición del soluto será mayor que la de equilibrio.
2. Durante la SFL de los polvos de Mo-Cu aleados mecánicamente, ocurrirá la etapa de solución–reprecipitación.
3. La microestructura obtenida después de la sinterización en fase líquida a partir de polvos de Mo-Cu obtenidos por aleación mecánica, presentará una menor porosidad y, consecuentemente, mejores propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que las obtenidas en SFL tradicional.
4. La adición de Al y Ti como elementos de aleación, aumentarán la densificación, la conductividad térmica y eléctrica de las aleaciones de Mo-Cu estudiadas, respecto a las declaradas de estas aleaciones obtenidas por SFL tradicional.

## **1.4. OBJETIVOS**

### **1.4.1. Objetivo general**

Estudiar la influencia de la aleación mecánica, de la composición de los polvos molidos de Mo y Cu, y de los elementos aleantes Ti y Al (1%p), sobre los mecanismos de sinterización en fase líquida de aleaciones Mo-Cu (35-45%p Cu), y sobre su densidad, microestructura, propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

- i. Estudiar la influencia de las condiciones de la aleación mecánica sobre la composición de los polvos Mo-Cu tras la molienda.
- ii. Estudiar la influencia de las condiciones de la aleación mecánica y de la composición y microestructura de los polvos Mo-Cu molidos, sobre los mecanismos de sinterización en fase líquida y la microestructura tras sinterizar.
- iii. Analizar el efecto de la microestructura de aleaciones Mo-Cu obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en fase líquida, sobre sus propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas.
- iv. Analizar el efecto de añadir Ti y Al como elementos aleantes a las aleaciones óptimas de Mo-Cu, sobre su sinterización y densificación.

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

En este capítulo se presentan los antecedentes más relevantes sobre los cuales se basa la presente tesis doctoral. En particular, se muestran las principales características y propiedades de aleaciones Mo-Cu, y los procesos e influencia de la AM, SFL y supersolidus, para la obtención de aleaciones basadas en Mo-Cu. También se presentan los valores de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas obtenidas por estos métodos y las aplicaciones en las áreas eléctrica, electrónica y térmica principalmente.

### 2.1. Mo-Cu

#### 2.1.1. Molibdeno

El molibdeno (Mo) [15] pertenece al grupo de los metales refractarios, los cuales poseen las siguientes características: alto punto de fusión, alta energía de ligadura entre sus átomos, baja presión de vapor, alto módulo elástico y estabilidad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica (CET) y una elevada densidad. En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades del Mo.

*Tabla 1 Propiedades del Mo*

<b>Propiedades del Mo<sup>1</sup></b>	
<b>Numero atómico</b>	42
<b>Punto de fusión</b>	2893 K
<b>Densidad a 293 K (20°C)</b>	10,2 g cm <sup>-3</sup>
<b>Estructura cristalina</b>	Cúbica Centrada en el Cuerpo
<b>Parámetro de red</b>	0,3147 nm
<b>Dureza a 293 K (20°C)</b>	Deformado > 220 HV Recocido 160-180 HV
<b>Módulo de elasticidad a 293 K (20°C)</b>	320 GPa
<b>CET a 293 K (20°C)</b>	5,2 x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Conductividad térmica a 293 K (20°C)</b>	142 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Resistividad eléctrica a 293 K (20°C)</b>	5,7 x10 <sup>-8</sup> Ωm

#### 2.1.2. Cobre

El cobre (Cu) pertenece al grupo de los metales de transición dentro de la tabla periódica. Entre las propiedades más destacables se encuentran: alta conductividad eléctrica y térmica, ductilidad y maleabilidad. En la Tabla 2 se muestran las principales propiedades del Cu.

<sup>1</sup> [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)

Tabla 2 Propiedades del Cu

<b>Propiedades del Cu<sup>2</sup></b>	
<b>Numero atómico</b>	29
<b>Punto de fusión</b>	1356 K
<b>Densidad a 293 K (20°C)</b>	8,96 g cm <sup>-3</sup>
<b>Estructura cristalina</b>	Cúbica Centrada en las Caras
<b>Parámetro de red</b>	0,361 nm
<b>Dureza a 293 K (20°C)</b>	Deformado 87 HV Recocido 49 HV
<b>Módulo de elasticidad a 293 K (20°C)</b>	129,8 GPa
<b>CET a 293 K (20°C)</b>	17 x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Conductividad térmica a 293 K (20°C)</b>	401 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Resistividad eléctrica a 293 K (20°C)</b>	1,7 x10 <sup>-8</sup> Ωm

### 2.1.3. Aleaciones Mo-Cu

Las aleaciones Mo-Cu [10,16], son materiales compuestos, donde el Mo es la matriz. Al equilibrio, ambos elementos son mutuamente insolubles tanto en estado sólido como líquido. En la Fig. 2 se muestra el diagrama de fases en equilibrio del sistema Mo-Cu.

A 1083,4°C ocurre una transformación eutéctica en que L (0.067 %at Mo) está en equilibrio con las fases sólidas Mo (99.937 %at. Mo) y Cu (0.061 %at. Mo); este último valor, corresponde entonces a la máxima solubilidad al equilibrio de Mo en Cu sólido.

La fabricación de estas aleaciones se realiza principalmente mediante pulvimetalurgia. El porcentaje en peso de Cu utilizado varía entre un 15 a un 50%, para diversas aplicaciones, de esta manera se pueden adaptar sus propiedades ajustando su composición. Entre sus propiedades destacan; resistencia a la corrosión, maquinabilidad, bajo coeficiente de expansión térmica (CET), resistencia al desgaste, resistencia a altas temperaturas, alta conductividad térmica y eléctrica. Algunos de los valores de las propiedades mencionadas entregadas por los fabricantes de estas aleaciones, se muestran en la Tabla 3.

En la Fig. 3 se observan elementos de gestión térmica utilizados en sistemas electrónicos.

<sup>2</sup> [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)



Tabla 3 Propiedades de aleaciones Mo-Cu con composiciones de 15 a 50%p Cu <sup>3 - 4 - 5 - 6</sup>  
 - 7 - 8

Propiedades	Composición de aleación Mo-Cu				
	15%p Cu	20%p Cu	30%p Cu	40%p Cu	50%p Cu
Densidad $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	10-10,01	9,94-9,96	9,6-9,75	9,62-9,68	9,5-9,54
Conductividad térmica(W/mK) 298 K (25°C)	154- 195	164-204	190-208	215-223	230-270
CTE x10 <sup>-6</sup> (°C <sup>-1</sup> ) 293K (20°C)	6,8-7,0	7,2-7,6	8,0-8,6	9,3-9,5	10,3-11,5
Resistividadx10 <sup>-8</sup> ( $\Omega$ m)	4,4	-	3,5	-	2,7



Fig. 3 Elementos de gestión térmica para sistemas electrónicos

Fuente: <http://www.ameteK-ct.com/thermal-management-materials.html>

Como se mencionó anteriormente, la principal ruta de fabricación de las aleaciones Mo-Cu es mediante pulvimetalurgia. Los métodos de manufactura más utilizados son:

<sup>3</sup> <http://www.molybdenum-copper.com/chinese/index.html>

<sup>4</sup> <http://www.ctungsten.com/Spanish/Copper-molybdenum-sheet/>

<sup>5</sup> <http://www.ameteK-ct.com/pdf/tech/Molybdenum-Copper-Tungsten-Copper.pdf>

<sup>6</sup> [http://www.spectramat.com/pdf/thermal/PB-700-C\\_Thin-Flat-Submounts-for-Semiconductor-Thermal-Management.pdf](http://www.spectramat.com/pdf/thermal/PB-700-C_Thin-Flat-Submounts-for-Semiconductor-Thermal-Management.pdf)

<sup>7</sup> <http://www.torreyhillstech.com>

<sup>8</sup> <http://www.jdtrade.net/us/molybdenum-copper>

### **a.- Sinterización en fase líquida (SFL)**

Proceso: Polvos iniciales de Mo y Cu, los que pueden ser elementales, prealeados o mezcla simple, se introducen en un molde y se compactan. Este proceso se lleva a cabo con o sin temperatura, denominado compactación en caliente o compactación en frío respectivamente. Finalmente, se introduce la pieza compactada al horno de sinterización bajo condiciones específicas de temperatura, atmósfera, tiempo, tasa de calentamiento y enfriamiento.

Este proceso se recomienda para aleaciones con porcentaje en peso mayor a un 50% de Mo, ya que al incrementarse la fase líquida puede producirse una distorsión dimensional de la pieza.

Uno de los inconvenientes de este método es que el grano de Mo tiende a crecer excesivamente.

### **b.- Infiltración**

Proceso: Compactación de polvos de Mo, con lo cual se obtiene una pieza compacta en verde; a continuación, se realiza un pre sinterizado en atmósfera reductora, para obtener una estructura porosa de Mo llamado esqueleto; y finalmente se infiltra Cu líquido en los microporos del esqueleto de Mo, formando la aleación. Este método es recomendado para aleaciones con porcentajes en volumen de Cu menores a 30%.

## **2.2. ALEACIÓN MECÁNICA**

En términos genéricos se entiende por AM al procesamiento de polvos metálicos en molinos de alta energía. Sin embargo, en algunas investigaciones se utilizan los conceptos de molienda y aleación mecánica de manera genérica, siendo necesario mencionar la diferencia entre AM y molienda mecánica (MM). De acuerdo con lo definido por Suryanarayana [9]:

AM: Proceso en el cual una mezcla de polvos de diferentes elementos o aleaciones (elementales o premezclados) se someten a molienda para producir una solución sólida ya sea en equilibrio o saturada, un compuesto intermetálico o una fase amorfa. Esto implica transferencia de materia entre los polvos iniciales durante el proceso para obtener una aleación homogénea.

MM: Proceso de molienda de polvos de composición uniforme (elementales, premezclados, intermetálicos) para producir una disminución en el tamaño de la partícula de polvo. En este proceso aumenta el área superficial específica, y ocurre refinamiento estructural, sin embargo, no ocurre una transferencia de materia.

Entonces de acuerdo con lo anterior, la AM es una técnica que permite la producción de materiales homogéneos a partir de la mezcla de polvos elementales, prealeados o mezcla simple. En ella ocurre soldadura en frío, fractura y soldadura repetida de partículas de polvo mezcladas en un molino de alta energía. Fue desarrollada en los años 60 por John Benjamin, originalmente para producir superaleaciones de Ni reforzadas con dispersión de óxidos (ODS) y níquel-hierro para aplicaciones en la

industria aeroespacial. La AM ha demostrado ahora ser capaz de sintetizar una variedad de fases en equilibrio estable y metaestable, a partir tanto de polvos mezclados elementales como de pre-aleados.

Entre las principales ventajas de la AM se encuentran:

- Extensión del límite de solubilidad fuera de equilibrio en estado sólido
- Refinamiento del tamaño de grano a niveles nanométricos
- Desarrollo de fases amorfas
- Posibilidad de alear elementos difíciles de obtener por otras técnicas
- Inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas

### **2.2.1. Parámetros de AM**

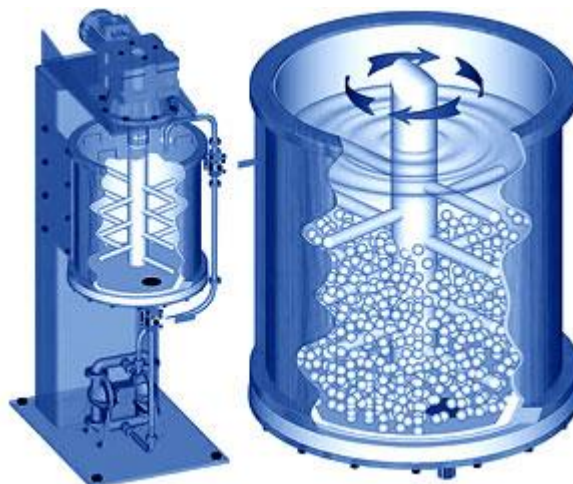
La AM comienza con una mezcla de polvos iniciales, que pueden ser elementales o premezclados, los cuales son introducidos en un molino con elementos de molienda, generalmente bolas, para ser sometidos a colisiones a una velocidad de rotación y por un tiempo determinado. En la interacción entre los polvos y los elementos de molienda se generan los siguientes procesos: soldadura en frío, deformación plástica y fractura de las partículas de polvo, repetidamente. Al final del proceso, cada partícula de polvo está constituida por la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial. Así, las continuas y repetidas soldaduras y fracturas conducen a la transformación del material por reacciones en estado sólido. Esta ventaja en la obtención de polvos elimina las limitaciones asociadas los puntos de fusión y solubilidades relativas entre los distintos materiales.

Los distintos parámetros que influyen en el proceso de AM son: materias primas, sistema de molienda y las variables del proceso, las cuales se presentan a continuación[12,13,17]:

1. Materias primas: Sin duda las características de los polvos iniciales influyen en el desarrollo del proceso y en el resultado final. Es así como una característica importante de los polvos iniciales es su capacidad para absorber la energía transferida por los elementos de molienda, lo que va a determinar el predominio de soldadura o de fractura de las partículas de polvo de la mezcla.
2. Sistema de molienda: El sistema de molienda está compuesto por el molino, el contenedor y los elementos de molienda. Una de las principales características de los contenedores es la contaminación, producto del desprendimiento de material, que pueden añadir a los polvos en el proceso de molienda alterando su química.

Entre los molinos más utilizados se destacan: los planetarios y los de alta energía o Attritor, los cuales se diferencian básicamente en sus capacidades de producción, en la velocidad y la energía transferida a la mezcla de polvos. En particular el molino Attritor, ver Fig.4, se caracteriza por contener un eje con aspas, ubicado en el interior del contenedor con el objetivo de proporcionar movimiento y velocidad a las bolas, generando una alta energía de molienda, la cual es traspasada a la mezcla de polvos durante la molienda. Una característica importante de este molino es que permite el empleo de atmósfera controlada, lo cual evita la contaminación del polvo durante el

proceso, así como el enfriamiento del contenedor mediante camisas refrigeradas por agua.



*Fig. 4 Esquema molino Attritor*

Fuente: [http://www.attritor.in/attritor\\_working.html](http://www.attritor.in/attritor_working.html)

3. Variables del proceso: La tabla 4 presenta las variables que intervienen en el proceso y, por ende, en el resultado final de los polvos en lo que respecta a sus propiedades y características.

*Tabla 4 Variables del proceso de AM*

Variable	Característica
<p><b>Agente controlador del proceso</b> (líquidos o pequeñas cantidades de polvos sólidos tal como estearatos)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dependiendo de la naturaleza y cantidad, influye en el tamaño, forma y pureza de las partículas de polvo</li> <li>• Evita la tendencia a la soldadura de las partículas de polvo</li> <li>• Impide la soldadura en frío de las partículas a las paredes del contenedor y a los elementos de molienda</li> <li>• Es absorbido por la superficie de las partículas de polvo, evitando la aglomeración y disminuyendo la tensión superficial</li> <li>• Produce contaminación en las muestras, producto de su descomposición durante el proceso</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede ser sólido o líquido, en general son de origen orgánico</li> </ul>
<b>Relación bolas/carga</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Afecta el número de colisiones, las cuales se incrementan a medida que aumenta la cantidad de bolas</li> <li>• Al aumentar el número de bolas se acelera el proceso de difusión, por el aumento de la temperatura</li> <li>• La relación óptima de bolas/carga varía entre 10:1 y 20:1</li> </ul>
<b>Atmósfera</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Influye en la contaminación del polvo</li> <li>• Gases más utilizados son Ar y N</li> </ul>
<b>Velocidad de molienda</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Al incrementarse, influye en el aumento de temperatura, produciendo un aumento en el tamaño promedio de cristalita y una disminución de la deformación interna, debido a un incremento en la recristalización dinámica</li> </ul>
<b>Tiempo de molienda</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El tiempo de molienda óptimo se obtiene cuando se alcanza el régimen permanente; es decir, la homogeneidad interna de las partículas de polvo y el afino de su microestructura</li> <li>• Depende del tipo de molino usado, velocidad de la molienda, relación bolas/carga, temperatura y tipo de polvos</li> </ul>
<b>Temperatura de molienda</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incide en el proceso de difusión, el cual está involucrado en la formación de las fases de la aleación independiente del sistema final obtenido, solución sólida, intermetálicos, nanoestructuras o amorfos</li> </ul>

### 2.2.2. Mecanismos de aleación

Las partículas de polvo evolucionan hasta alcanzar un material con las propiedades requeridas, mediante fenómenos que se describen de manera cualitativa en las siguientes etapas:

#### 1. Sistema de polvos dúctil – dúctil:

Al inicio de la molienda el polvo es atrapado entre los elementos de molienda, con lo cual es aplastado, adquiriendo una morfología en forma de hojuelas o láminas. En el caso del polvo dúctil es fácilmente deformado. En la etapa de predominio de soldadura se forman hojuelas de polvo multicapas, ya que las hojuelas o láminas formadas en la etapa inicial comienzan a soldarse entre sí. A medida que avanza el proceso de molienda se unen las

hojuelas, forman partículas equiaxiales, las cuales están sometidas a endurecimiento por deformación, perdiendo ductilidad, por lo cual tiende a la fractura (conminución). Luego, se produce un fraccionamiento de las partículas, las cuales tienden a soldarse con orientación aleatoria, adquiriendo una morfología definitivamente axial, así también se manifiesta un incremento de la dureza debido al endurecimiento por deformación plástica. Finalmente, las partículas tienden a la homogeneidad interna y a un afinamiento en su microestructura. Desaparecen las capas, alcanzándose en cada partícula de polvo la composición deseada, constituyéndose una partícula de polvo prealeada. Se incrementa la dureza, lo que implica la disminución de la ductilidad y una progresiva disminución del tamaño de la partícula, ver Fig. 5.

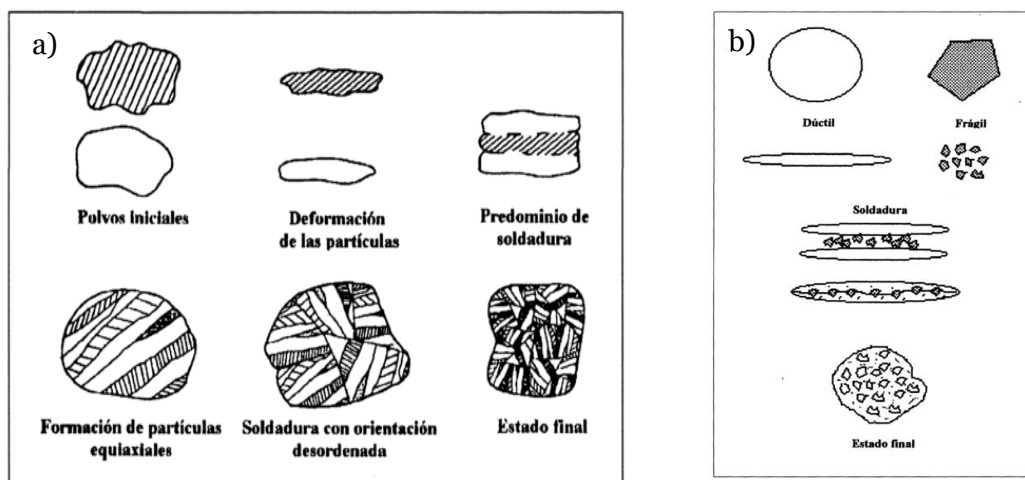


Fig. 5 Etapas de AM para a) sistema dúctil-dúctil y b) sistema dúctil-frágil

## 2. Sistema dúctil – frágil:

Generan una matriz metálica dúctil, la cual actúa como soporte de los polvos frágiles; a medida que avanza el proceso, estas partículas se fracturan y distribuyen homogéneamente en la matriz hasta quedar completamente insertos. Si los elementos de la fase frágil son solubles en la matriz dúctil, entonces se produce aleación entre ambos componentes. Así, la aleación entre componentes dúctiles y frágiles durante la AM, requiere no solo de la fragmentación de las partículas frágiles, para facilitar la difusión, sino también de una razonable solubilidad en sólido en la matriz dúctil, ver Fig.5.

## 3. Sistema frágil – frágil:

Los polvos se fragmentan continuamente durante la molienda, disminuyendo su tamaño. Sin embargo, al alcanzar un tamaño de partícula muy pequeño, éstas se comportan de manera dúctil, y no es posible seguir disminuyendo su tamaño, esto se denomina límite de la trituration. Se ha observado que los polvos más duros y por lo tanto más frágiles, se fracturan y se incrustan en las que presentan menor dureza dentro del sistema. Un posible mecanismo que contribuye a la transferencia de material durante la molienda, puede ser la deformación plástica, debido a un incremento local de la temperatura, y a microdeformaciones en volúmenes sin defectos, entre otros.

Producto de las etapas descritas en el proceso de AM, se introduce una fuerte deformación en las partículas de polvo, hecho que se manifiesta en el incremento de los defectos cristalinos, tales como dislocaciones, vacancias, falla de apilamiento, así como en el aumento de superficie de bordes de grano debido a la generación de subgranos. Estos defectos aumentan la difusividad del soluto en la matriz. Por otro lado, el refinamiento microestructural acorta las distancias de difusión.

### 2.2.3. Tamaño de cristalita y microdeformación en la red

El tamaño de cristalita y la micro deformación elástica de la red [18] de las partículas de polvo sometidas a AM, se determinan mediante el análisis de difractogramas. El ancho y la forma de los picos en los difractogramas, como se aprecia en la Fig.6, se deben principalmente a efectos instrumentales, disminución del tamaño de los cristales y a las microdeformaciones elásticas producidos por la generación de los defectos en la red.

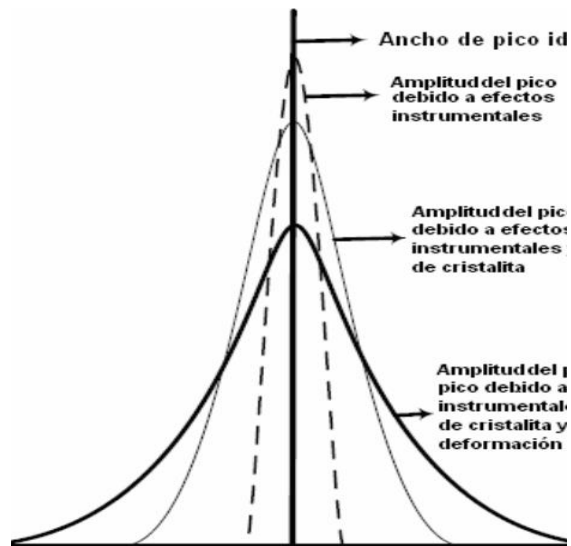


Fig. 6 Efectos sobre el ensanchamiento y disminución de la intensidad de los picos difractados

Una partícula está formada por uno o más granos, los cuales están delimitados por interfaces amorfas o cristalinas, en que un grano difiere de otro por su orientación cristalina. Un grano a su vez consiste en uno o más cristalitas. El tamaño de cristalito es en general igual o menor que el tamaño de grano.

La deformación en frío a la cual son sometidas las partículas de polvo durante la molienda produce defectos, tales como dislocaciones, fallas de apilamiento y vacancias, entre otros. Tales efectos provocan ensanchamiento de los picos de difracción, por microdeformación.

Una forma de determinar tanto el tamaño de cristalito como la microdeformación de la red, es mediante el método de Williamson Hall clásico (WHC), en el cual se considera que la deformación sufrida por las partículas de polvo es isotrópica.

El método tiene un enfoque cualitativo y supone un comportamiento lineal al considerar que el ancho integral del pico, que es el ancho a la altura media (FWHM), depende de las contribuciones por efecto de tamaño de cristalito y de la microdeformación en la red. Esta metodología asume que ambas contribuciones siguen una distribución de Cauchy (función Lorentziana). Por lo tanto, la ecuación que representa el tamaño de cristalito es:

$$\beta_c = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad (1)$$

donde  $\beta_c$  es la contribución al ensanchamiento debido al tamaño de cristalita,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $k$  es la constante de Scherrer, de valor igual a 0,9,  $D$  es el tamaño de cristalita y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. La ecuación que describe la microdeformación es la siguiente:

$$\beta_d = 4\epsilon\tan\theta \quad (2)$$

donde  $\beta_d$  es la contribución al ensanchamiento debido a la microdeformación,  $\epsilon$  representa la microdeformación sufrida por el dominio cristalino a través de su máximo alargamiento ( $\epsilon=\Delta d/d$ ), donde  $d$  representa la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Así, el ensanchamiento medio debido a ambos aportes es la suma de ambas contribuciones:

$$\beta_{total}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon\sen\theta \quad (3)$$

donde  $\beta_{total}$  es el ensanchamiento total de ambos aportes y está en función del ancho a la altura media (FWHM)  $\beta_{exp}$  y del error instrumental del equipo  $\beta_{inst}$ .

Graficando  $\beta_{total}\cos\theta$  contra  $4\epsilon\sen\theta$  se obtiene una recta, donde la pendiente nos entrega la microdeformación y el tamaño de cristalita se puede calcular a partir de la intersección de la recta en  $x=0$ .

#### 2.2.4. Solución sólida

En AM, al mezclarse polvos elementales ocurre interdifusión entre los elementos que componen los polvos y, si las condiciones lo permiten, se forma solución sólida. A medida que aumenta el tiempo de molienda, se espera que el límite de solubilidad fuera de equilibrio en el sólido se incremente, y se alcance un nivel de saturación producto del progreso de la difusión, más allá si se incrementa o se extiende la solubilidad fuera de equilibrio en sólido de los polvos iniciales.

En la Fig.7 [19] se muestra el difractograma de una mezcla de polvos de Cu, Mg, Ni para distintos tiempos de molienda, tras solo 1h de aleación mecánica, aún se distinguen los componentes individuales, mientras que después de 5h de molienda, solo existe una solución sólida basada en Cu.



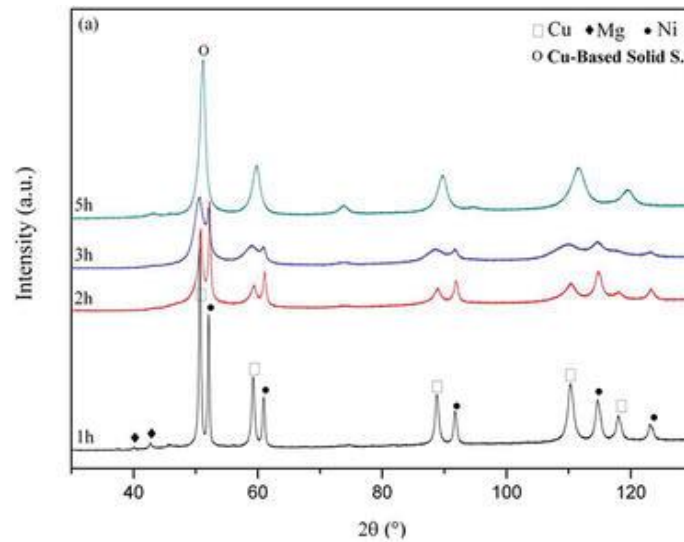


Fig. 7 Difractograma de una mezcla de polvos de Cu, Mg y Ni tras distintos tiempos de molienda

#### 2.2.4.1. Solubilidad en sólido en AM

Para determinar los niveles de la solubilidad en sólido de una muestra de polvos, se utilizan los cambios observados en la variación de los parámetros de red, calculados a partir de los cambios en los picos de los patrones de difracción. A continuación, se presentan las dificultades asociadas para determinar la solubilidad en sólido y el aumento del límite de solubilidad de las mezclas de polvos obtenidas por AM.

1.- La ausencia de las reflexiones de las segundas fases es usualmente considerado como una prueba de disolución completa, lo cual ha sido interpretado como evidencia del aumento del límite de solubilidad. Sin embargo, en la investigación realizada por J. Guosheng y otros [20] se ha demostrado que este hecho no asegura que existe un aumento en la solubilidad. Para determinar el aumento del límite de solubilidad en sólido, o simplemente que exista solubilidad en sólido de la mezcla, es necesario recurrir a técnicas complementarias como TEM.

2.- En otra investigación B. Huang y otros [21] concluyeron que elementos con mayores números atómicos persisten en los patrones de difracción de DRX, mientras que los que tenían números atómicos más bajos desaparecen. La explicación es que el número atómico es directamente proporcional al factor de dispersión atómica, por lo tanto, a la intensidad del pico difractado. Este argumento supone que el factor de dispersión atómico es la mayor contribución a la intensidad de las reflexiones en los patrones de DRX.

3.- Debido a la deformación generada en el proceso de AM, ocurre un refinamiento en las partículas de polvo y en los cristalitas, así como un incremento en la microdeformación de la red. Estos efectos se evidencian por un lado en el ensanchamiento de los picos de difracción y en la disminución de la intensidad. En efecto, la formación de una solución sólida nanocrystalina puede incrementar significativamente el ensanchamiento de los

picos en un difractograma. Además, si el porcentaje en peso de la segunda fase es pequeño, esta puede incluso estar ausente de las reflexiones. Es así como una mezcla puede presentar ausencia de la segunda fase en los patrones de difracción, alcanzar tamaño de cristalito nanométrico y, sin embargo, no formar una solución sólida.

4.- Otra dificultad asociada al tamaño de pequeñas partículas es su detección con técnicas de DRX: se requiere una cantidad mucho mayor cuando el tamaño original de los polvos está en el rango de micras. Cuando los polvos iniciales para AM son menores a  $1\mu\text{m}$ , la presencia de pequeñas cantidades de segundas fases no puede ser detectada por los difractómetros.

5.- Aplicar la Ley de Vegard (variación lineal de los parámetros de red, con el contenido del soluto) para extrapolar los datos de solubilidad en sólido, sin considerar que ambos elementos deben tener la misma estructura cristalina, generalmente produce desviaciones importantes produciendo datos erróneos.

6.- El trabajo en frío introduce fallas de apilamiento que inciden directamente en el tamaño final de cristalita, así como en el ensanchamiento y desplazamiento de los picos de los difractogramas; por lo tanto, deben ser consideradas para obtener datos precisos respecto a la solubilidad en el sólido.

7.- Producto del proceso de AM se introducen impurezas en las mezclas, las cuales provienen de los elementos de molienda, contenedores, atmósferas, agentes controladores del proceso, generando distorsión en los parámetros de red y en los patrones de difracción. Debido a esto, es importante realizar un acucioso análisis químico, antes de determinar los límites de la solubilidad en sólido.

8.- Se puede sintetizar soluciones sólidas saturadas por AM, incluso aquellos sistemas inmiscibles bajo condiciones de equilibrio.

### **2.2.5. Investigaciones anteriores de otros autores**

De las investigaciones anteriores de otros autores respecto a AM en mezclas de polvos de Mo y Cu, las principales conclusiones han sido las siguientes:

Aguilar y otros [18,22][23] mezclas en las que la matriz es Cu y el soluto Mo, el tamaño de cristalita disminuyó a medida que el tiempo de molienda se incrementó hasta las 45 horas, acercándose a valores mínimos de 20 a 30 nm. Al aumentar el tiempo de molienda por sobre los 45 h, aumentó el tamaño de cristalita, producto de un proceso de recristalización. A menor presencia de polvos de soluto en la mezcla, menor también es el tamaño de cristalita para un mismo tiempo de molienda. El tamaño de cristalita medido directamente por TEM coincide con los valores encontrados mediante el método Warren-Averbach. Por su parte el parámetro de red de la matriz se incrementa con el tiempo de molienda, independientemente de la cantidad de soluto y tiende a un valor constante. Respecto a la densidad de dislocaciones, se incrementa con el tiempo de molienda; sin embargo, pasada las 45 horas disminuye, esto es atribuido a una recuperación dinámica y/o recristalización dinámica, con la consiguiente disminución de la densidad de dislocaciones en el interior del material. El hecho de que también se observó crecimiento

del tamaño de cristalita, apoya la tesis de que ocurre recristalización y crecimiento de grano. Mediante análisis térmico, se verificó que los polvos tienen una gran cantidad de energía almacenada después de la molienda, y está en función del tiempo de molienda, siempre y cuando no ocurra recristalización dinámica.

En otra investigación, V. de P. Martínez y otros [24], donde también la matriz de los polvos es Cu y el soluto Mo, se observó un refinamiento microestructural y homogeneización de la aleación a medida que se incrementa el tiempo de molienda. También se determinó la influencia de los elementos de molienda en lo que respecta al tamaño, relación bolas/carga y material, en la eficiencia de la molienda. Luego de la disminución hacia un tamaño mínimo, el aumento en el tamaño de cristalita fue atribuido al proceso de recristalización. El refinamiento y homogeneización de la aleación fueron observados mediante los patrones de difracción de DRX, a través de la ausencia de reflexiones del Mo y una disminución y ensanchamiento de los picos para el Cu. Finalmente, mediante cálculos termodinámicos, considerando la contribución de una mayor energía superficial asociada a la disminución del tamaño de cristalita, se determinó un aumento en el límite de solubilidad del Mo en Cu, desde  $1 \times 10^{-3}$  % at. hasta aproximadamente  $1,65 \times 10^{-3}$  % at.

Sabooni y otros [25], a partir de una mezcla de polvos de Cu-15%p Mo, formaron un nanocompuesto con una matriz de solución sólida de Cu, sobresaturada y reforzada con partículas de Mo, la cual es favorecida por el refinamiento microestructural experimentado durante la molienda; hacen notar que los granos nanocristalinos poseen un gran número de defectos, lo que favorece la difusión atómica. La microdureza del nanocompuesto, fue de 350 HV, lo cual se atribuye al refinamiento de grano, la formación de solución sólida del Mo en el Cu - la cual fue calculada mediante la fórmula de Vegard, alcanzando un valor de 9,5%p del Mo después de las 60 horas de molienda - y al endurecimiento por dispersión. Respecto al patrón de difracción de los polvos, se observó que los picos de Mo persistían al aumentar el tiempo de molienda, indicando que solo una cantidad parcial de Mo puede disolverse durante el proceso.

Kumar y otros [26], investigaron aleaciones de Cu-20%p Mo mediante AM y obtuvieron tamaños de cristalita inferiores a 20 nm después de 50 horas de molienda. Aunque el proceso de AM fue efectivo para disminuir el tamaño de cristalita, la energía de molienda no fue suficiente para aumentar la solubilidad en sólido del Mo en la matriz de Cu. Esta conclusión se sustentó en la presencia de reflexiones de Mo en el patrón de difracción tras largos tiempos de molienda y en que el tamaño del parámetro de red del Cu se mantuvo prácticamente constante con el tiempo de molienda. Mediante SEM y TEM se confirmó la presencia de nanocristales de Mo, distribuidos uniformemente en la matriz de Cu.

Aguilar y otros [27] encontraron que la energía entregada a los polvos en el proceso de AM aumenta la densidad de los defectos cristalinos, por lo que la energía almacenada es suficiente para aumentar la solubilidad en sólido del Mo en el Cu. Esto se respalda por las siguientes observaciones: la disminución de las reflexiones en los patrones de difracción del Mo, la disminución de la energía de falla de apilamiento, y los valores de entalpía y microdureza medidos. A su vez, los métodos modificados de Williamson-Hall y Warren-Averbach consideran la anisotropía de las deformaciones en la red, por lo cual el

tamaño de cristalita y los parámetros microestructurales obtenidos son más precisos y están de acuerdo con otras investigaciones publicadas. La disminución en el tamaño de cristalita, y el incremento de la microdeformación de la red y de la densidad de dislocaciones, explicarían el aumento de la dureza de los polvos.

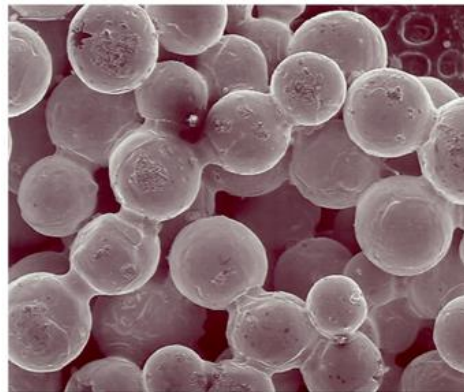
Botcharova y otros [28], mediante AM de una mezcla de Cu-Mo 10% p. generaron una fina dispersión de partículas de Mo en el Cu, con tamaños entre 20 y 30 nm, después de 55 horas de molienda; sin embargo, no encontraron que el Mo entrara en solución sólida en el Cu.

## **2.3. SINTERIZACIÓN**

La sinterización es un proceso térmico, en el que polvos, generalmente ya compactados, se someten a un calentamiento en un rango determinado temperatura y tiempo para producir la unión de las partículas con ligaduras químicas fuertes, con el propósito de incrementar la resistencia mecánica del compacto, siendo así competitivo para alcanzar iguales o mayores conductividades térmicas y eléctricas que las que se pueden obtener mediante otras vías de fabricación tales como fundición, mecanizado o forjado.

### **2.3.1. Sinterización en fase sólida (SFS)**

La SFS es el proceso unión de polvos mediante su calentamiento hasta una temperatura menor, pero cercana a su temperatura de fusión; esta elevada temperatura da la energía inicial a los átomos para su transporte hacia la zona de contacto de los polvos, mediante difusión a través del volumen, dislocaciones y/o superficie, y por mecanismos de evaporación-condensación. Esto genera cuellos entre partículas, como se observa en la Fig.8 [29], formando fuertes ligaduras químicas que incrementan la resistencia de la pieza. Este proceso tiene muchas ventajas sobre la fundición tradicional; así, por ejemplo, se pueden lograr piezas de alta complejidad geométrica, con menores temperaturas de trabajo, ahorro de ambos, material y tiempo de mecanizado [30].



*Fig. 8 Imagen SEM de polvos de bronce sinterizados en estado sólido*

### 2.3.2. Sinterización en fase líquida (SFL)

La SFL, tiene un proceso similar a la SFS, con la diferencia de que el estado inicial es una mezcla de a lo menos dos tipos de polvos, uno de los cuales tiene menor temperatura de fusión que el otro. Al calentar los polvos, los que poseen menor punto de fusión, pasarán de estado sólido a líquido y deben poder mojar la superficie de la fase sólida, atrayendo las partículas sólidas debido a la fuerza de capilaridad. Posteriormente, ocurre el transporte de átomo de la fase sólida a través del líquido, desde las partículas pequeñas hacia las grandes, permitiendo un cambio de la forma de las partículas tal que genera un mayor empaquetamiento. A mayor cantidad de fase líquida se tendrá una mayor densificación [4,30].

#### 2.3.2.1. Ventajas y desventajas de la SFL

En la tabla 5 se describen las principales ventajas y desventajas de la SFL.

*Tabla 5 Ventajas y desventajas de la SFL*

<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Posibilidad de emplear polvos elementales, mucho más económicos que los polvos prealeados.	Posible distorsión en la forma del compacto debido a un exceso de fase líquida.
Uso de temperaturas de sinterización más bajas que las de SFS.	Los parámetros que controlan la microestructura durante el proceso también controlan las propiedades finales del material sinterizado.
Rápido proceso de densificación durante la sinterización y elevada eliminación de la porosidad.	Formación de porosidad secundaria
Posibilidad de sinterizar materiales con alto punto de fusión, insolubles o poco solubles.	La formación de una fase gaseosa como consecuencia de reacciones entre sólido y líquido o por un excesivo calentamiento, puede provocar un aumento de la porosidad.

#### 2.3.2.2. Tipos de SFL

En la tabla 6 se describen los tipos de SFL y sus principales características.

*Tabla 6 Tipos de sinterización en fase líquida*

<b>Tipo</b>	<b>Características</b>
<b>Transitoria</b>	Es necesario que exista una total solubilidad de los compuestos presentes, ya que la fase líquida solidifica por homogenización durante la sinterización.

	<p>Desventaja: Se requiere un control exhaustivo de los parámetros de la sinterización, tales como: temperatura, tiempo y atmósfera de sinterización.</p> <p>Aplicación: Bronces porosos utilizados en la fabricación de cojinetes auto lubricados.</p>
<b>Infiltración</b>	<p>Primero se realiza una presinterización en fase sólida obteniéndose un esqueleto sólido y rígido. Luego, la porosidad abierta e interconectada presente en la muestra se rellena con un líquido con punto de fusión inferior al componente mayoritario, mediante una segunda sinterización.</p> <p>Ventajas: Buen control dimensional y eficiente eliminación de la porosidad.</p> <p>Desventajas: Dificultad del mojado por parte del líquido si existe contaminación superficial; el líquido puede provocar erosión y puede ocurrir exudación o fenómenos de porosidad residual en función de la cantidad de líquido presente.</p> <p>Aplicación: Este método es usado principalmente en sistemas como Mo-Ag, Fe-Cu, Fe-B, TiC-Ni, Co-Cu y W-Ag entre otros.</p>
<b>Supersolidus</b>	<p>En la sinterización supersolidus se emplean polvos prealeados, o sea cada polvo es una aleación en sí, en lugar de polvos mezclados. Una vez alcanzada la temperatura solidus de la aleación, se forma líquido dentro de cada partícula sólida, en los límites de grano y dentro de los granos, provocando la fragmentación y el reordenamiento de los granos. Se consigue así una mejor distribución y homogenización del líquido junto con un mayor empaquetamiento de las partículas y, por tanto, una mayor densificación. También se asegura que el líquido moje al sólido, ya que son fases de una misma aleación.</p> <p>Aplicación: Aceros de alto contenido en carbono, aceros de herramientas, superaleaciones base níquel y en aleaciones resistentes al desgaste con base de cobalto.</p>
<b>Reactiva</b>	<p>En la sinterización reactiva se considera la formación de un compuesto AB a partir de la reacción entre dos tipos de polvo, A y B. Se caracteriza por una gran liberación de calor debida a la reacción exotérmica entre los polvos constituyentes para obtener el compuesto AB. En este proceso es muy importante conseguir un perfecto control de la composición y la temperatura.</p> <p>Aplicación: Compuestos como el carburo de titanio, el nitruro de titanio o el nitruro de aluminio.</p>
<b>Densificación asistida por presión</b>	<p>Mediante la aplicación de presión externa durante la sinterización en fase líquida, se produce un movimiento de las partículas que mejora la densificación y la porosidad.</p>

---

De esta forma se eliminan también las regiones heterogéneas e inestables que aparecen en otros métodos. Esta técnica es aplicable para densificar compuestos inestables con baja mojabilidad.

---

### 2.3.2.3. Etapas del proceso

La secuencia de eventos ocurridos durante la SFL depende del volumen de líquido, ya que, si no hay líquido, ocurre solo SFS. Con un apropiado contenido de líquido (15-30% vol.), el sistema densifica tan pronto como se forma el líquido y llena los poros. Entre estos procesos descritos ocurren las etapas de la SFL. En la Fig.9 [4] se muestra un esquema de los traslapes ocurridos en las distintas etapas del proceso de SFL en función del porcentaje de densificación alcanzado según el tiempo de sinterización transcurrido, y en la Fig.10 un esquema de los cambios microestructurales entre las fases sólida y líquida a medida que avanzan las distintas etapas del proceso.

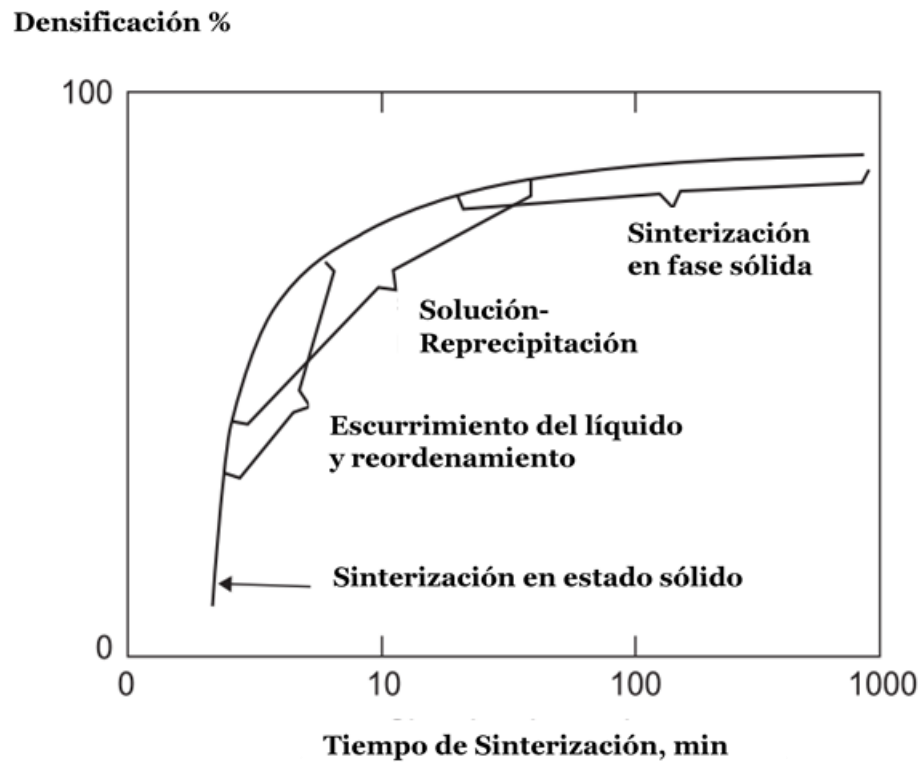
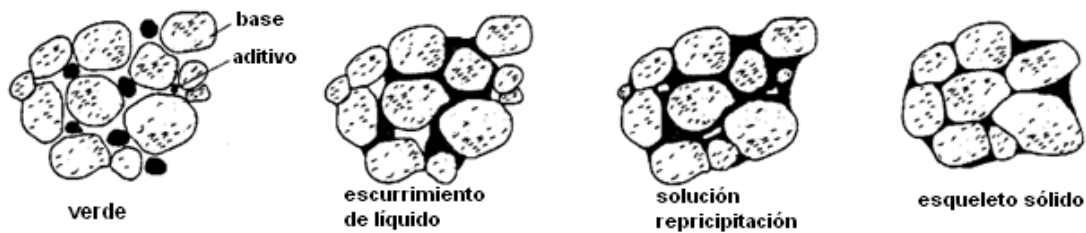


Fig. 9 Esquema de los traslapes que ocurren en las etapas del proceso de SFL



*Fig. 10 Esquema de cambios microestructurales como parte de las etapas del proceso de SFL*

Las distintas etapas del proceso de SFL, ver Fig.10 [2] son:

a). - **Escurrecimiento del líquido y reordenamiento:** En esta etapa, el compacto en verde, responde a la acción de la capilaridad como un sólido viscoso. Como consecuencia, la tasa de densificación decrece continuamente. La cantidad de densificación debida al reordenamiento depende de la cantidad de líquido formado, del tamaño de partícula y de la solubilidad del sólido en el líquido. Normalmente partículas más finas producen un mejor reordenamiento. La obtención de una densidad completa (porosidad nula) es posible si en el reordenamiento se produce una cantidad de líquido suficiente. No obstante, este proceso puede ser inhibido mediante una alta densidad en verde o formas irregulares de partícula. Los contactos establecidos entre partículas, resultantes de la compactación forman uniones sólidas durante el calentamiento, impidiendo así el reordenamiento.

b). - **Solución/Reprecipitación:** La solubilidad de un grano en el líquido que lo rodea varía inversamente con su tamaño; es decir, los granos pequeños tienen mayor solubilidad que los granos gruesos. Esta diferencia en la solubilidad establece un gradiente de concentración en el líquido que impulsa la difusión de los átomos que forman el sólido hacia las partículas grandes, a través del líquido, produciendo un cambio de su forma. Tanto la solubilidad del sólido en el líquido como el transporte por difusión son criterios necesarios para la ocurrencia de esta etapa. La forma de los granos está determinada por las energías interfaciales relativas entre sólido líquido y sólido-sólido, la cantidad de líquido y cualquier anisotropía en la energía superficial del sólido.

c). - **Densificación final:** En esta etapa, la densificación es más lenta debido a la existencia de una estructura sólida dentro del material que limita la evolución de la fase líquida e impide nuevos reordenamientos, aunque el crecimiento microestructural continúa produciéndose mediante difusión. Los poros residuales pueden crecer si contienen gas atrapado, disminuyendo la presión en su interior, dando como resultado un hinchamiento en el compacto. Por otro lado, los contactos entre granos permiten que se produzca una sinterización en estado sólido. Los fenómenos de difusión que conducen a un crecimiento de la superficie de contacto entre dichos granos pueden darse mediante disolución/reprecipitación, coalescencia de granos o difusión en estado sólido. En general, las propiedades de la mayoría de los materiales empleados en la sinterización en fase líquida se degradan si la etapa final se prolonga excesivamente, de aquí que en la práctica se prefieran tiempos cortos de sinterización (30-60 min).



### 2.3.2.4. Microestructura

La microestructura producto de la SFL determina las propiedades de la aleación. Es por esto que resulta necesario determinar las variables tanto cinéticas como termodinámicas que influyen de manera directa en el proceso de la SFL. A continuación, se citan las más relevantes [4,30].

#### a) Energía Superficial

La energía superficial es el factor más determinante en el comportamiento durante la SFL. Para que un líquido moje adecuadamente a un sólido, la energía libre total debe reducirse. Los requisitos mínimos que se deben cumplir para obtener una SFL satisfactoria son:

- i) Un líquido de menor temperatura de fusión que el sólido.
- ii) Solubilidad del sólido en el líquido.
- iii) Mojado por parte del líquido de los granos del sólido.

Estas condiciones dan como resultado una reducción de la energía superficial cuando el líquido se propaga sobre el sólido particulado. En la zona de alta temperatura del ciclo de sinterización, la microestructura consiste en granos sólidos en una matriz de líquido. La densificación se acentúa cuando el líquido proporciona tanto una fuerza de capilaridad como un medio de transporte para la difusión atómica. Un parámetro importante en la SFL es el ángulo diedro, ver Fig. 11. Éste se forma en el punto en el que un borde de grano interseca con el líquido y está determinado por el balance de energías superficiales según la ecuación 5:

$$\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\gamma_{SS}}{2\gamma_{SL}} \quad (5)$$

donde  $\gamma_{SS}$  y  $\gamma_{SL}$  son las energías interfaciales sólido-sólido y sólido-líquido, respectivamente.

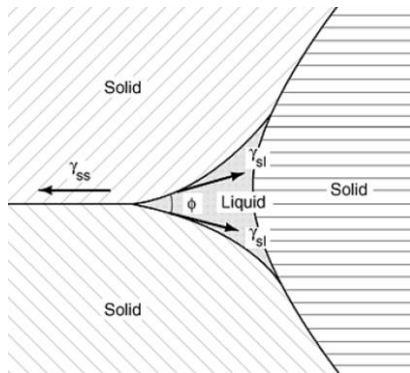


Fig. 11 Esquema ángulo diedro

Un sistema con un ángulo diedro bajo, tiene una energía interfacial sólido-líquido baja y favorece la penetración del líquido a lo largo de los contactos sólido-sólido. En un

sistema con granos pequeños, el ángulo diedro medido será menor que en un sistema con granos grandes y el ángulo diedro medido aumentará con el crecimiento de grano. En un sistema con una alta energía superficial sólido-líquido es posible un ángulo diedro bajo cuando el tamaño de los granos es pequeño. En las etapas finales de la SFL, si el ángulo diedro es bajo, puede ocurrir la penetración del líquido en los límites de grano, dejando tras de sí un poro y así generando una hinchazón del compacto.

### **b) Mojabilidad**

Una buena mojabilidad depende de una baja energía superficial sólido-líquido en comparación con las de sólido-vapor y líquido-vapor. Típicamente, la mojabilidad mejora cuando existe reacción química en la interfase sólido-líquido.

Cuando se forma un líquido durante la sinterización, la microestructura constará de al menos tres fases: sólido, líquido y vapor (gas). Estas tres fases darán lugar a tres interfases: sólido-vapor (SV), sólido-líquido (SL) y líquido-vapor (LV). La mojabilidad describe el equilibrio entre las tres fases y viene determinada por el ángulo de contacto, definido como el ángulo comprendido entre la fase sólida y la fase líquida. El ángulo de contacto depende de la diferencia entre las energías de cada interfase y no de sus valores absolutos, por lo que conocer el valor de la energía superficial no implica necesariamente el conocimiento de cómo será la mojabilidad. Para sistemas metal-metal es importante que las superficies estén libres de impurezas. La falta de interacción química es un buen indicador de un pobre mojado.

### **c) Propagación del líquido**

El proceso de expansión de un líquido sobre un sólido es un proceso cinético asociado al mojado, importante durante las primeras etapas de la SFL y que implica la disminución de la energía superficial del sistema. La expansión del líquido puede separar uniones intergranulares formadas durante el calentamiento, por lo que conduce a una microestructura más homogénea y puede afectar al grado de reordenamiento. La exposición del sólido al líquido modifica la superficie del sólido y, por tanto, el ángulo de contacto.

### **d) Efectos de segregación**

La segregación de impurezas tiene un gran efecto sobre la SFL. En los sistemas metálicos, el mojado y la penetración por bordes de grano dependen, en gran medida, de las especies segregadas. La disminución o el aumento en la penetración por bordes de grano están muy vinculados a la apertura o cierre, respectivamente, de los ángulos diedros, que a su vez dependen de la segregación en bordes de grano. Las impurezas son segregadas hacia la superficie si con ello se disminuye la energía libre.

### **e) Capilaridad**

Otro aspecto de las energías superficiales asociado con la SFL es la capilaridad. La capilaridad es una propiedad de los líquidos dependiente de su tensión superficial, que les confiere la capacidad de subir o bajar por un tubo capilar de radio determinado. Este

fenómeno de atracción aumenta al disminuir el diámetro del tubo. En la SFL esto significa que el líquido fluirá preferentemente por las regiones con poros y canales de menor diámetro.

La microestructura típica de un compacto en verde (antes de sinterizar) suele ser heterogénea. Diferencias en el empaquetamiento del polvo y en la porosidad producen gradientes en la penetración del líquido. Si las partículas iniciales que darán lugar al líquido son grandes, el líquido formado fluirá hacia los poros vecinos dejando un gran poro en la posición en la que estaba inicialmente la partícula sólida y difundirá hacia los granos vecinos. Estos poros son más fáciles de eliminar en posteriores sinterizados si el aditivo presenta un menor tamaño de partícula. Así, partículas con pequeño tamaño son beneficiosas pues causan poros más pequeños, una mayor homogeneidad y un mayor efecto de capilaridad.

#### **f) Flujo Viscoso**

La fuerza de capilaridad que actúa en las partículas sólidas al ser mojadas por el líquido causa el reordenamiento de estas. Un alto porcentaje de este reordenamiento depende de un ángulo de mojado bajo, tamaños de partícula pequeños y un contacto sólido-sólido mínimo. Esta última característica sugiere bajas densidades en verde y una baja sinterización en estado sólido durante el calentamiento. Si el ángulo diedro entre sólido y líquido es próximo a cero, la penetración del líquido entre las partículas favorece el reordenamiento. Bajo estas condiciones, la tasa de deformación de la mezcla sólido-líquido se determina por el flujo viscoso.

La viscosidad depende del líquido y de la temperatura. La viscosidad de la mezcla sólido-líquido-vapor permite una densificación inicial (eliminación de porosidad) mediante el reordenamiento de las partículas. Inicialmente los poros contribuyen al flujo viscoso; sin embargo, a medida que se elimina la porosidad aumenta la resistencia al reordenamiento. Es por tanto de esperar que la tasa de densificación no sea constante durante la fase de reordenamiento, debido a la disminución de la porosidad y al consiguiente aumento de la viscosidad.

#### **g) Solubilidad**

En la SFL hay que tener en cuenta dos solubilidades distintas: la del componente líquido en el componente sólido y viceversa. Normalmente, una alta solubilidad del componente líquido en el componente sólido es desfavorable ya que puede conducir a una fase líquida transitoria que, al solidificar, impide que ocurran algunos de los mecanismos de densificación. Sin embargo, una alta solubilidad del componente sólido en el componente líquido es favorable para evitar fuertes variaciones dimensionales.

La solubilidad en cualquier sistema depende de la interacción entre los componentes y está limitada por la saturación de las ligaduras atómicas. En la SFL, la saturación de la solubilidad a la temperatura de sinterización determina la cantidad y composición de las fases. A su vez, la solubilidad es importante en los procesos de mojado, solución-reprecipitación, engrosamiento de grano y cambios dimensionales durante la sinterización.

El tamaño de partícula afecta también a la solubilidad, puesto que ésta última depende de la presión. Granos pequeños tendrán una mayor solubilidad en el líquido que los granos grandes. Esto establece la condición de engrosamiento de granos mediante solución-reprecipitación. Sólo para tamaños de partícula muy pequeños existe un cambio medible en la solubilidad, por lo que los tamaños de partícula típicos de la SFL tienen un efecto reducido en la solubilidad del sistema. Sin embargo, con una sinterización prolongada estos pequeños efectos en la solubilidad pueden ocasionar cambios importantes en la microestructura del sinterizado.

#### **h) Interdifusión, reacción y homogeneización**

Un sólido de alto punto de fusión y un líquido de bajo punto de fusión reaccionarán con frecuencia para formar una fase intermedia. La formación de esta fase puede inhibir la expansión del líquido y por tanto la sinterización. Puesto que la tasa de difusión es inversamente dependiente de la temperatura de fusión absoluta, el líquido formado se espera que muestre una mayor difusividad dentro del compuesto.

Así, los perfiles de concentración en un compacto durante la SFL no serán simétricos. El fenómeno de capilaridad causará que el mojado del líquido se desarrolle preferentemente a lo largo de los bordes existentes entre las partículas. Además, dependiendo de las reacciones, difusividades y solubilidades, puede sobrevenir la formación de porosidad durante el calentamiento. Puesto que la energía de reacción es elevada en comparación con la energía superficial, los poros tienden a formarse durante la reacción entre componentes. En casos en los que existe una fuerte reacción entre sólido y líquido, el mojado es alto y la propagación del líquido es rápida. Sin embargo, estas mismas condiciones conducen a menudo a la formación de poros, hinchamiento y penetración del líquido en los bordes de grano.

#### **i) Gravedad**

La gravedad induce la separación de las fases sólida y líquida, debido a las diferencias de densidad entre las dos. En consecuencia, la microestructura se desarrolla de manera distinta con gravedad que sin ella. Esta diferencia en la microestructura afecta en la cinética de la sinterización y por lo tanto, influye en las propiedades del material.

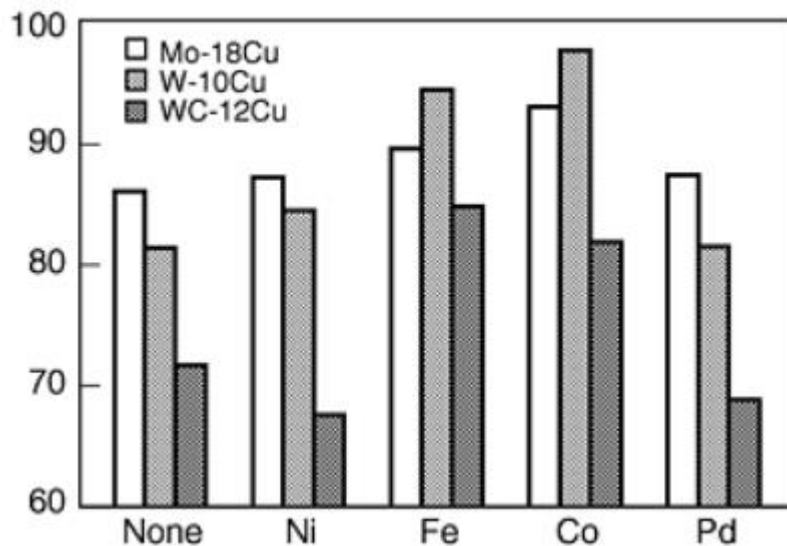
De este modo, para una mejor comprensión del proceso de la SFL, es de interés cuantificar y comprender el efecto de la gravedad sobre la evolución de la microestructura durante la SFL. Con este fin, es conveniente realizar experimentos en ausencia de gravedad o en gravedad reducida y comparar los resultados con los de los experimentos realizados bajo una gravedad normal.

### **2.3.3. Sinterización en fase líquida activada (SFLA)**

La SFLA [29,31] se utiliza para mejorar el comportamiento de sinterización de sistemas con poca o ninguna solubilidad entre los componentes. La densificación se refuerza mediante la adición de elementos que segregan en los límites de los granos y disminuyen la energía de activación para la difusión en estado sólido. Estos activadores están limitados a tener solubilidad en el líquido para asegurar la segregación en los límites

de grano. Para fracciones de volumen de líquido de un 35% o más, se pueden obtener altas densidades sinterizadas en sistemas que carecen de mutua solubilidad, debido a que no se requiere un acomodamiento de la forma de grano. Por lo tanto, los activadores solo son necesarios para composiciones con bajos porcentajes de volumen de la fase líquida.

Así también, la SFLA es particularmente aplicable en aquellos sistemas en los que se desea alta conductividad eléctrica o térmica, tales como W-Cu, Mo-Cu o WC-Cu. En el caso del sistema W-Cu, el metal base, W, es prácticamente insoluble en el Cu líquido. Es bien sabido que el Ni tiene una solubilidad completa en el Cu, por lo que se añade Ni a W-Cu para aumentar la densificación por reprecipitación en solución a través de la fase líquida Cu-Ni, pero esta fase degrada las conductividades térmicas y eléctricas. Se pueden mantener altas conductividades si la cantidad del activador, en este caso Ni, es pequeña. Sin embargo, esto da como resultado solo un pequeño aumento en la solubilidad en la fase líquida, lo cual no es beneficioso para el aumento de la densidad. Elementos como el Co y el Fe tienen una solubilidad limitada en el Cu y una solubilidad sustancial en el W; no obstante, presentan un mayor incremento en la densidad de sinterización como se observa en la Fig.12 [32].



*Fig. 12 Efecto de los elementos de transición en sistemas W-Cu, Mo-Cu, WC-Cu sobre la densidad relativa tras sinterizar*

El aumento de la cantidad de aditivo en un sistema que es densificado por SFLA, por encima de una cierta cantidad, dificulta la densificación y disminuye la conductividad térmica y eléctrica de un material. La cantidad óptima de activador será la necesaria para revestir las superficies de las partículas sólidas, más la cantidad de activador que permanece en solución en la fase líquida. La densificación en un sistema SFLA se mejora adicionalmente mediante una alta homogeneidad inicial y un tamaño de partícula fino. Las velocidades lentas de calentamiento son perjudiciales para el comportamiento de densificación, debido a la formación de uniones por sinterización en estado sólido, las cuales deben disolverse antes del reordenamiento. Las temperaturas y los tiempos de sinterización se pueden optimizar de acuerdo con las propiedades deseadas y a la mezcla de polvos específica.

### 2.3.4. Investigaciones anteriores de otros autores

La mayoría de las investigaciones realizadas por otros autores en SFL y en SFLA para materiales refractarios, se centran en el sistema W-Cu, apuntando al incremento en su densificación, así como en las propiedades térmicas y eléctricas [29]. El sistema Mo-Cu por su parte ha cobrado gran importancia, debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas, tales como: alta conductividad térmica y eléctrica, bajo coeficiente de expansión térmica y, a diferencia de los sistemas W-Cu, menor densidad. Así, las aleaciones basadas en Mo-Cu son ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales en las áreas de electrónica, microelectrónica y térmica. Los principales hallazgos en investigaciones para el sistema Mo-Cu respecto a SFL y SFLA, son los siguientes:

Jinglian y otros [33] fabricaron muestras de Mo-Cu con 18, 30 y 40% en peso de Cu mediante secado por aspersión, calcinación y posterior proceso de reducción en hidrógeno. Los polvos compuestos nanocristalinos de Mo-Cu, alcanzaron tamaños entre 28 a 30 nm. Tras la SFL en atmósfera de H<sub>2</sub> a distintos tiempos (30, 60 y 90 min), se logró una microestructura fina y una densidad relativa de 98%, en particular en las aleaciones de Mo-30Cu y Mo-40Cu sinterizadas a 1050-1200°C. En el caso de Mo-18Cu, la densidad relativa también alcanza un 98%, pero a 1350°C; sin embargo, la microestructura es más gruesa con un tamaño de grano promedio de 5 µm. De acuerdo con el análisis de composición, se forma una solución sólida metaestable de Mo (Cu) en el polvo compuesto. No obstante, con el aumento de la temperatura de sinterización, el Cu precipita gradualmente a partir de la solución sólida metaestable de Mo (Cu).

En una investigación reciente sobre una aleación de Cu-20%p. Mo Kumar y otros [26] con tamaño de polvos de 20 nm, producto de AM, se concluyó que la energía entregada a la molienda no fue suficiente para aumentar la solubilidad fuera de equilibrio de los átomos de soluto Mo en la matriz de Cu. En el caso de la SFL la temperatura óptima fue de 1000°C, alcanzando una densidad relativa de un 93%. Respecto al coeficiente de expansión térmico, CTE, este se redujo en un 25% en comparación con el Cu, alcanzando valores de aproximadamente  $12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

En otras investigaciones, también recientes Wang y otros [34], se han obtenido aleaciones de Mo-Cu mediante el recubrimiento de polvos de Mo por Cu, a través de métodos de reducción de H<sub>2</sub> por precipitación heterogénea. El comportamiento en la SFL de estos polvos de Mo recubiertos arrojó como resultado un incremento en la sinterabilidad y una densidad relativa tras sinterizar por 2 horas a 1150°C de un 97,02%, la cual es considerada óptima luego de sinterizar a 1050°C, 1100°C, 1150°C y 1200°C. Por otro lado, los resultados de dureza, conductividad eléctrica y térmica, alcanzaron valores de 191,1 HV, 27 MS m<sup>-1</sup> y 188,64 W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, respectivamente, los cuales son atribuidos a la microestructura, en la cual cada partícula de Mo esta encapsulada por una red continua de Cu.

Wang y otros [8] en polvos compuestos nanocristalinos Mo-25% p Cu, obtenidos por molienda, calcinación y posterior reducción en H<sub>2</sub>, y luego de ser sometidos a SFS y SFL, alcanzaron compactos con una densidad relativa de 96%. La presión de compactación utilizada fue de solo 32 MPa, en tanto la temperatura óptima de sinterización fue de 1050°C, a 90 min y atmósfera de H<sub>2</sub>, lo cual indica que la sinterabilidad se obtiene en fase sólida, ya que esta temperatura es menor que la del punto

de fusión del Cu. La microestructura mostró una dispersión fina y homogénea de las fases de Mo y Cu. En tanto la dureza, conductividad eléctrica, térmica y el coeficiente de dilatación térmica son de 214 HV, 22,4 MS m<sup>-1</sup>, 147 Wm<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> y 8,5 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, respectivamente. Finalmente, la microestructura homogénea podría contribuir a aumentar la velocidad de difusión de la densificación en fase sólida, mientras que el proceso de densificación completo se controla mediante difusión en fase sólida. Por el contrario, el Cu líquido contribuye poco a la densificación de los compactos de Mo-25% en peso de Cu, incluso produce algunos efectos adversos, tales como la evaporación y el crecimiento de grano.

Se han estudiado los efectos de añadir elementos tales como Fe y Ag [5,7] a aleaciones de Mo-30 y 25% en peso de Cu, respectivamente, con el objetivo de incrementar la densidad relativa tras sinterizar, así como las conductividades térmica y eléctrica. Como resultado de estas investigaciones, las cuales se llevaron a cabo mediante molienda y métodos químicos, respectivamente, y SFL a 1250°C y 1200°C por 2 horas en H<sub>2</sub>, la densidad relativa alcanzó un 97,38% en el caso de Fe, mientras que las conductividades eléctrica y térmica para la Ag fueron de 27,82 MS m<sup>-1</sup> y 185,4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> respectivamente.

La adición de elementos activadores no siempre favorece las propiedades térmicas y eléctricas de estas aleaciones. Un ejemplo de esto es la investigación realizada por Guo y otros [6], quienes añadieron 1,5 % p. de Ni a una aleación Mo-18% en peso de Cu; como resultado, la conductividad térmica disminuyó al igual que la conductividad eléctrica, a medida que aumentaba la cantidad en peso de Ni, la cual varió desde un 1% a un 2,5% p. Sin embargo, la temperatura de sinterización disminuyó y se incrementó la dureza y la resistencia mecánica de la aleación. La densidad relativa, la dureza y la resistencia mecánica fueron de 99,2%, 72,5 HRA y 1057,9 MPa, respectivamente. Para esta experiencia los parámetros de SFL fueron 1250°C por 2 h en una atmósfera de H<sub>2</sub>.

En otra investigación [35] sobre una aleación de Mo-15% en peso de Cu, donde se utilizaron métodos químicos para la obtención de polvos ultrafinos, con tamaños entre 100 y 200 nm, obtuvo una densidad relativa, conductividad eléctrica, resistencia mecánica y dureza de 99%, 41,75 IACS, 833,65 MPa y 300,15 MPa, respectivamente. Los parámetros de SFL fueron 1150°C por 2 h en atmósfera de H<sub>2</sub>.

## **2.4. PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS**

Las propiedades físicas y mecánicas [36,37] dependen directamente de la microestructura y de la densidad tras sinterizar. Generalmente, a medida que avanza la SFL, la porosidad de la muestra sinterizada disminuye por lo que la densidad tras sinterizar, la dureza y la resistencia a la rotura transversal se incrementan.

Por otro lado, las propiedades térmicas son afectadas por la composición, porosidad y microestructura; por lo tanto, sus mediciones deben ser correlacionadas con la densidad tras sinterizar, contenido de oxígeno, de impurezas y tamaño de grano. En términos generales, los poros son obstáculos para la conducción eléctrica y térmica. La porosidad abierta tiene un efecto mayor sobre las conductividades que la porosidad cerrada; por lo tanto, muchas regiones de un material se pueden considerar como aislantes.

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología y el procedimiento experimental para el desarrollo de la investigación ver Fig.13, así como las técnicas de caracterización utilizadas. La investigación se llevó a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

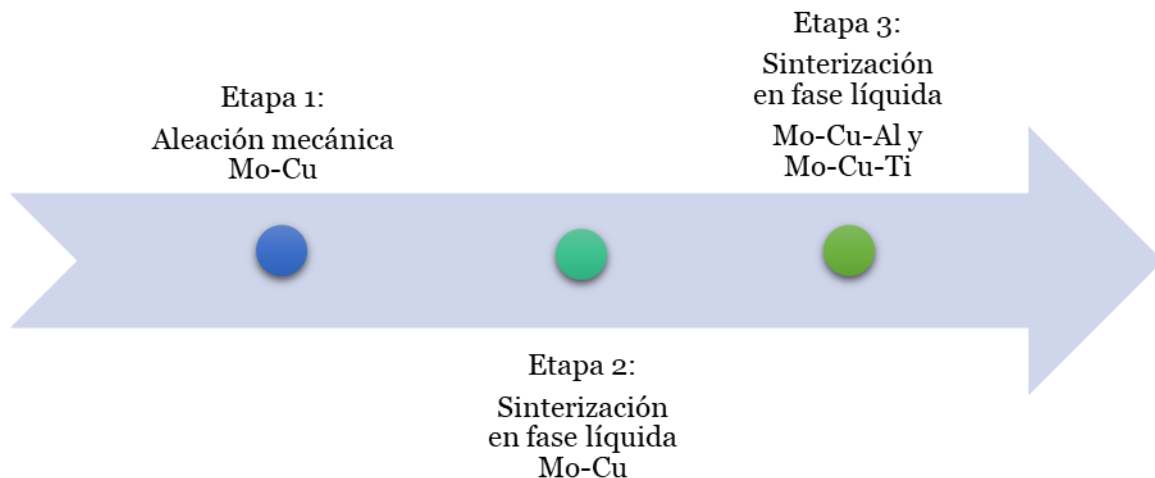


Fig. 13 Esquema de las etapas de la investigación

### 3.1. MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación, se describen los materiales y equipos utilizados en las distintas etapas de la investigación:

**Polvos:** En la preparación de las muestras se utilizaron polvos de Cu fabricados por ACU Powder International, con una pureza del 99%, una granulometría del 90% < 45  $\mu\text{m}$  y morfología dendrítica. Por su parte los polvos de Mo fueron fabricados por Molibdenos y Metales S.A., Molymet, con una pureza del 99,95%, tamaño promedio de 5,1  $\mu\text{m}$ , de morfología bimodal redondeados y poliedro irregular.

**Insumos para la aleación mecánica:** Como agente regulador del proceso se utilizó hexano y como medio de molienda bolas de acero al carbono de 4,76 mm de diámetro (determinado con un micrómetro), bajo una atmósfera de nitrógeno.

**Equipos para aleación mecánica:** Se utilizó una balanza de precisión marca Chyo modelo JK 180 ( $\pm 0,001$  g) y un molino basado en el modelo Szegvari Attritor Grinding Mill, con contenedor de acero inoxidable, capacidad de 1500 cc y velocidad 500



rpm. Ambos equipos pertenecen al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

**Equipos para sinterización en fase líquida:** Se utilizó una prensa hidráulica para compactación marca Buehler con una capacidad de carga máxima de 5 toneladas. Para la sinterización se utilizaron dos hornos, uno marca R.D. Webb, modelo Red Devil, con atmósfera de Ar y otro, marca MRF, modelo J-45, con atmósfera de H<sub>2</sub>. La prensa hidráulica pertenece al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, mientras que los hornos de sinterización, al laboratorio de materiales de Molymet.

**Equipos para medición de propiedades físicas y mecánicas:** Por último, la conductividad térmica se midió en un sistema de barras concéntricas de flujo estacionario, desarrollado en el laboratorio de física de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

## **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS**

### **Caracterización morfológica y de composición**

La morfología de las muestras de polvos aleados mecánicamente y de las fases presentes de las muestras sinterizadas se observaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca Jeol modelo JSM-IT300, perteneciente a la Facultad de Odontología de la Universidad de Chile.

La distribución de las fases de las muestras de polvos y de las muestras sinterizadas, mediante mapeo, se estudiaron mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés), técnica que es parte del microscopio de barrido SEM.

### **Caracterización microestructural**

Las características microestructurales de los polvos se determinaron mediante un difractómetro de polvo marca Siemens, modelo D5000 de geometría Bragg-Bretano, usando radiación Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) con un incremento de 0,02° y un tiempo de paso de 56,7 s. El rango del ángulo de barrido  $2\theta$  varió entre 2° y 80°. Este equipo pertenece al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

### **Caracterización física**

#### **Densidad en verde**

La densidad en verde se determinó una vez compactadas las muestras de polvo aleado mecánicamente y antes de ser sometidas a sinterización, mediante masado y medición del diámetro y espesor de las pastillas, con un micrómetro.

#### **Densidad tras sinterizar**

La medición de la densidad tras el sinterizado se realizó mediante el método de Arquímedes. El proceso se repitió 5 veces para obtener un promedio representativo y poder calcular la densidad para cada pastilla sinterizada.

### **Densidad relativa**

La densidad relativa se calculó respecto a la densidad teórica de las aleaciones Mo-Cu, en porcentaje, por medio de la siguiente ecuación:

$$\rho_{teorica} = \sum_i \alpha_i \rho_i \quad (6)$$

donde  $\alpha_i$  es la fracción en volumen del compuesto o elemento  $i$  y  $\rho_i$  es su densidad teórica.

### **Porosidad**

Se calculó en base a la relación entre la densidad tras sinterizar sobre la densidad teórica, en porcentaje, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{tras\ sinterizar}}{\rho_{teórica}} \quad (7)$$

donde  $\varepsilon$  es la porosidad de la muestra.

### **Densificación**

La densificación es una medición de tipo porcentual de la densidad lograda tras sinterizar, con respecto a la densidad teórica correspondiente a un 100% de densidad final.

$$Densificación = \frac{\rho_{tras\ sinterizar} - \rho_{verde}}{\rho_{teórica} - \rho_{verde}} \quad (8)$$

### **Conductividad Eléctrica**

Las mediciones de resistividad eléctrica se realizaron en un sistema de sonda cuatro puntos, marca Jandel modelo RM3-AR. Antes de comenzar a medir, se calibró el instrumento con un patrón y se determinó el error de medición. El equipo entrega directamente el voltaje en mV y la resistencia en  $m\Omega$ , para el cálculo la resistividad. Se realizaron 5 medidas a lo largo de la pastilla para poder obtener un promedio representativo de la medición. El equipo pertenece al Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

### **Conductividad Térmica**

Se midió la conductividad térmica de las pastillas en un sistema desarrollado en el laboratorio de física de la Pontificia Universidad Católica de Chile, bajo el siguiente procedimiento:

- 1.-Se conectaron el puerto USB del control Arduino a las dos fuentes de poder, una para el ventilador y otra para los calentadores, al computador.

2.- La muestra con un diámetro y un espesor de 10 y 1 mm respectivamente, se montó en la estructura modular, ver Fig.14. Para fijar la muestra a la estructura se usó pasta térmica y se añadió un peso arbitrario para asegurar un buen contacto.

3.- A continuación, se establecieron las temperaturas iniciales. En el caso del enfriamiento se fijó en 293 K y para el calentamiento se fue variando de 10 en 10 grados a partir de 323 K hasta los 393 K, aproximadamente.

4.- Para alcanzar el estado estacionario transcurrieron aproximadamente 16 a 18 min y luego se mantuvo la temperatura por aproximadamente 45 min a una hora. Se utilizaron 4 termocuplas con una sensibilidad de un 1°C, para medir continuamente la temperatura.

5.- Los datos se pasaron a una planilla para determinar los flujos de calor por medio de la ley de Fourier.

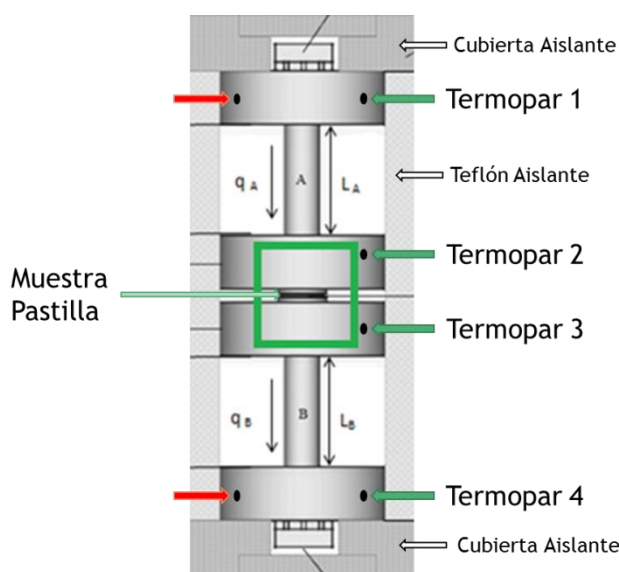


Fig. 14 Esquema del sistema de medición de conductividad térmica realizado por el Laboratorio de Física de la Pontificia Universidad Católica de Chile

## Caracterización de la superficie

### Espectroscopía Foelectrónica de rayos X, XPS

Esta técnica se utilizó para identificar los tipos de compuestos que componen la superficie, así como su concentración atómica relativa.

El equipo donde se realizaron las mediciones fue un espectrómetro modelo K-Alpha+, marca Thermo Scientific, que utiliza rayos X de Al K $\alpha$  monocromatizado, perteneciente al Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas Universidade Federal do ABC, Brasil.

## Caracterización mecánica

### Microdureza

La microdureza Vickers de las pastillas sinterizadas se midió con un microdurómetro marca Struers, modelo Duramin. Se ingresó la carga (980 mN) y el tiempo (15 s) de mantención del penetrador. Luego se montó la pastilla a medir en el portamuestra, se enfocó el lugar para la medición y se aplicó la carga. El equipo entregó las mediciones directas de las diagonales en  $\mu\text{m}$  y de la dureza en HV. Se realizaron 5 medidas a lo largo de la pastilla para obtener un promedio representativo de la medición. El equipo pertenece al Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

## 3.3. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.3.1. Etapa 1: Aleación mecánica

En esta etapa se desarrolló el proceso de aleación mecánica a partir de polvos elementales previamente mezclados de Mo y Cu. Para determinar la influencia de las condiciones de la aleación mecánica sobre la composición de los polvos Mo-Cu tras la molienda, la metodología utilizada consideró las siguientes constantes, variables, respuestas y técnicas:

<b>Constantes</b>	<b>Descripción</b>
<b>Tipo de molino</b>	Atritor
<b>Agente regulador del proceso</b>	Hexano
<b>Velocidad de molienda</b>	500 rpm
<b>Razón de masa de bolas/polvo</b>	10:1
<b>Atmósfera</b>	Nitrógeno
<b>Tiempo de secado</b>	1 h

<b>Variables</b>	<b>Niveles</b>	<b>Respuestas</b>	<b>Técnicas</b>
<b>Composición de los polvos</b>	35%p Cu 45%p Cu	<ul style="list-style-type: none"><li>Morfología de los polvos</li><li>Tamaño de cristalita</li><li>Densidad de dislocaciones</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Difracción de rayos X</li><li>Microscopía electrónica de barrido</li></ul>
<b>Tiempo de molienda</b>	5-10-15-20 h	<ul style="list-style-type: none"><li>Fases, tipo y distribución presentes en la composición de los polvos</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>Espectrometría de dispersión de energía de rayos X</li></ul>

De acuerdo con las variables y niveles, composición de polvos y tiempo de molienda, se obtuvo 8 muestras de polvos. El procedimiento experimental aplicado en esta etapa se describe a continuación:

## Preparación de muestras de polvos

Las muestras se prepararon con polvos elementales de Mo y Cu descritos en el apartado anterior. El porcentaje en peso de Cu se calculó para formar dos aleaciones de composición nominal Mo-35%p. Cu (38%v. Cu) y Mo-45%p. Cu (48%v. Cu). Los polvos fueron masados en una balanza de precisión y luego mezclados para su homogeneización. Para esto, se introdujeron los polvos en un frasco, considerando solo el llenado de un 40% y así obtener una distribución adecuada. Luego el frasco se montó en un torno, a 45° respecto al eje de rotación, haciéndolo girar a 50 rpm durante 1h. Una vez homogenizados los polvos, se procedió a realizar la aleación mecánica.

### Aleación mecánica

La aleación mecánica se realizó en el molino Attritor descrito en el apartado anterior. Primero se limpiaron el vaso del molino y las bolas de molienda con el objetivo de retirar posibles óxidos y restos de procesos anteriores. Luego se introdujeron las bolas en el vaso del molino con 1 l de etanol y se hizo girar a 500 rpm por una hora. Transcurrido ese tiempo, se colaron las bolas para su posterior secado. Posteriormente, se introdujo en el vaso limpio la mitad de las bolas, el hexano hasta taparlas y los polvos homogenizados. Se incorporaron el resto de las bolas y se cubrieron con hexano. Se selló el vaso con la tapa, se encendió el sistema de refrigeración, se reguló el ingreso de nitrógeno como atmósfera para la molienda, manteniendo un flujo de 0,5 l min<sup>-1</sup>. La molienda se realizó a una velocidad constante de 500 rpm, durante los tiempos establecidos, que para esta investigación fueron de 5-10-15-20 h. Una vez finalizada cada molienda, se procedió al vaciado del vaso para la recuperación de las bolas y del polvo contenido en el líquido, mediante el secado bajo una lámpara halógena a temperatura ambiente por una hora, generando así la evaporación del líquido.

### 3.3.2. Etapa 2: Sinterización en fase líquida

En esta etapa se llevó a cabo la sinterización en fase líquida de las 8 muestras de polvos aleadas mecánicamente, obtenidas en la etapa anterior. Para determinar la influencia de la aleación mecánica y de la composición de polvos Mo-Cu, sobre la sinterización en fase líquida, en particular sobre la etapa de reprecipitación, la metodología utilizada consideró las siguientes constantes, variables, respuestas y técnicas:

<b>Constantes</b>	<b>Descripción</b>
<b>Presión de compactación</b>	400 MPa
<b>Temperatura de sinterizado</b>	1423 K
<b>Atmósfera</b>	Argón (Ar)
<b>Tasa de calentamiento</b>	10 K min <sup>-1</sup>
<b>Tasa de enfriamiento</b>	10 K min <sup>-1</sup>
<b>Tiempo de sinterizado</b>	1 h

<b>Variables</b>	<b>Niveles</b>	<b>Respuestas</b>	<b>Técnicas</b>
<b>Composición de las muestras compactadas</b>	35%p Cu 5-10-15-20 h	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad en verde</li> <li>• Densidad tras sinterizado</li> <li>• Microestructura</li> <li>• Porosidad</li> <li>• Densificación</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microscopía electrónica de barrido</li> <li>• Espectrometría de dispersión de energía de rayos X</li> </ul>
	45%p Cu 5-10-15-20 h		

## Compactación

Antes de llevar a cabo la sinterización en fase líquida de las muestras, se realizó la compactación de los polvos obtenidos por aleación mecánica. Primero se masaron 1,5 g de polvos de cada una de las muestras. Luego se introdujeron en un molde cilíndrico de 12 mm de diámetro, el cual posteriormente fue montado en la prensa hidráulica y sometido a una presión de 500 MPa por un tiempo de 1 min. Finalmente se retiró del molde la pastilla compactada. El proceso se repitió para cada una de las muestras, en total 8.

## Sinterización en fase líquida

La sinterización en fase líquida se llevó a cabo en un horno R.D. Webb, con atmósfera de Ar. Se comenzó montando las 8 pastillas en el porta muestra y se introdujeron en la cámara del horno. Se realizó vacío, para limpiar la cámara. Posteriormente, se mantuvo un flujo de 5 l min<sup>-1</sup> de Ar para generar la atmósfera protectora en el horno. A continuación, se ingresaron los datos para el proceso de sinterización. La temperatura de la cámara aumentó a una tasa de calentamiento de 10 K min<sup>-1</sup>, hasta alcanzar una temperatura de 1423 K, la cual se mantuvo por 1 h.

Pasado el tiempo de sinterización, se disminuyó la temperatura a una tasa de enfriamiento de 10 K min<sup>-1</sup>, hasta los 673 K. Finalmente, se apagó el horno manteniéndose las pastillas en su interior hasta que alcanzaron la temperatura ambiente.

### 3.3.3. Etapa 3: Adición de Al y Ti a las muestras de polvo óptimas de Mo-Cu

En esta etapa se añadió Al y Ti a las aleaciones óptimas de Mo-Cu obtenidas luego de la sinterización en fase líquida. Para establecer el efecto de adicionar elementos aleantes Ti y Al, en aleaciones Mo-Cu, sobre su sinterización y densificación, la metodología utilizada consideró las siguientes constantes, variables, respuestas y técnicas:

<b>Constantes</b>	<b>Descripción</b>
<b>Tiempo de molienda aleaciones Mo-Cu</b>	20 h
<b>Presión de compactación</b>	400 MPa
<b>Temperatura de sinterizado</b>	1423 K
<b>Tasa de calentamiento</b>	10 K min <sup>-1</sup>
<b>Tasa de enfriamiento</b>	10 K min <sup>-1</sup>
<b>Tiempo de sinterizado</b>	1 h

<b>Variables</b>	<b>Niveles</b>	<b>Respuestas</b>	<b>Técnicas</b>
<b>Composición de las muestras compactadas</b>	35%p Cu 20 h + 1%p Al + 1%p Ti	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad en verde</li> <li>• Densidad tras sinterizado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microscopía electrónica de barrido</li> <li>• Espectrometría de dispersión de energía de rayos X</li> </ul>
	45%p Cu 20h + 1%p Al + 1%p Ti	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microestructura</li> <li>• Porosidad</li> <li>• Densificación</li> <li>• Ligaduras</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</li> </ul>
<b>Atmósfera de sinterización</b>	Ar		
	Hidrógeno (H <sub>2</sub> )		

Considerando que las variables fueron la composición de las muestras compactadas y las atmósferas de sinterización, se obtuvo un total de 12 muestras para ser caracterizadas.

### **Adición de polvos de Al y Ti a muestras óptimas de Mo-Cu tras sinterizar**

Se consideraron las muestras óptimas de 35 y 45%p de Cu, tomando en cuenta las que obtuvieron las mayores densidades tras sinterizar. A continuación, se prepararon las mezclas de polvos con Al y Ti, de manera que la composición final nominal fuera de 1%p de Al y 1%p Ti para cada muestra óptima. El procedimiento de la preparación de las muestras de polvos fue el mismo que se describió en la etapa 1, obteniéndose 12 muestras.

### **Compactación**

El procedimiento de la compactación de los polvos obtenidos al mezclar con Al y Ti las muestras óptimas, fue el mismo que se describió en la etapa 2.

### **Sinterización en fase líquida con atmósfera de Ar e H<sub>2</sub>**

El procedimiento para la sinterización en fase líquida que se realizó con las muestras con 1%p de Al y 1%p Ti, fue descrito en la etapa 2 para atmósfera de Ar. En esta etapa además se realizó con atmósfera de H<sub>2</sub>, cambiando el tipo de horno, manteniéndose el procedimiento y el resto de las variables del proceso de sinterización. Con cada tipo de atmósfera se obtuvo 6 muestras.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos y su respectiva discusión para cada una de las etapas definidas en el capítulo III.

### 4.1. ETAPA 1: ALEACIÓN MECÁNICA

En la tabla 7 se presentan las muestras de polvos sometidas a las técnicas de DRX, SEM y EDS.

Tabla 7 Muestras de polvos para AM

Polvo	Condición	Cantidad
Mo-35%p Cu	5-10-15-20 h de molienda mecánica	4
Mo-45%p Cu	5-10-15-20 h de molienda mecánica	4

#### 4.1.1. Caracterización Morfológica

Los polvos elementales iniciales de Mo y Cu utilizados en esta investigación poseen una pureza de un 99,95% y un 99,99% respectivamente. En tanto el tamaño de los polvos de Cu fue de un 90% sobre 45  $\mu\text{m}$ , mientras que los polvos de Mo tienen en promedio un tamaño de 5,1  $\mu\text{m}$ . Respecto a su morfología, los polvos de Cu presentan una estructura dendrítica, ver Fig.15 a) en tanto los de Mo exhiben una distribución bimodal con formas poligonal y esférica, además de aglomerados, como se indica en la Fig.15 b).

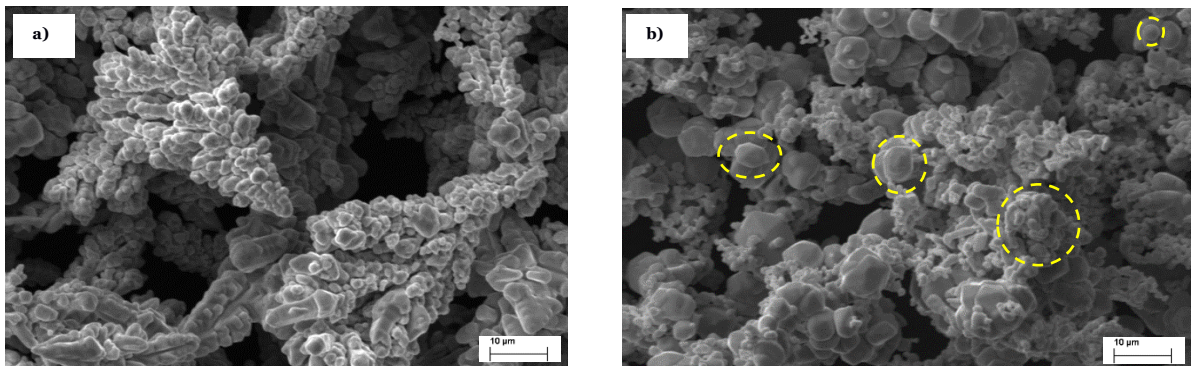


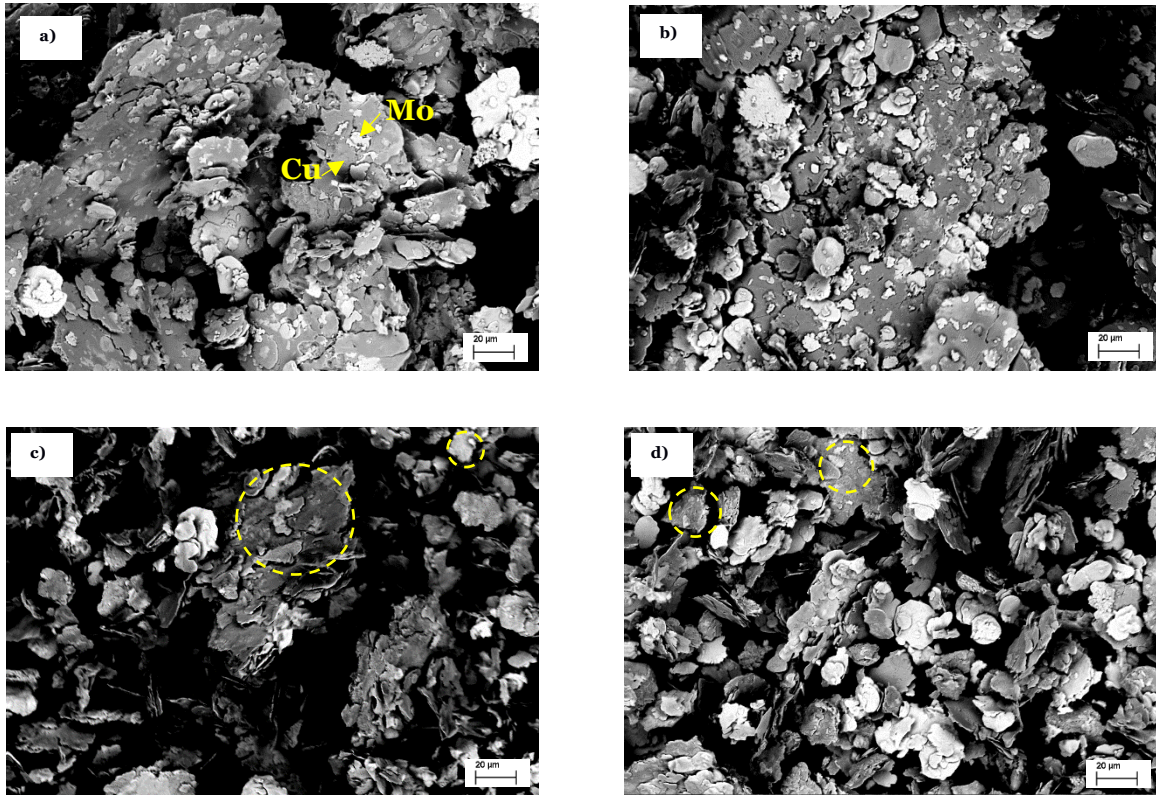
Fig. 15 Micrografías SEM SE morfología de polvos elementales de a) Cu y b) Mo

En la Fig.16 se observan micrografías SEM de electrones retrodispersados (backscattered) BS, por sus siglas en inglés, de las muestras 35%p Cu y 45%p Cu para 5h y 20h de molienda. En ellas se observa que las partículas de Cu, las cuales tienen un carácter dúctil, actúan como matriz de las partículas de Mo, que poseen un carácter frágil. Estas últimas se fracturan y dispersan en la matriz de Cu. A medida que aumenta el tiempo de molienda de 5h a 20h se produce homogenización, en este caso parcial, de las partículas finales de polvo, lo cual se manifiesta en las partículas de la Fig.16c y 16d donde aún a las 20h de molienda se pueden distinguir partículas de Mo dispersas en la matriz de Cu, como se señala en los círculos punteados. Esto podría indicar que el tiempo de molienda no fue



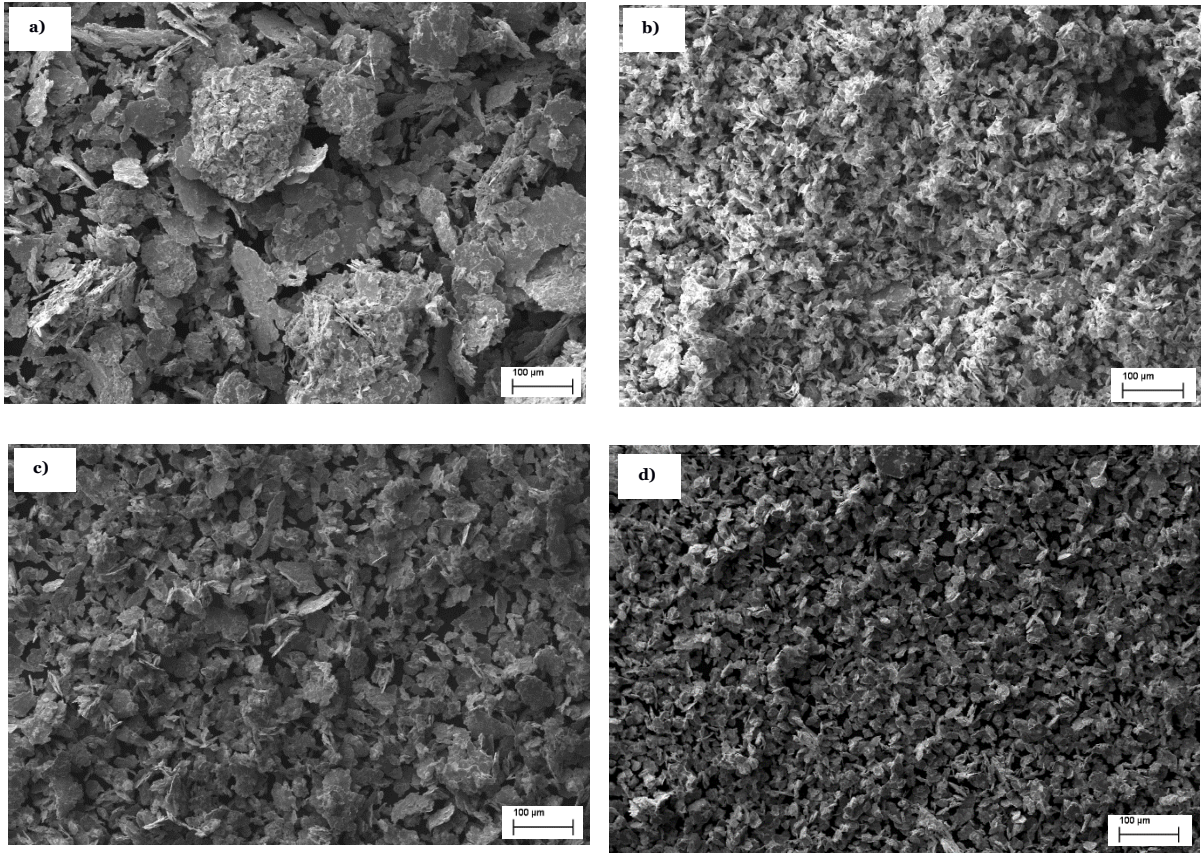
suficiente para alcanzar la homogenización total, ni el afino microestructural y por lo tanto la posibilidad de un incremento de solubilidad fuera de equilibrio del Mo en el Cu.

En la Fig.16 las partículas de Mo, al tener un numero atómico ( $Z=42$ ) mayor al del Cu ( $Z=29$ ), aparecen más brillantes en las imágenes como se indican en la Fig. 16a.

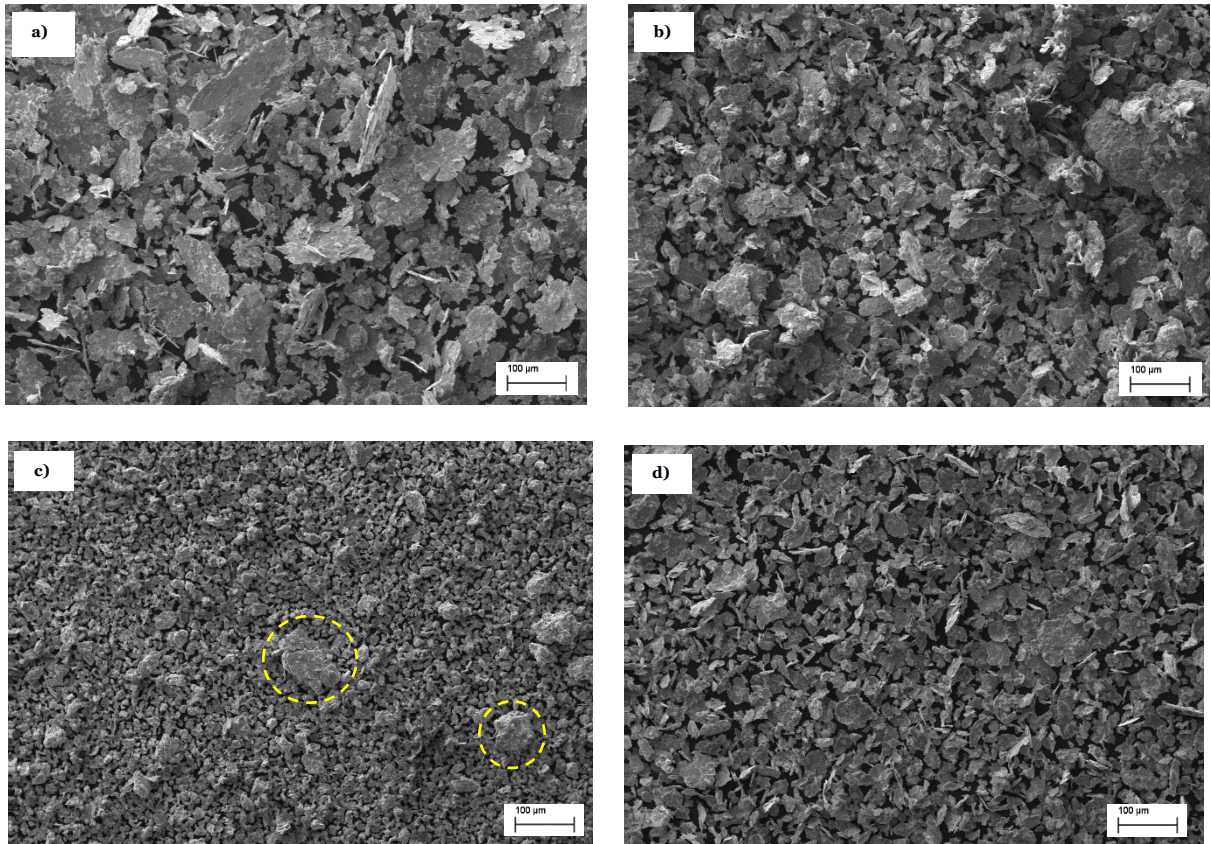


*Fig. 16 Micrografías SEM BS 5h de molienda a) 35%p Cu, b) 45%p Cu y 20h de molienda c) 35%p Cu y d) 45%p Cu*

En las Fig.17 y 18 se muestra la evolución morfológica de las muestras de 35%p Cu y 45%p Cu, respectivamente, a distintos tiempos de molienda, dando cuenta de las distintas etapas de la AM a la cual fueron sometidos los polvos.



*Fig. 17 Micrografías SEM SE de muestras 35%p Cu: a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda*



*Fig. 18 Micrografías SEM SE de muestras 45%p Cu: a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda*

Al comienzo de la molienda las partículas de polvo de Cu adquieren forma de hojuelas producto de la deformación plástica inducida por los elementos de molienda del molino, en este caso bolas y las de Mo son fragmentadas. En general se observa que, con el incremento del tiempo de molienda, disminuye el tamaño de las partículas de polvo para ambas muestras como se observa en las Fig.17 y 18. Esto indica que la fractura de las partículas de polvo prevalece sobre la soldadura en frío a las cuales se ven sometidas, ya que de lo contrario las nuevas superficies creadas producto de la fractura se soldarían o aglomerarían y se produciría un incremento en el tamaño de las partículas. Estas observaciones realizadas para ambas mezclas nos indican que se trata de un sistema dúctil-frágil y concuerdan con lo descrito por Suryaranayana [9].

Sin embargo, en la Fig.17 b) para 10h de molienda 35%p Cu se observa aglomeración de las partículas. Por otro lado, en la Fig.18 c) para 15h de molienda se aprecia una disminución en el tamaño de las partículas y en parte aglomeración (destacada con círculos punteados en la imagen) respecto de las 10h para luego a las 20h incrementar su tamaño nuevamente Fig.18 d).

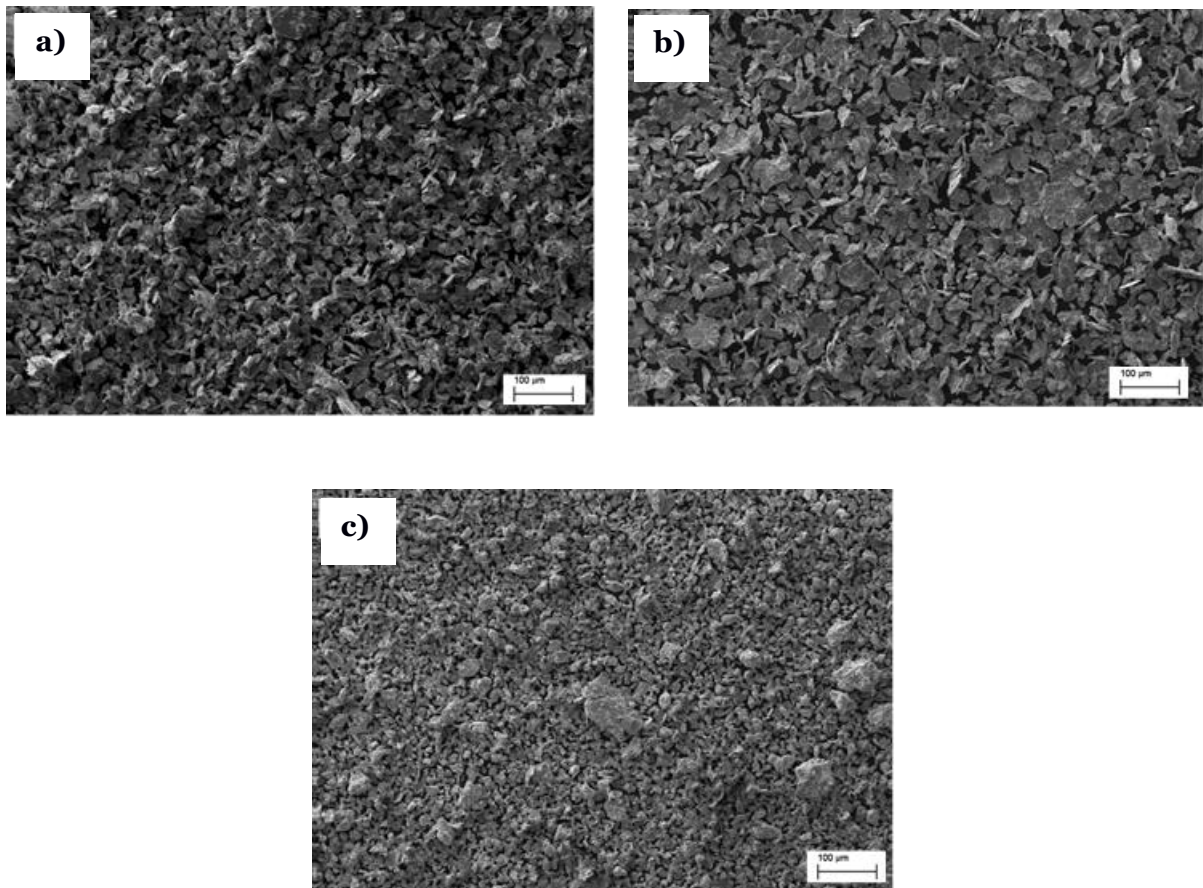
Lo descrito en el párrafo anterior se podría explicar por una posible evaporación del ACP (hexano) utilizado, producto de un desgaste en el sello de la tapa del molino, por lo cual las mezclas habrían tendido a secarse. Lo ocurrido a las 10h de molienda da cuenta

de una evaporación casi total del ACP debido a la aglomeración total de las partículas. Sin embargo, en el caso de las 15h de molienda al parecer la evaporación fue parcial, ya que se observa menos aglomeración y una disminución en el tamaño de las partículas de polvo, características del proceso de molienda húmeda. Estos resultados son consistentes con la investigación de Costa y otros [38], en la cual al evaporarse el ACP utilizado, los polvos molidos de W-Cu se aglomeran afectando las características de los polvos finales en cuanto a tamaño de cristalita y microdeformación así como en la estructura de las muestras sinterizadas.

Se observa en las Fig.17 y 18 para 20h de molienda en ambas mezclas, que aún se distinguen hojuelas y capas en ellas, así como partículas de formas irregulares y el inicio de la formación de partículas equiaxiales, principalmente en la mezcla 35%p Cu. Lo anterior indica que el tiempo de molienda no fue suficiente por un lado para obtener partículas de forma equiaxiales, condiciones ideales para una alcanzar una buena densificación en el sinterizado y por otro lado lograr que la estructura de capas de las partículas quede sustituida por una dispersión homogénea de ambas fases donde estén mezcladas a nivel atómico formando una solución sólida metaestable más que una mezcla de partículas.

Para la mezcla 45%p Cu con 15h de molienda, menor al tiempo citado en el párrafo anterior, 20h de molienda, se esperaría que las partículas por una parte sean de mayor tamaño, presenten formas irregulares y que las capas producto de la soldadura entre las partículas, sean evidentemente visibles; sin embargo, eso no se observa en la Fig.19 c). Por el contrario, en ella se distinguen solo partículas equiaxiales de distintos tamaños, incluso de menor tamaño respecto a las muestras para 20h de molienda, con muy poca aglomeración producto como se indicó en un párrafo anterior de la evaporación parcial del ACP.

Por lo tanto, el afinamiento estructural y morfológico de las partículas de polvo para las muestras 35%p Cu y 45%p Cu no solo dependen del tiempo de molienda sino también del ACP, como lo han citado en sus investigaciones Costa y otros [38] y además Shaw y otros [39], considerando que el ACP además influye en la velocidad de refinamiento del tamaño de grano, el tamaño de cristalita, la microdeformación de la red, la formación de la solución sólida y en la homogenización de la microestructura.



*Fig. 19 Micrografías SEM SE para a) 35%p Cu 20h de molienda, b) 45%p Cu 20h de molienda y c) 45%p Cu 15h de molienda*

#### **4.1.2. Caracterización Microestructural de los polvos**

##### **4.1.2.1. Fases presentes**

En las Fig.20 y 22 se presentan los difractogramas DRX tanto para polvos elementales de Mo y Cu, como de las mezclas de polvos de 35%p Cu y 45%p Cu a 0-5-10-15 y 20 h de molienda, respectivamente. En ellos se observa la presencia de picos de difracción de planos de Mo (110), Mo (200), Mo (211) y Cu (111), Cu (200) Cu (220) comprendidos entre 30° y 80°, siendo los más intensos Mo (110) y Cu (111).

A medida que se incrementa el tiempo de molienda, persisten los picos de Mo y Cu para ambas mezclas Fig. 20 y 21, siendo los más intensos los de Mo debido por un lado a su mayor número atómico  $Z=42$  respecto del Cu  $Z=29$  lo que es consistente con la investigación de Huang y otros [21] y por otro lado, para alcanzar la difusión en la red de Cu, se requiere de una energía de activación para la difusión del Mo de  $405 \text{ KJ mol}^{-1}$  versus la energía de activación del Cu  $197 \text{ KJ mol}^{-1}$ . Por lo tanto, la energía desarrollada por el proceso de AM no fue suficiente para acelerar su difusión y se alcanza solo de manera

parcial. En el Cu se observa que la tendencia a medida que se incrementa el tiempo de molienda es a ensanchar los picos presentes, el ensanchamiento es producido por la disminución del tamaño de cristalita y microdeformaciones; la inclusión de átomos de soluto en SS desplaza el ángulo  $2\theta$ , lo que indica una difusión parcial del Cu en la red del Mo y una solubilidad incompleta. La razón de esto puede ser la entalpia positiva de la mezcla Cu-Mo aproximadamente  $18 \text{ KJ mol}^{-1}$  según se ha declarado en otras investigaciones [40]

En las Fig.21 y 23 se muestran en detalle los difractogramas para las muestras 35%p y 45%p Cu de los picos Mo (110) y Cu (111). Se observa que a medida que se incrementa el tiempo de molienda, los picos de Mo y Cu se desplazan hacia ángulos menores indicando un aumento en el parámetro de red de ambas fases. El incremento en el parámetro de red del Cu sugiere una difusión parcial del Mo hacia la red del Cu, ya que su radio atómico es  $0,140 \text{ nm}$ , mayor que el del Cu  $0,128 \text{ nm}$ . Por lo tanto el aumento en el parámetro de red del Mo se debería a impurezas producto del proceso de la AM. Aguilar y otros [23], también reportaron en su investigación un incremento en el parámetro de red del Cu para aleaciones Cu-1%at Mo y Cu-8%at Mo entre 0h y 100h de molienda, sin embargo no se da una explicación de porque ocurre esto. Kumar y otros [41] por su parte también reporta un incremento en el parámetro de red del Cu para una aleación de Cu-20%p Mo en un molino planetario, sin embargo, indican que el incremento es tan leve que no da indicio para afirmar que se produjo solución sólida.

El ensanchamiento de los picos de Mo y Cu se relaciona directamente con el refinamiento estructural de los polvos sometidos a AM, que a su vez depende de la estructura cristalina, deformación plástica y de los sistemas de deslizamiento. Por lo tanto, la velocidad de refinamiento de ambas fases difiere debido a que primero poseen estructuras cristalinas distintas, mientras la del Mo es cúbica centrada en el cuerpo BCC por sus siglas en inglés, la del Cu es cúbica centrada en las caras FCC por sus siglas en inglés, como se indicó en la tabla 1 y 2 respectivamente.

En el caso de la AM la deformación plástica producto del proceso genera defectos en la red, los cuales acortan las distancias de difusión. Las dislocaciones generadas se mueven en los planos y direcciones más densas en la estructura atómica. El conjunto de dichos planos y direcciones recibe el nombre de sistemas de deslizamiento. En el caso del Cu al ser FCC posee 12 sistemas de deslizamiento. El Mo al ser BCC no posee planos completamente densos, pero si direcciones densas como las  $\langle 111 \rangle$ , alcanzando un máximo total de 48 sistemas de deslizamiento. Tantos sistemas de deslizamiento tienden a interferir unos con otros, lo que dificulta el movimiento de las dislocaciones, por lo tanto, lo vuelve más frágil.

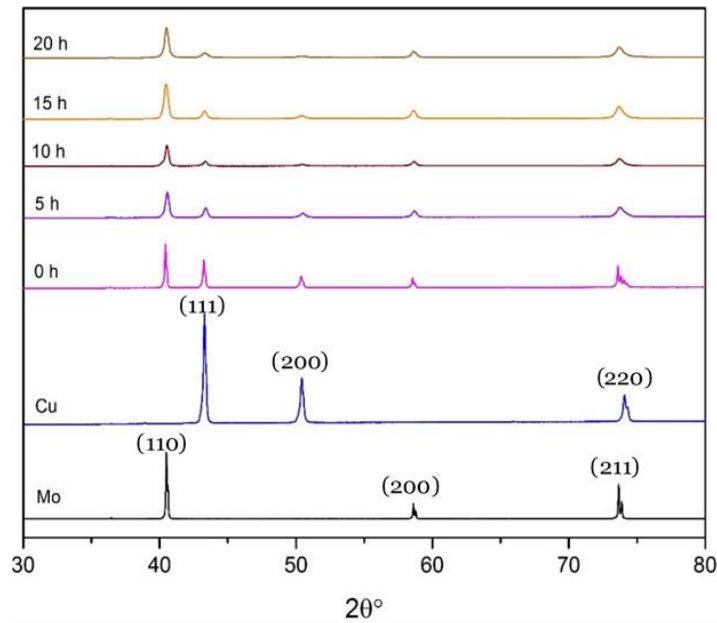


Fig. 20 Difractograma polvos elementales Cu, Mo y mezclas de polvos 35%p Cu a 0-5-10-15-20h de molienda

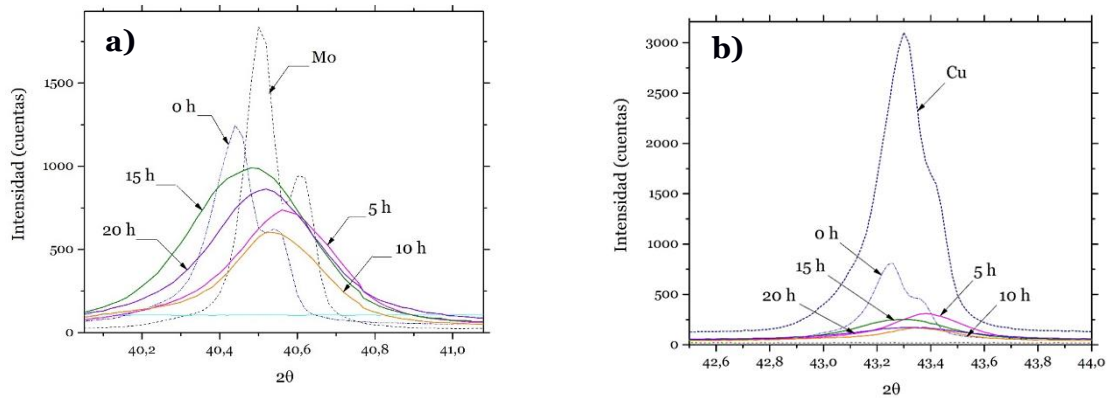


Fig. 21 Difractogramas para muestras de 35%p Cu y diferentes tiempos de molienda (0-5-10-15-20h), a) en el rango de  $40^{\circ}$  -  $41,1^{\circ}$  correspondiente al plano Mo (110) y b) en el rango de  $42,4^{\circ}$  -  $44^{\circ}$  correspondiente al plano Cu (111)

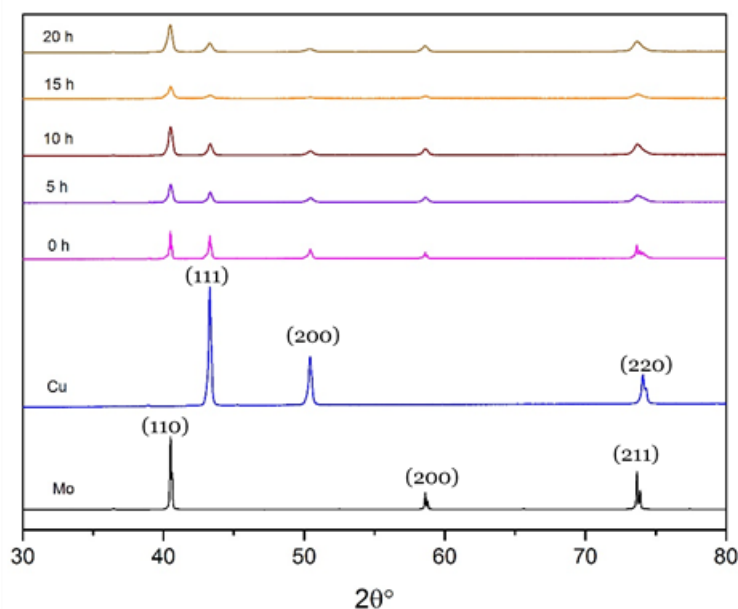


Fig. 22 Difractograma DRX polvos elementales Cu, Mo y mezclas de polvos 45%p Cu 0-5-10-15-20h de molienda

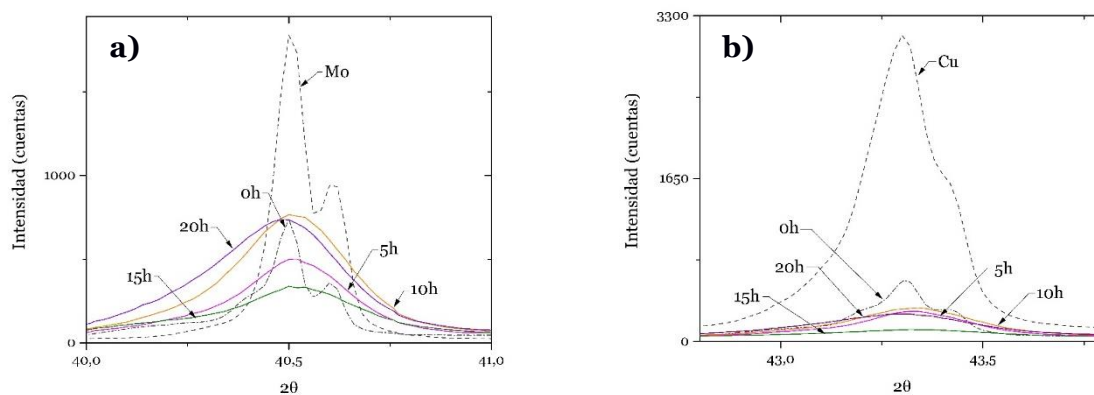


Fig. 23 Difractograma para muestras de 45%p Cu y diferentes tiempos de molienda (0-5-10-15-20h), a) en el rango de  $40^{\circ}$  -  $41^{\circ}$  correspondiente al plano Mo (110) y b) en el rango  $42,5^{\circ}$  -  $44^{\circ}$  correspondiente al plano Cu (111)

Se observa en la Fig.24 que a medida que se incrementa el tiempo de molienda, desaparecen los picos Mo (211) y Cu (220) indicando una disolución del Cu en el Mo.



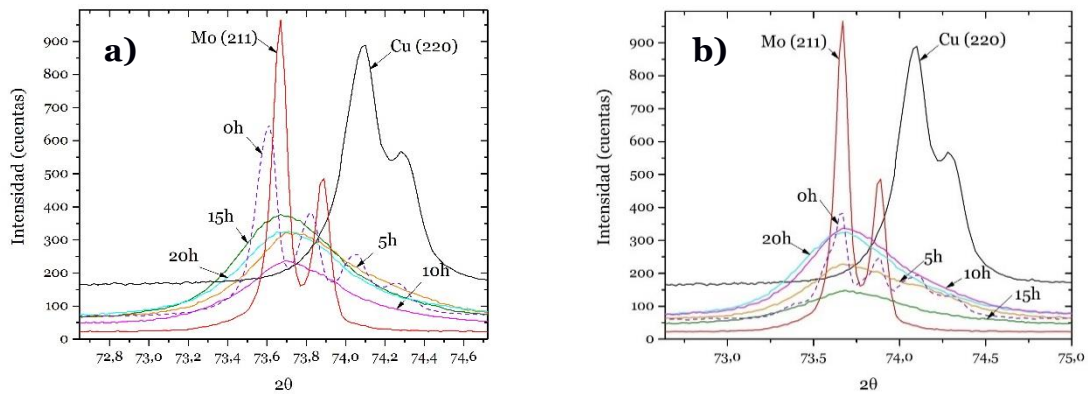
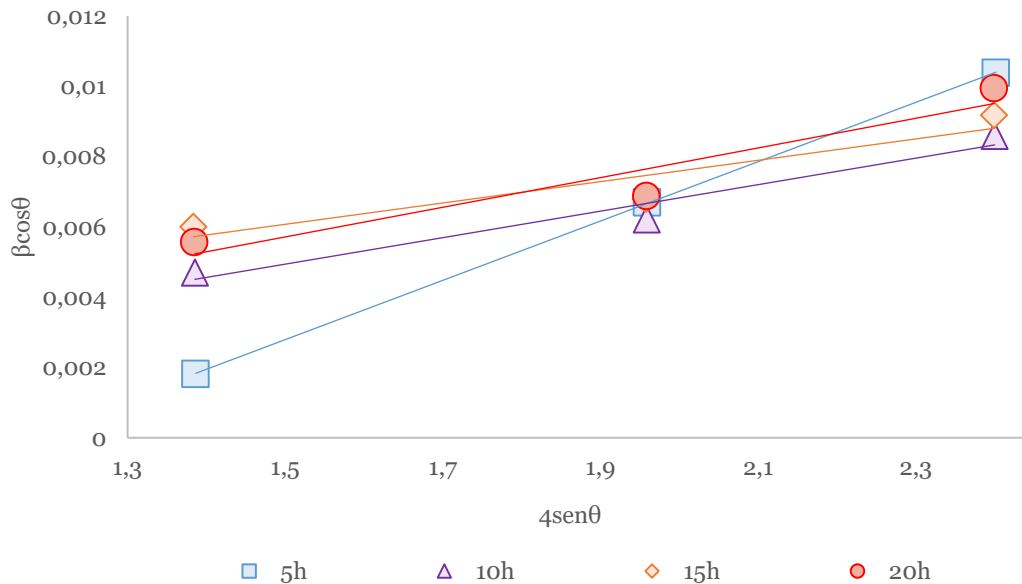


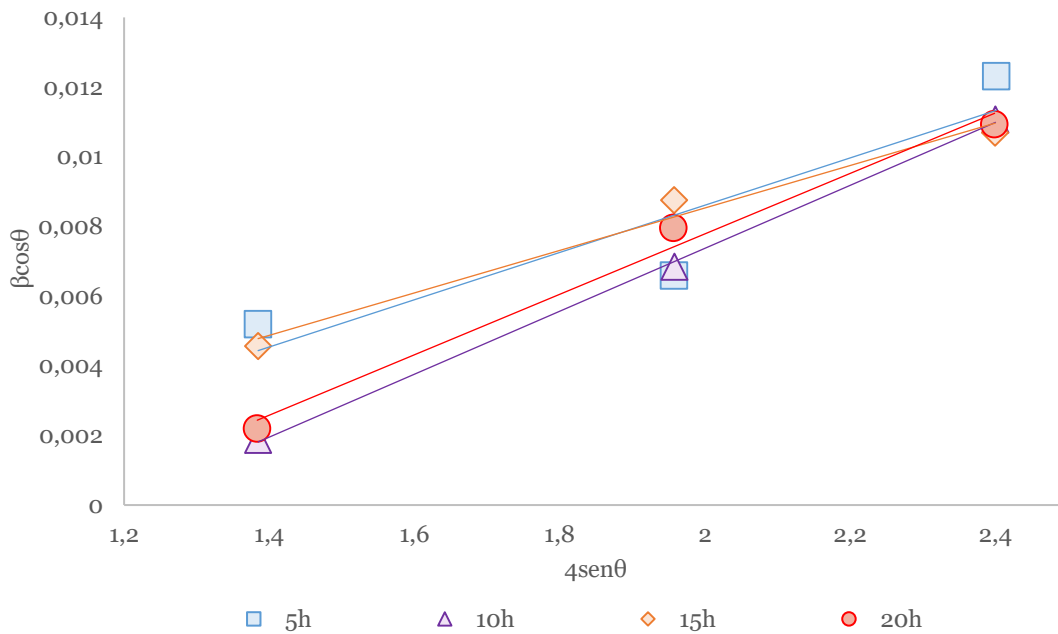
Fig. 24 Difractograma para los planos Mo (211) y Cu (220) a diferentes tiempos de molienda (0-5-10-15-20h) para muestras a) 35%p Cu en el rango de 72,6° - 74,7° y b) 45%p Cu en el rango de 72,5° - 75°

#### 4.1.2.2. Tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones

En la Fig.25 se muestran las gráficas obtenidas al aplicar la metodología WHC a los difractogramas mostrados en las Fig. 20 y 22 para las muestras 35%p Cu y 45%p de Cu. Se consideraron el ancho integral y, las gráficas fueron ajustadas por Pseudo Voigt.



a)



b)

Fig. 25 Graficas WHC para diferentes tiempos de molienda (5-10-15-20h) obtenidas a partir de difractogramas de muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu

En la tabla 8 y 9 se observan los valores de la pendiente, el intercepto y su correlación.

Tabla 8 Ajuste lineal mediante el modelo WHC para muestra 35%p Cu

Tiempo de molienda (h)	Ecuación	R <sup>2</sup>
<b>5</b>	y= 0,0084x - 0,0099	1
<b>10</b>	y= 0,0038x -0,0007	0,96
<b>15</b>	y= 0,003x + 0,0015	0,88
<b>20</b>	y= 0,0042x - 0,0006	0,91

Tabla 9 Ajuste lineal mediante modelo WHC para muestra 45%p Cu

Tiempo de molienda (h)	Ecuación	R <sup>2</sup>
5	y= 0,0068x - 0,005	0,84
10	y= 0,009x -0,0107	0,99
15	y= 0,0061x - 0,0037	0,98
20	y= 0,0087x - 0,0096	0,98

El ajuste de los datos considerando el modelo WHC muestra una excelente correlación entre las variables tamaño de cristalita y microdeformación de la red del Mo.

Las tablas 10 y 11 muestran los valores de tamaño de cristalita, microdeformaciones de la red y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en muestras 35%p Cu y 45%p Cu respectivamente.

Tabla 10 Tamaño de cristalita, microdeformaciones de la red y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en muestras 35%p Cu

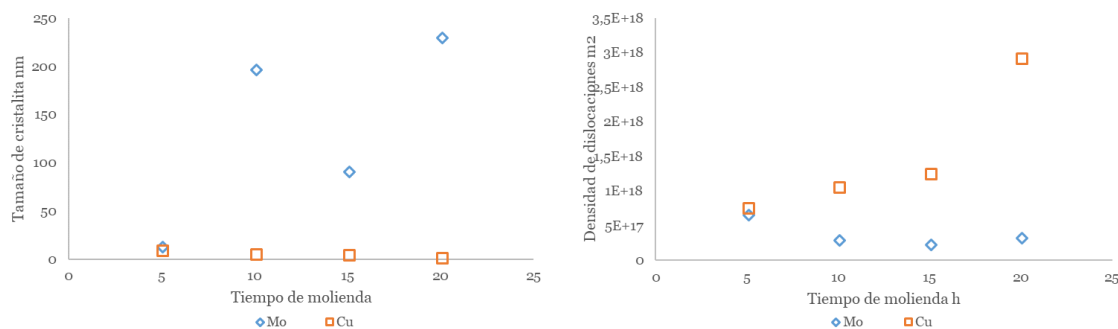
Tiempo de molienda (h)	Mo			Cu		
	D (nm)	ε (%)	ρ (x10 <sup>17</sup> m <sup>2</sup> )	D (nm)	ε (%)	ρ (x10 <sup>17</sup> m <sup>2</sup> )
5	14	0,84	6,80	10	1,26	7,74
10	198	0,38	3,07	7	1,75	10,72
15	93	0,3	2,42	6	2,08	12,72
20	231	0,42	3,39	2	4,79	29,32

Tabla 11 Tamaño de cristalita, microdeformaciones de la red y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en muestras 45%p Cu

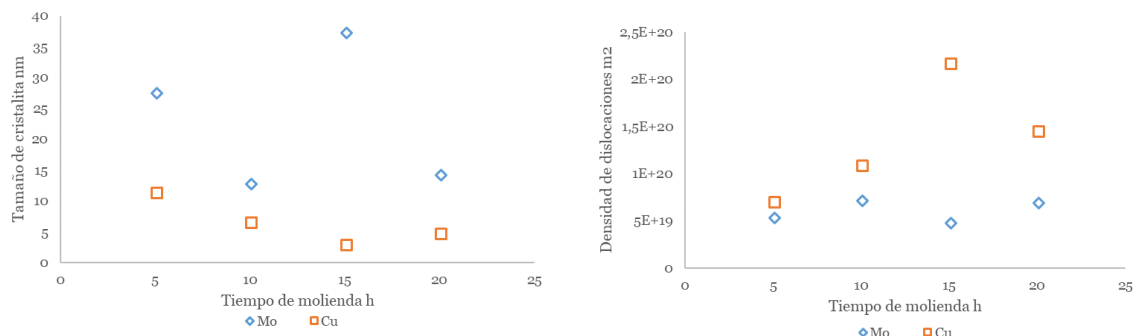
Tiempo de molienda (h)	Mo			Cu		
	D (nm)	ε (%)	ρ (x10 <sup>19</sup> m <sup>2</sup> )	D (nm)	ε (%)	ρ (x10 <sup>19</sup> m <sup>2</sup> )
5	28	0,68	5,50	12	1,16	7,12
10	13	0,9	7,28	7	1,8	11,02
15	38	0,61	4,93	3	3,56	21,79
20	14	0,87	7,02	5	2,39	14,61

Las tablas evidencian las diferencias en la velocidad de refinamiento estructural entre el Mo y el Cu. El comportamiento del Mo en lo que respecta al tamaño de cristalita, microdeformación de la red y densidad de dislocaciones es sensible a las variaciones de la evaporación parcial del ACP, a las 10h para el caso de 35%p Cu y 15h para 45%p Cu. El Cu, sin embargo, y de acuerdo con los resultados presentados, es insensible al efecto del ACP, excepto a las 15h para la muestra de 45%p Cu. Tanto la microdeformación de la red como la densidad de dislocaciones es mayor para el Cu que para el Mo, a diferencia del tamaño de cristalita la cual experimenta una reducción mayor para el Cu que para el Mo, alcanzando estructuras nanocrystalinas tanto para 35%p Cu como para 45%p Cu, con tamaños de cristalita que varían entre 2 y 12 nm, a diferencia del Mo el cual solo alcanza tamaños nanométricos para 45%p Cu, en tanto para 35%p Cu solo en las primeras horas de molienda, esto se puede observar en las Fig.26 y 27, lo anterior debido a que el Cu FCC es más dúctil que el Mo BCC.

El efecto sobre el Mo en lo que respecta a la evaporación parcial del ACP, podría ser que actúe como lubricante entre las partículas de polvo de Mo, con lo cual se reduce el grado de deformación plástica en los polvos, por ende, la velocidad de refinamiento del tamaño de grano y la formación de la solución sólida Shaw [39]. La tendencia a que la molienda se seque implica que se incremente el roce entre las partículas de polvo y por ende la temperatura, activándose algunos de los sistemas de deslizamiento.



*Fig. 26 Variación del tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en mezcla 35%p Cu con el tiempo de molienda*



*Fig. 27 Variación del tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones para Mo y Cu en mezcla 45%p Cu con el tiempo de molienda*

La AM produce defectos que incrementan la microdeformación en la red tanto del Mo como la del Cu. En las primeras horas de molienda la velocidad de refinamiento es mayor, ya que las partículas no poseen defectos y la velocidad de deformación es alta. A medida que se incrementa el tiempo de molienda también lo hace la densidad de dislocaciones llegando a un punto en el cual el grano se divide en subgranos separados por límites de grano de bajo ángulo.

Los resultados anteriores están en concordancia con la investigación de Costa y otros [38] donde se estudió el efecto del ACP en una muestra de W-30%p Cu. Los resultados para la microdeformación de la red y tamaño de cristalita se muestran a en la Fig.28 [38].

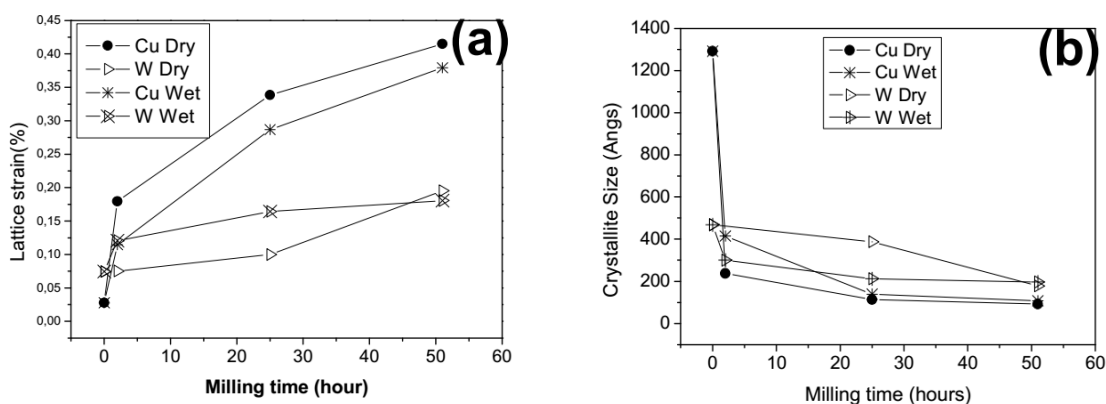


Fig. 28 a) Microdeformación de la red y b) tamaño de cristalita en función del tiempo de molienda para muestras W-30%p Cu húmeda y seca

#### 4.1.2.3. Parámetro de Red

Para determinar la cantidad del soluto, Cu, en solución sólida de una muestra de polvos, se consideran los cambios observados en los parámetros de red de Cu y Mo en las aleaciones. Los parámetros de red del Mo y el Cu sin moler resultaron ser 0,3145 nm y 0,3615 nm, respectivamente. A partir de los resultados obtenidos del análisis de DRX, se determinaron los parámetros de red de las muestras de 35%p y 45%p Cu para los distintos tiempos de molienda; los resultados se muestran en la tabla 12 y sus gráficos se muestran en las Fig.29.

En los polvos de ambas aleaciones, tras 5h de molienda, los parámetros de red del Mo y del Cu disminuyeron respecto de los parámetros iniciales, para luego incrementarse a medida que aumenta el tiempo de molienda, excepto en el caso de los parámetros de Mo y Cu en la muestra Mo-35%p Cu, en que disminuye a las 20h de molienda.

Tabla 12 Evolución del parámetro de red para Mo y Cu en muestras 35%p y 45%p Cu

Aleación	Mo-35%p Cu		Mo-45%p Cu	
Tiempo de molienda, h	Parámetro de red Cu, nm	Parámetro de red Mo, nm	Parámetro de red Cu, nm	Parámetro de red Mo, nm
0	0,3615	0,3150	0,3615	0,3150
5	0,3609	0,3142	0,3613	0,3144
10	0,3612	0,3144	0,3614	0,3145
15	0,3616	0,3146	0,3615	0,3144
20	0,3614	0,3144	0,3617	0,3147

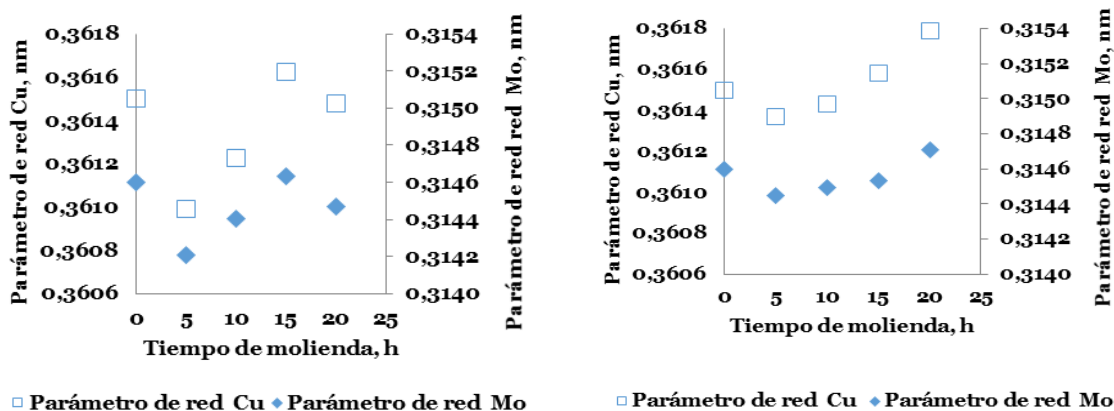


Fig. 29 Variación del parámetro de red de Mo y Cu con distintos tiempos de molienda para muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu

Si el único factor que controlara la variación del parámetro de red en una solución sólida fuera la diferencia de tamaño de radio atómico entre el soluto y el solvente, la disminución inicial del parámetro de red de Cu a las 5h de molienda no sería un comportamiento explicable, ya que el radio atómico de Mo, 0.140 nm, es mayor que el del Cu, 0.128 nm ver Fig. 30. Sin embargo, y considerando que al comienzo de la molienda la velocidad de deformación es alta, pudo ocurrir que la energía de activación haya sido suficiente como para que el Cu haya logrado difundir en la red del Mo, el cual hubiera actuado como solvente en esas primeras horas de molienda disminuyendo así su parámetro de red. La disminución del parámetro de red del Cu en tanto se puede explicar por una adsorción ya sea del ACP o de la atmosfera de molienda N, ya que al incrementarse el tiempo de molienda la fractura de las partículas de polvo crea superficies nuevas que pueden reaccionar con impurezas u otros materiales dentro de la vasija del molino. Luego con el incremento del tiempo de molienda el Mo pudo disolverse en la red del Cu actuando

como soluto, generando un incremento en la red del Cu. La disminución en el parámetro de red a las 20h para la mezcla de 35%p Cu, se podría explicar nuevamente por una posible evaporación del ACP.

Si se define el radio atómico medio  $R_m$  como el promedio ponderado por fracción atómica de acuerdo con la ecuación (9):

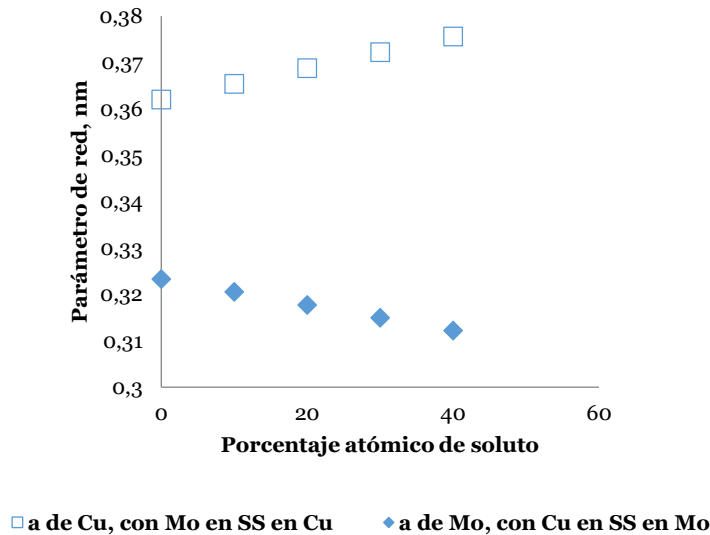
$$R_m = r_{\text{soluto}} * f_{\text{at. soluto}} + r_{\text{solvente}} * f_{\text{at. solvente}} \quad (9)$$

donde  $f_{\text{at.}}$  es la fracción atómica del soluto o la del solvente, y considerando que  $a=4R_m/\sqrt{2}$  para el Cu (FCC) y  $a=4R_m/\sqrt{3}$  para el Mo (BCC), la Fig. 24 se muestra el efecto de la variación de la fracción atómica del soluto sobre el parámetro de red de Cu y Mo (a través de  $R_m$ ) cuando forman soluciones sólidas con Mo y Cu, respectivamente. En esta figura se cuantifica ese efecto, y que, en el caso de Mo como solvente, la red debe disminuir de tamaño; mientras que, en el caso de Cu como solvente, la red debe aumentar de tamaño.

Como se había mencionado anteriormente, el incremento en el parámetro de red para las aleaciones de Mo-Cu había sido obtenida en investigaciones anteriores Aguilar, Kumar [18,41] . En ninguna de ellas se da una explicación a este incremento en la red.

En consecuencia, deben intervenir otros factores en la variación del parámetro de red de estas fases, tales como impurezas, dislocaciones, maclas, fallas de apilamiento, límites de grano y, el mecanismo predominante debe cambiar durante la molienda, para explicar el comportamiento de disminución inicial, aumento y disminución del parámetro de red de Cu y Mo en la aleación Mo-35%p Cu a medida que aumenta el tiempo de molienda. Esto último se podría explicar por una evaporación parcial del ACP, como se había indicado anteriormente, lo cual se había contrastado por una parte con los resultados obtenidos del SEM BS y SE y, con los difractogramas DRX al caracterizar los polvos a las 10h de molienda en las muestras de 35%p Cu y a 15h en las muestras de 45%p Cu.

Las vacancias no deberían afectar, ya que mediante migración a las dislocaciones de borde pueden aniquilarse, y la concentración de vacancias en equilibrio a 300K en el caso de Cu,  $3,39 \times 10^{-17}$ , (calculada a partir de la energía de formación de vacancias en el Cu,  $1,57 \times 10^{-19}$  J) [42], es muy baja como para influir.



*Fig. 30 Variación calculada del parámetro de red de Mo y Cu a partir de la variación del radio atómico medio de la aleación de Mo en Cu y Cu en Mo*

En trabajos previos fue posible encontrar el efecto de la cantidad de límites de grano sobre el parámetro de red del tungsteno (W) [43]. En la Fig.31 se muestra la variación del parámetro de red del W tras la molienda de alta energía, en función del inverso del tamaño de grano, siendo este último valor, proporcional al área de límite de grano ( $m^2$ ) por unidad de volumen ( $m^3$ ). En el gráfico a) se muestra la disminución del tamaño de grano del W en función del tiempo de molienda, por lo que se deduce que, al aumentar el tiempo de molienda, aumenta el área de límite de grano por unidad de volumen.

En el gráfico b) de la Fig.31 [43], se muestra que, al aumentar el área de límite de grano por unidad de volumen, el parámetro de red,  $(a-a_0)/a_0$ , (donde  $a_0$  es el parámetro de red de W sin moler y  $a$  es el valor tras la molienda), disminuye a valores negativos, esto es, se contrae, para posteriormente aumentar, a tamaños de grano aún más finos.

Esta dependencia también ocurre con el tiempo de molienda, y los autores del estudio citado [43] explican este comportamiento de la variación no monotónica del parámetro de red con la dependencia del tamaño de grano a través del efecto del volumen libre y de la energía de límite de grano en exceso, que contribuyen tanto a la reducción del tamaño de grano como de las dislocaciones en los límites de grano. El refinamiento de tamaño de grano hace que el volumen libre en exceso en los límites de grano aumente linealmente con ese refinamiento, mientras su efecto sobre la energía de límite de grano es que primero genera su aumento, pero con mayor refinamiento, disminuye nuevamente.

El comportamiento descrito sobre el parámetro de red del W en el estudio mencionado es similar a lo observado en las muestras de la presente investigación 35%p Cu y 45%p Cu, como se aprecia en la Fig.32 y 33 respectivamente, donde se muestra la disminución inicial y posterior aumento de la variación del parámetro de red,  $(a-a_0)/a_0$  con el tiempo de molienda.



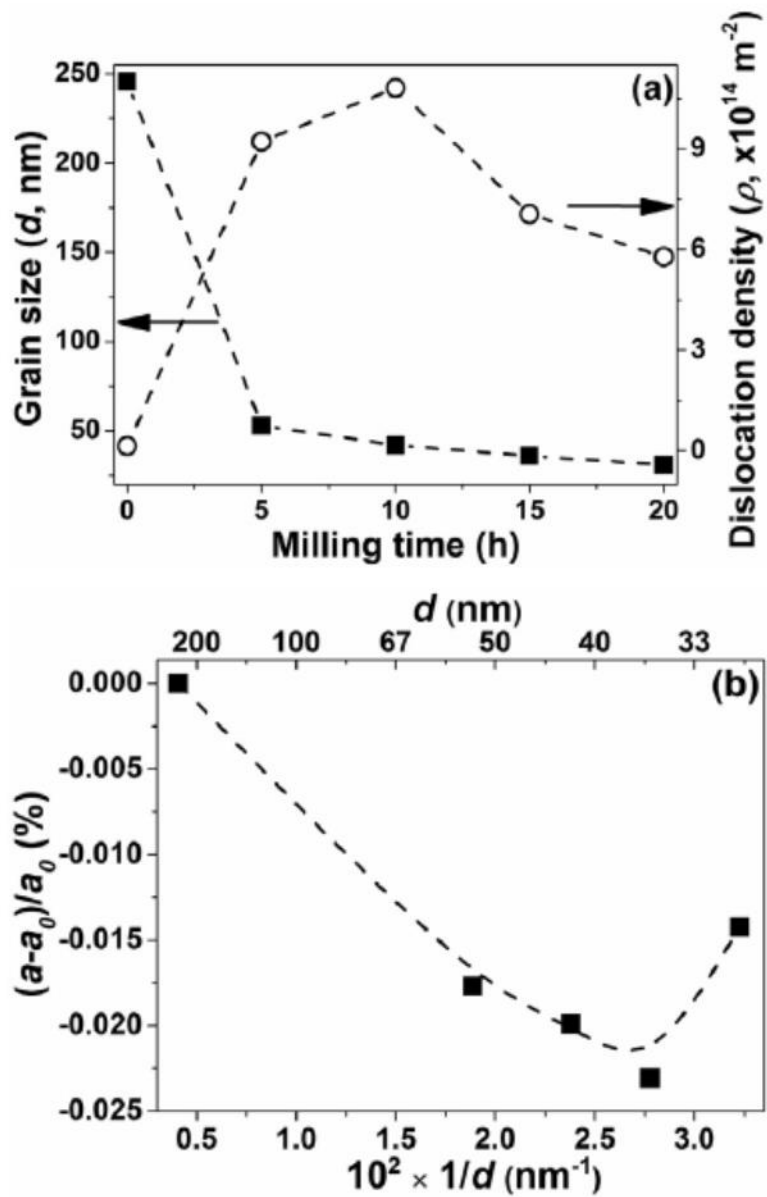


Fig. 31 a) Variación del tamaño de grano y de la densidad de dislocaciones en W en función del tiempo de molienda y b) efecto inverso del tamaño de grano sobre la variación del parámetro de red de W

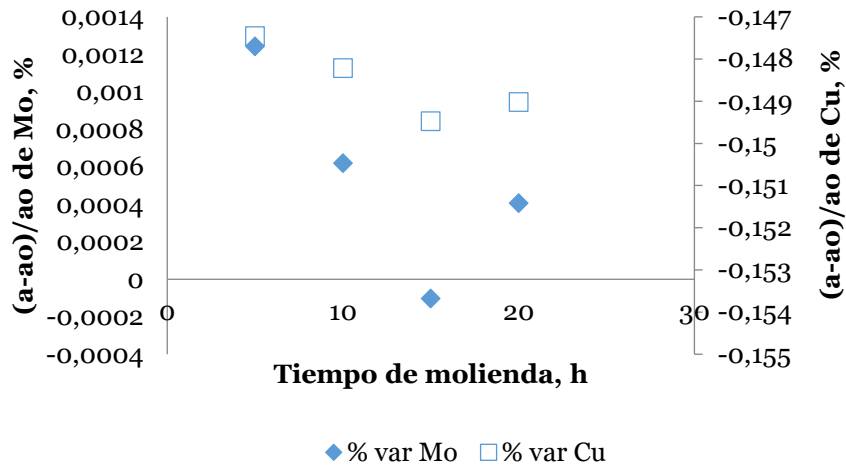


Fig. 32 Variación de la contracción o dilatación del parámetro de red de la aleación Mo - 35%p Cu en %

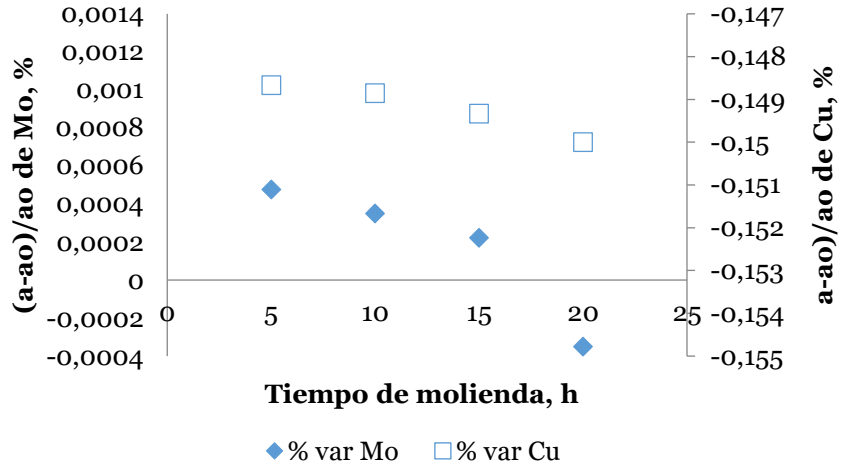
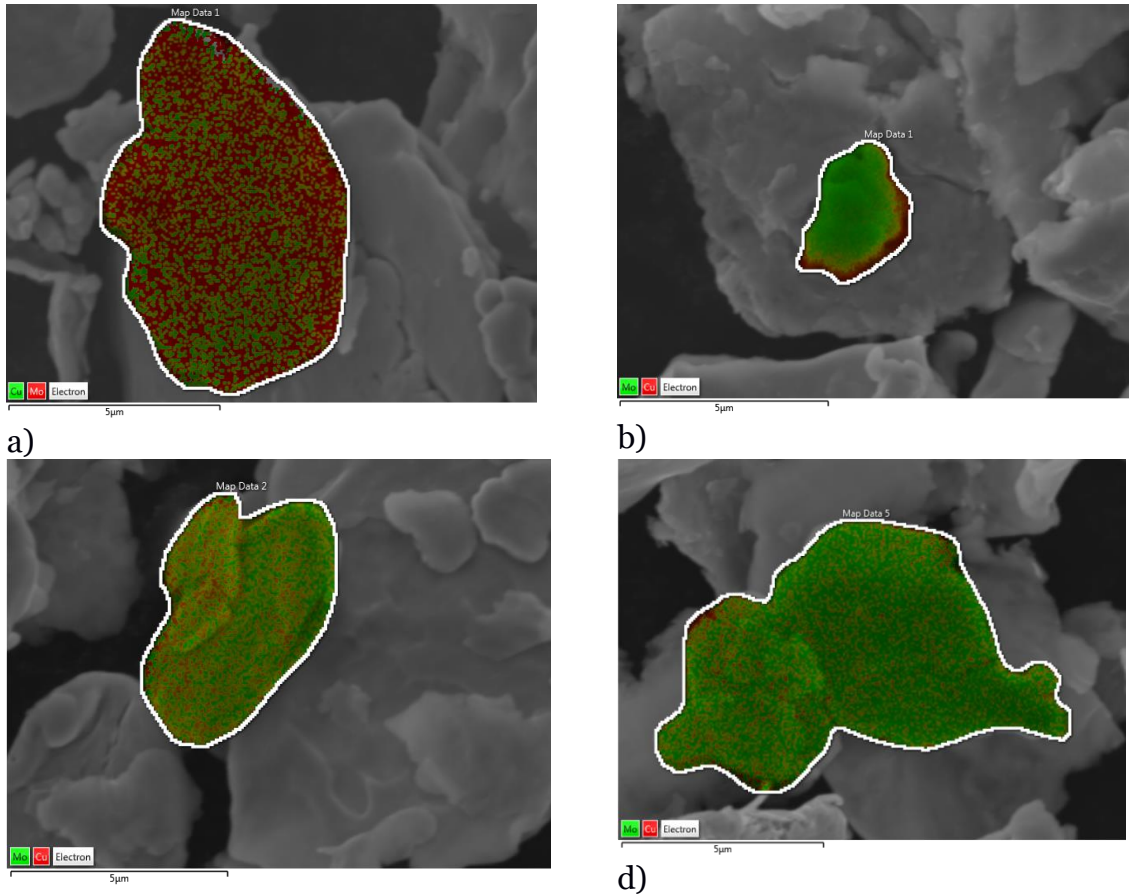


Fig. 33 Variación de la contracción o dilatación del parámetro de red de la aleación Mo - 45%p Cu en %

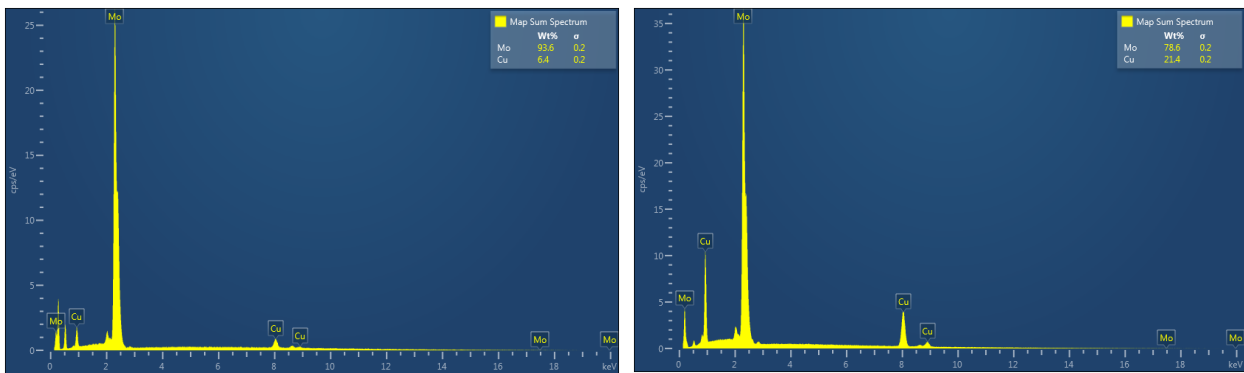
#### 4.1.2.4. Concentración de Mo y Cu en las muestras molidas.

Los análisis de mapeo de concentración mediante EDS realizados en partículas de ambas aleaciones a los distintos tiempos de molienda se muestran en las Fig.34 y 36.

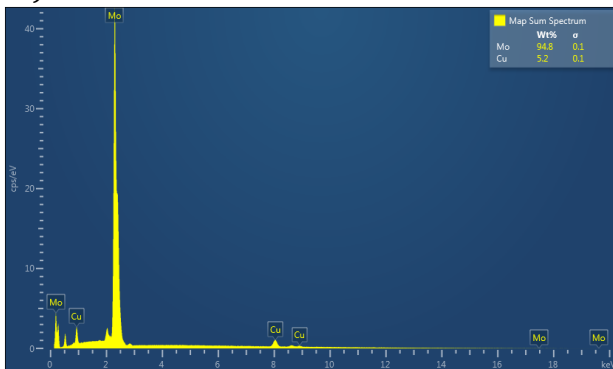


*Fig. 34 Mapeo EDS para muestras 35%p Cu a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda*

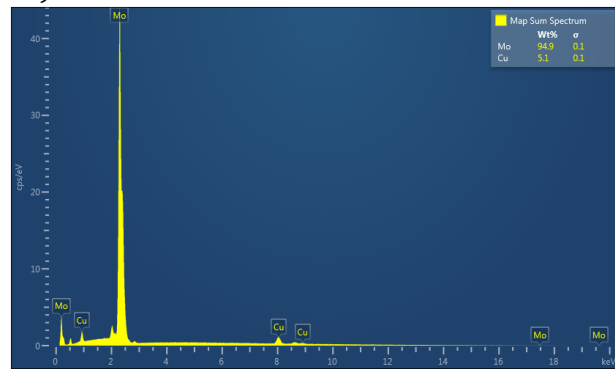
En el mapa EDS de la muestra Mo-35%p Cu molida 5h, Fig.34 a) se muestra una matriz de Mo (verde) con una gran cantidad de zonas ricas en Cu (rojo); tras 20h de molienda, disminuye fuertemente la cantidad de las zonas de cobre. La disminución de la cantidad de zonas ricas en Cu con el tiempo de molienda podría deberse a la incorporación de Cu a las zonas ricas en Mo; en todo caso, es evidente que existe un refinamiento del tamaño de las zonas ricas en Cu. Estas zonas nanométricas podrían ser de Cu puro o de Cu con cierta cantidad de Mo en solución sólida. A continuación, en la Fig.35 se muestran los gráficos EDS para cada una de las partículas de polvo mostradas en la Fig.34.



a)



b)

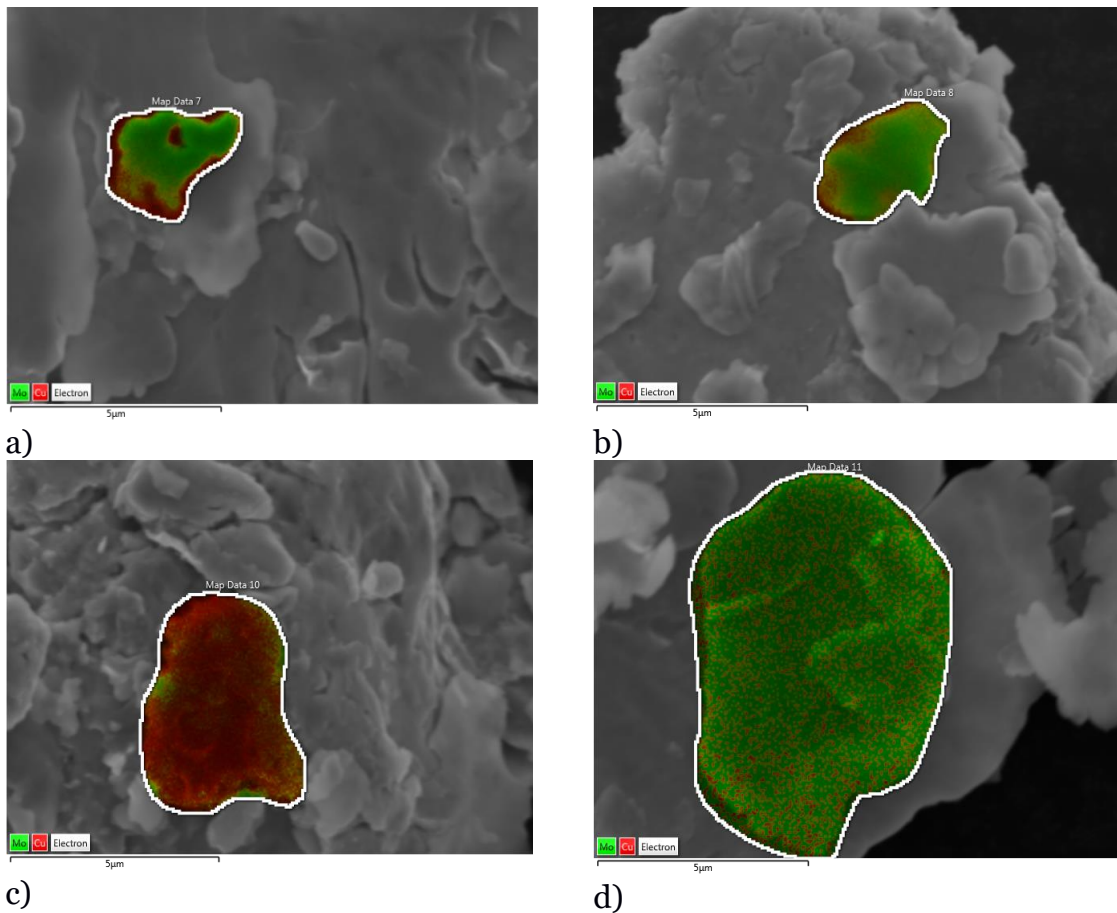


c)

d)

*Fig. 35 Variación de la concentración de Mo y Cu para partículas de polvo de muestras 35%p Cu para tiempos de molienda a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda*

Como se observa en las gráficas EDS de la Fig.35, el análisis cuantitativo indica que se trata de partículas inicialmente de Mo, en la cual se ha generado una muy fina dispersión de partículas de Cu o el Cu ha entrado en solución sólida en el Mo.



*Fig. 36 Mapeo EDS para muestras 45%p Cu para a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h de molienda*

El mapa de la distribución de Mo y Cu en las partículas de polvo de la aleación Mo-45%p Cu molidas 5 y 10 h (Fig.36 a y b) analizadas por EDS, muestra que las partículas seleccionadas es Mo (verde) con zonas ricas en Cu (rojo) en la periferia. Tras 15 h, la partícula analizada corresponde a una rica en Cu, con zonas pequeñas ricas en Mo en la periferia. Tras 20h de molienda, una partícula inicialmente de Mo se observa con distintas tonalidades de color verde, lo que indica que ellas no solo corresponden a Mo, sino que también contienen Cu. A continuación, en la Fig.37 se muestran los gráficos EDS para cada una de las partículas de polvo mostradas en la Fig.36.

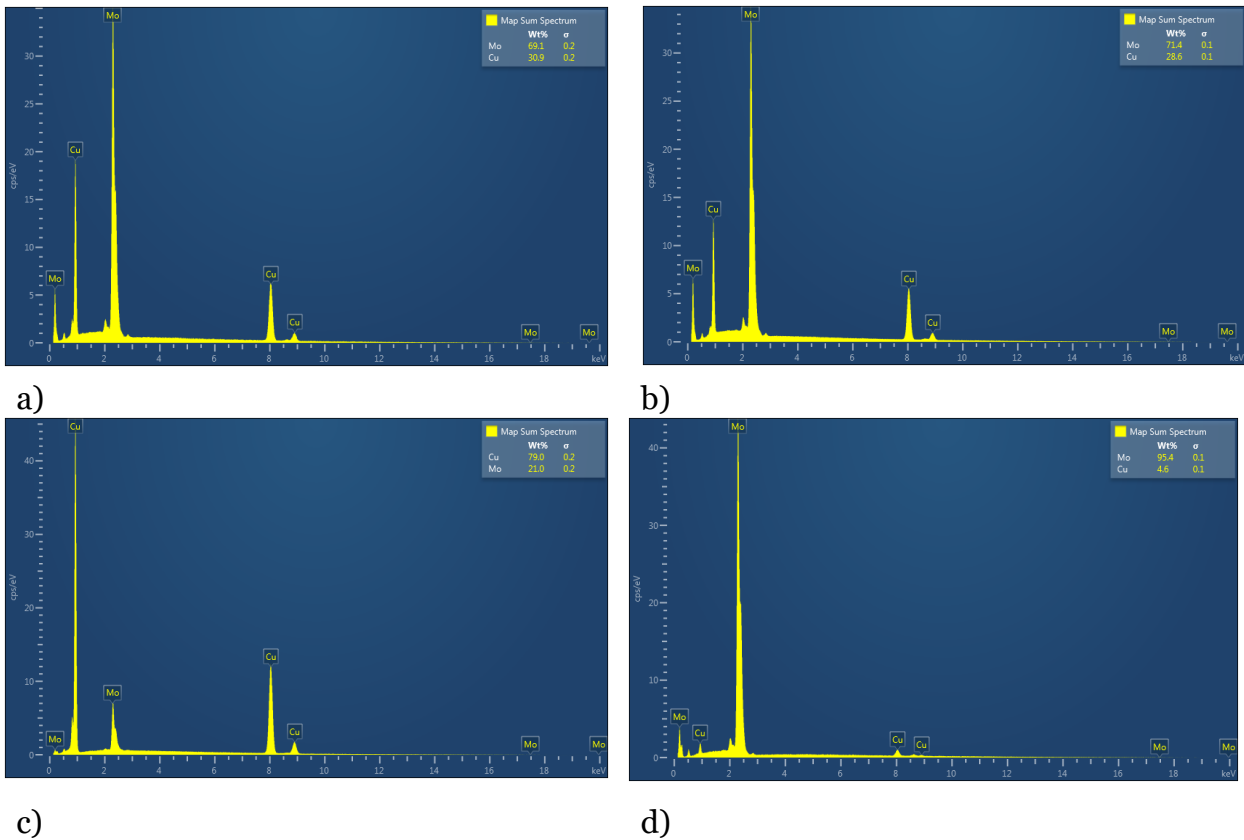


Fig. 37 Variación de la concentración de Mo y Cu para partículas de polvo de muestras 45% Cu para los tiempos de molienda a) 5h, b) 10h, c) 15h y d) 20h

Para la aleación Mo-45p% Cu, el análisis cuantitativo mostrado en la Fig. 37, indica que aumenta la cantidad de Cu presente en las partículas inicialmente de solo Mo con el transcurso de la molienda. Esto podría indicar que los átomos de Cu se están incorporando al Mo en solución sólida.

En cuanto a la forma de las partículas analizadas se esperaría que con 20h de molienda tengan un aspecto equiaxial hecho que no ocurre como se puede observar en las Fig.35 y 37 d). Lo anterior podría señalar que el tiempo de molienda no fue suficiente para alcanzar el equilibrio dinámico entre las etapas de soldadura en frío y fragmentación, típico de los sistemas dúctil-frágil, como es el caso para esta investigación.

## 4.2. ETAPA 2: SINTERIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA

### 4.2.1. Análisis elemental - EDS

En la tabla 13 se muestran los resultados de las concentraciones de Cu y Mo en las muestras tras sinterizado, para distintas zonas ricas en Mo, por medio de EDS puntual y en la Fig. 32 se grafican estos datos en función del tiempo de molienda para ambas aleaciones.

Excepto por los resultados en la muestra de Mo- 35%p Cu, las concentraciones se mantienen aproximadamente constantes con el tiempo de molienda, sí variando según el contenido de nominal de cobre en la aleación, ver Fig. 32; así, para la aleación Mo-35%p Cu, las concentraciones en peso puntuales de Mo y Cu son 79 y 21%p, respectivamente; mientras que en la aleación 45%p Cu, resultan en 71%p Mo y 29%p Cu. Se observa que, a mayor contenido de Cu en la aleación, aumenta el contenido de Cu en las regiones analizadas.

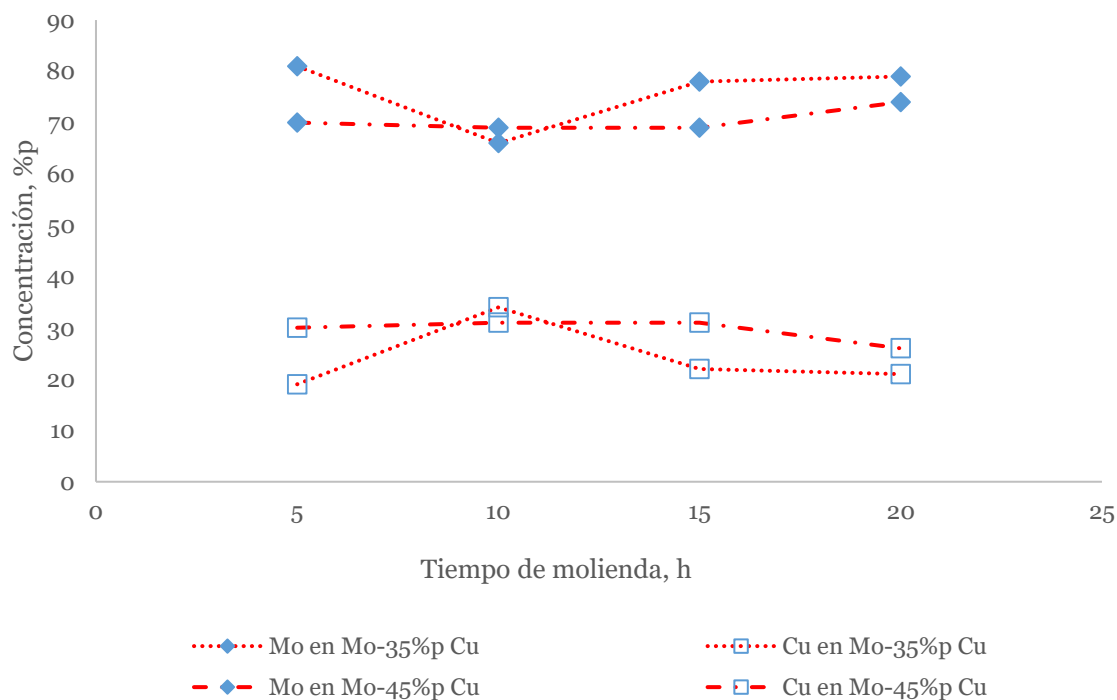


Fig. 38 Evolución de las concentración puntual de Mo y Cu en las muestras 35%p Cu y 45%p Cu en función del tiempo de molienda

Tabla 13 Concentraciones de zonas ricas en Mo para muestras 35%p y 45%p Cu. Análisis puntual EDS

Tiempo de molienda (h)	35%p Cu		45%p Cu	
	Mo	Cu	Mo	Cu
<b>5</b>	81	19	70	30
<b>10</b>	66	34	69	31
<b>15</b>	78	22	69	31
<b>20</b>	79	21	74	26

En la tabla 13, se aprecia cómo a medida que aumenta el tiempo de molienda se incrementa la presencia de Cu en la fase rica en Mo, hasta las 10h, para luego comenzar a disminuir levemente. Esto producto de una dispersión del Cu en la matriz de Mo, como se aprecia en las Fig.34 y 36, para ambas muestras, por medio de un mapeo EDS y SEM.

De todas las muestras sinterizadas para 35%p Cu y 45%p Cu, se seleccionaron las de mayor densificación, porosidad mínima y homogeneidad. En ambos casos, las muestras con 20 h de molienda resultaron poseer todas estas características. Estas muestras seleccionadas se utilizaron en la etapa 3.

#### 4.2.2. Densidad en verde

Los resultados para la densidad en verde, es decir, la de los compactos antes de sinterizar, de ambas composiciones, se muestran en la Fig. 39.

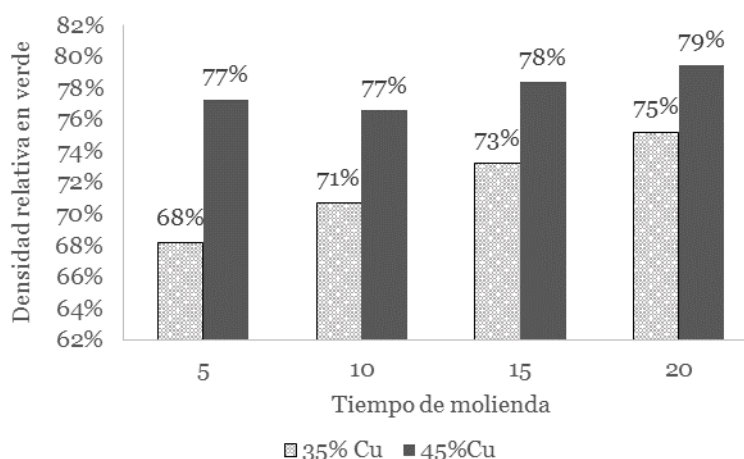


Fig. 39 Densidad relativa en verde para 35%p Cu y 45%p Cu a distintos tiempos de molienda 5-10-15-20h



De la Fig.39 se observa que a medida que aumenta el tiempo de molienda, la densidad relativa en verde de la muestra 45%p Cu aumenta levemente, desde un 77% a un 79%. Respecto a la muestra de 35%p Cu, la densidad relativa en verde se incrementa de un 68% a un 75%. Este incremento es contrario a lo esperado, ya que a mayor tiempo de molienda las partículas de polvo con forma equiaxial deberían poseer una mayor dureza y ser más difíciles de compactar, por lo tanto, la tendencia debería ser a que la densidad en verde disminuya con el tiempo de molienda. En este caso los polvos para ambas muestras 35%p Cu y 45%p Cu al no alcanzar la forma equiaxial y mantener la forma de hojuelas a lo largo de todos los tiempos de molienda, implicaría que la densidad en verde depende principalmente de la forma de las partículas de polvo sobre su dureza.

En las muestras con 45%p Cu, se obtienen mayores densidades en verde que las con 35%p Cu, esto se asocia a que tienen mayor porcentaje en peso del componente más dúctil y así pueden acomodar mejor el empaquetamiento de los polvos mediante deformación plástica.

Los valores promedio de la densidad en verde se encuentran en un rango de 55% a 65% para este tipo de aleaciones [2,44] en tanto los valores obtenidos para las muestras del presente estudio se encuentran entre un 68% y un 79%, esto quiere decir entre un 20% a un 25% más alta, producto del alto porcentaje en peso de Cu presente. Como consecuencia de la alta densidad en verde alcanzada, se podría dificultar la distribución de la fase líquida y, por lo tanto, disminuir la densidad tras sinterizar.

### 4.2.3. Densidad tras sinterizar

Los resultados para la densidad tras sinterizar de las dos aleaciones se muestran en las Fig.40 y 41.

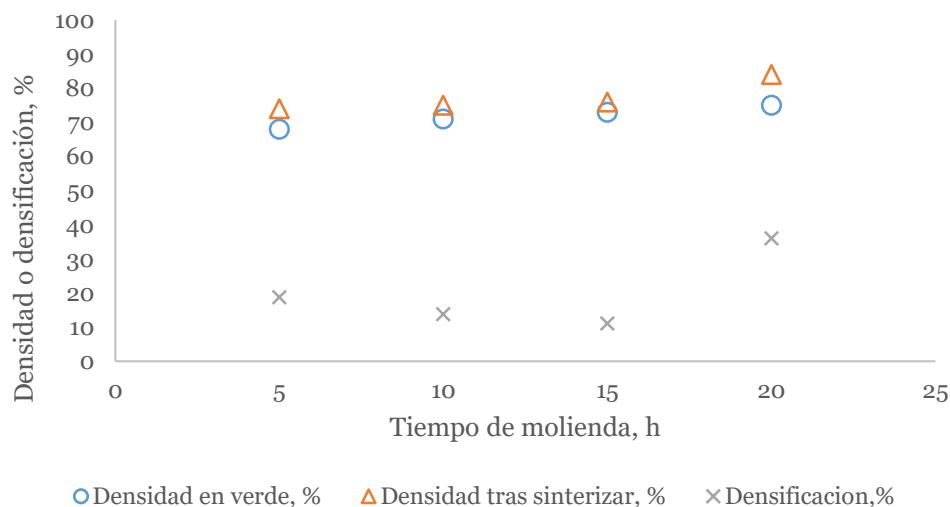
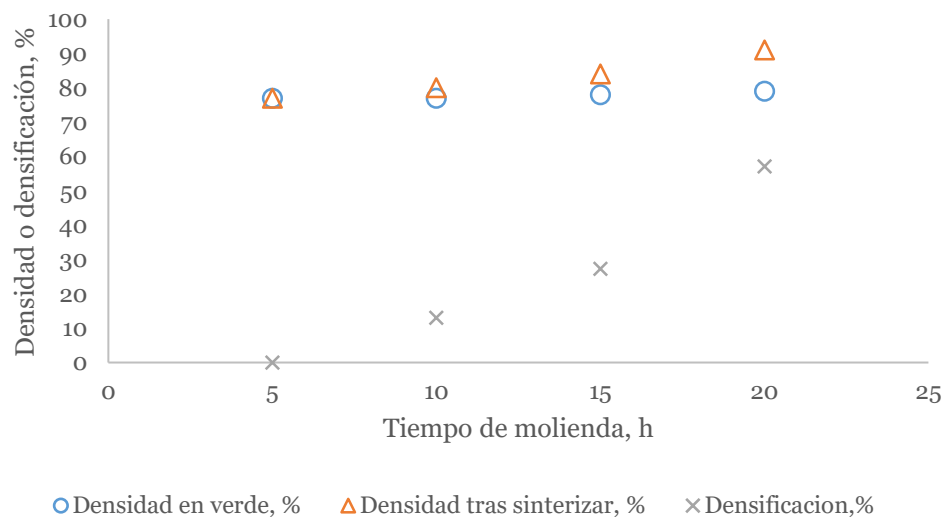


Fig. 40 Densidades relativas en verde, tras sinterizar y densificación para muestras 35%p Cu a distintos tiempos de molienda 5-10-15-20h

En la gráfica en la Fig.40 se observa que, si bien la densidad relativa tras sinterizar de las muestras Mo-35%p Cu aumenta con el tiempo de molienda, la densificación, calculada a partir de la ecuación (8), disminuye para tiempos de molienda hasta 15h, aumentando a 36% para la muestra molida 20h. Esta alta densificación tras 20h de molienda sería indicador de que con ese tiempo de molienda es posible crear soluciones sólidas de Mo en Cu y así permitir que ocurra la etapa de solución - reprecipitación. Esta explicación es apoyada también por el resultado de una aleación Mo-Cu con 27%p Cu, pero sin aleación mecánica, sinterizada a 1150°C por 1h, molida 30 h, [44], en la que no puede ocurrir la etapa de solución – reprecipitación, la que tiene solo una densificación de 19%.

La mayor densidad relativa tras sinterizar se obtiene en las muestras molidas 20h, 84%. Este valor es menor, pero cercano, al reportado en investigaciones anteriores 92%, 15%p Cu sinterizado a 1050°C, usando polvos ultrafinos, en atmósfera de H<sub>2</sub> y por un tiempo de 2 h [35]. Tal vez esta mayor densificación de polvos ultrafinos también contribuya en el presente caso, dado el tamaño nanométrico de las partículas observadas dentro de las partículas de polvo tras moler ver Fig.34.



*Fig. 41 Densidades relativas en verde, tras sinterizar y densificación para muestras 45%p Cu a distintos tiempos de molienda 5-10-15-20h*

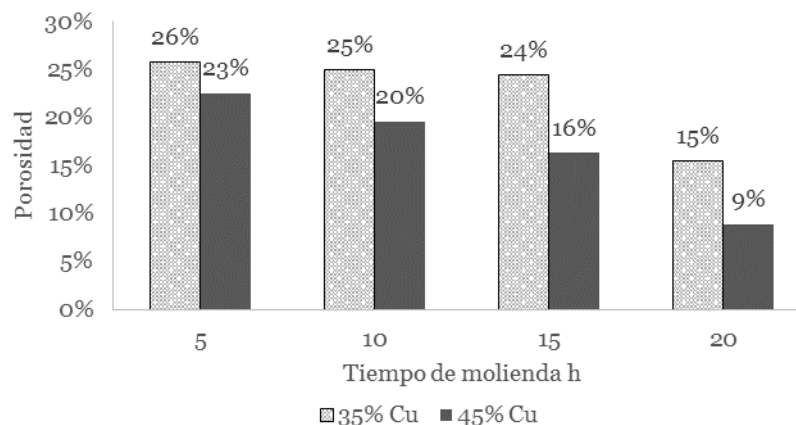
En la gráfica en la Fig.41 se observa que tanto la densidad relativa como la densificación tras sinterizar de las muestras 45%p Cu, aumentan con el tiempo de molienda, alcanzando la máxima densidad relativa, 91%, y densificación, 36% en la muestra molida 20h. Tal como se argumentó en el párrafo anterior para la muestra 35%p Cu, esta alta densificación tras 20h de molienda sería indicador de que se formó una solución sólida de Mo en Cu que permitiría la presencia de la etapa de solución - reprecipitación.

La mayor densidad relativa y densificación de las muestras con mayor contenido de Cu se puede atribuir al mayor % en volumen de Cu, 48% versus 38%, ya que al disponer

de una mayor fase líquida se logra una mayor densificación, debido al reordenamiento de la fase sólida, Mo.

#### 4.2.4. Porosidad

Respecto a la porosidad de las muestras, la cual se calculó de acuerdo con la ecuación (7), los resultados se muestran en la Fig.42.



*Fig. 42 Porosidad en muestras 35%p Cu y 45%p Cu a 5-10-15-20h de molienda*

De acuerdo con la densidad relativa tras sinterizar, la porosidad mínima alcanzó un 9% para la muestra 45%p Cu a 20 h de molienda. Esto producto de una mayor fase líquida disponible para el llenado de poros en la microestructura. La mantención de la porosidad en las muestras de 35%p Cu entre 5 y 15 h de molienda puede ser atribuida a que a una temperatura de 1150°C el Cu forma la fase líquida, penetrando en las uniones formadas por las partículas de Mo, esparciéndose por la fase sólida, dejando tras de sí porosidad, la cual hace que se mantenga la densidad o en algunos casos disminuya.

#### 4.2.5. Mapas de elementos por EDS de las muestras Mo-Cu sinterizadas.

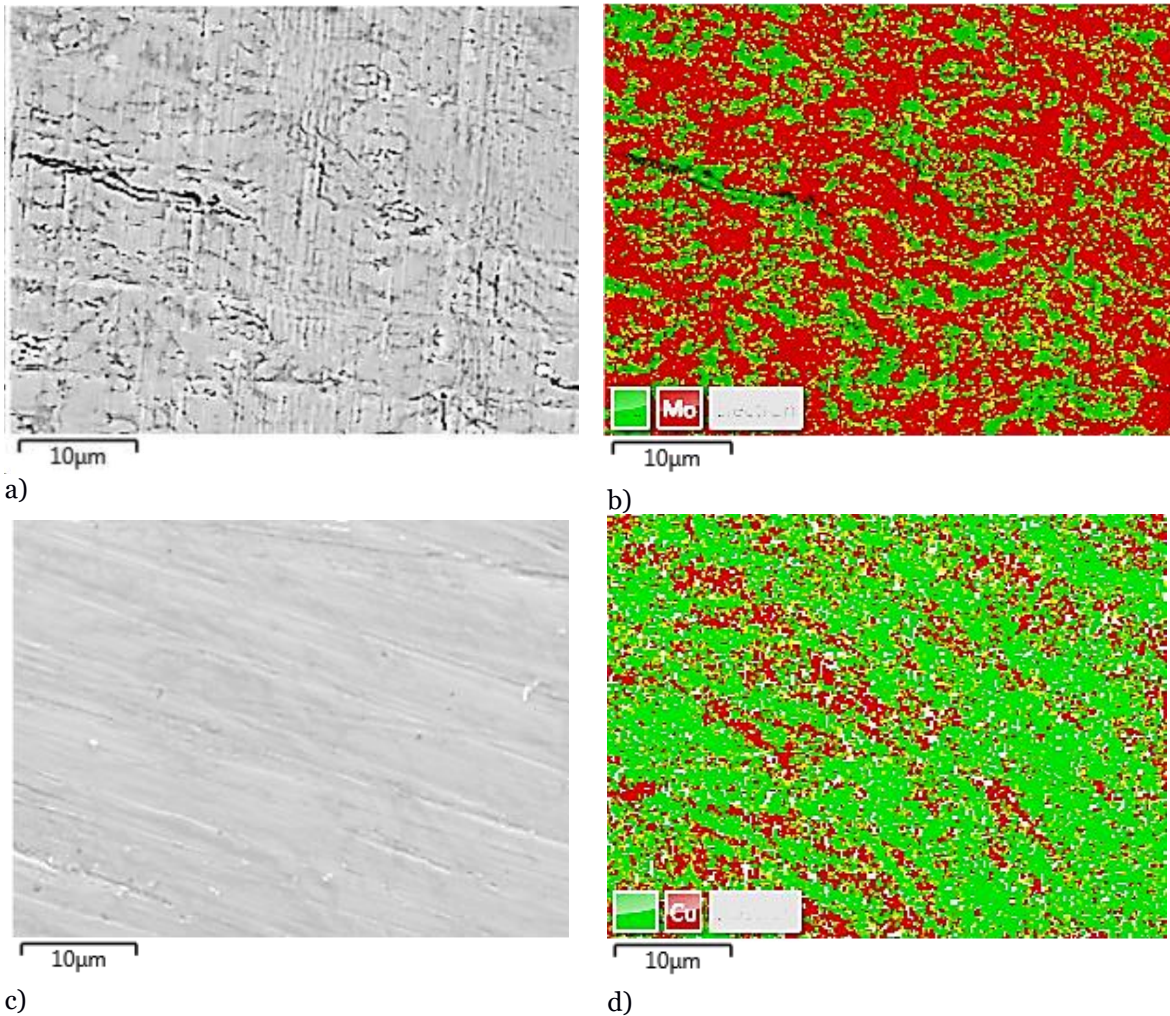


Fig. 43 a) Micrografía SEM con EBS 35%p Cu 20h, b) mapa EDS figura a), c) micrografía 45%p Cu 20h mediante SEM con EBS y d) mapa EDS figura c)

En las muestras óptimas se observa una microestructura con ambas fases presentes y, a medida que aumenta el % de Cu en la muestra, se observa una mayor y más fina dispersión del Cu en la matriz de Mo.

### 4.3. ETAPA 3: ADICIÓN DE 1%P DE Al Y Ti A LAS MUESTRAS DE POLVO ÓPTIMAS DE Mo-Cu.

Las muestras óptimas, 35% y 45%p Cu con 20 h de molienda, se mezclaron con 1%p de Al y Ti, para determinar el efecto que generan estos elementos sobre la etapa de SFL, en particular en su densidad, porosidad y microestructura tras sinterizar. Además, estas muestras se sometieron a dos tipos de atmósferas de sinterización, Ar e H<sub>2</sub>. Así también, se caracterizaron los polvos para la mezcla óptima de 45%p Cu con adiciones de Al y Ti, mediante XPS.

#### 4.3.1. Caracterización XPS

Los resultados de la caracterización por XPS de los polvos para las muestras con Mo-45%p Cu más Al y Ti, sinterizadas en Ar, se muestran en las Fig.44 y 45, respectivamente.

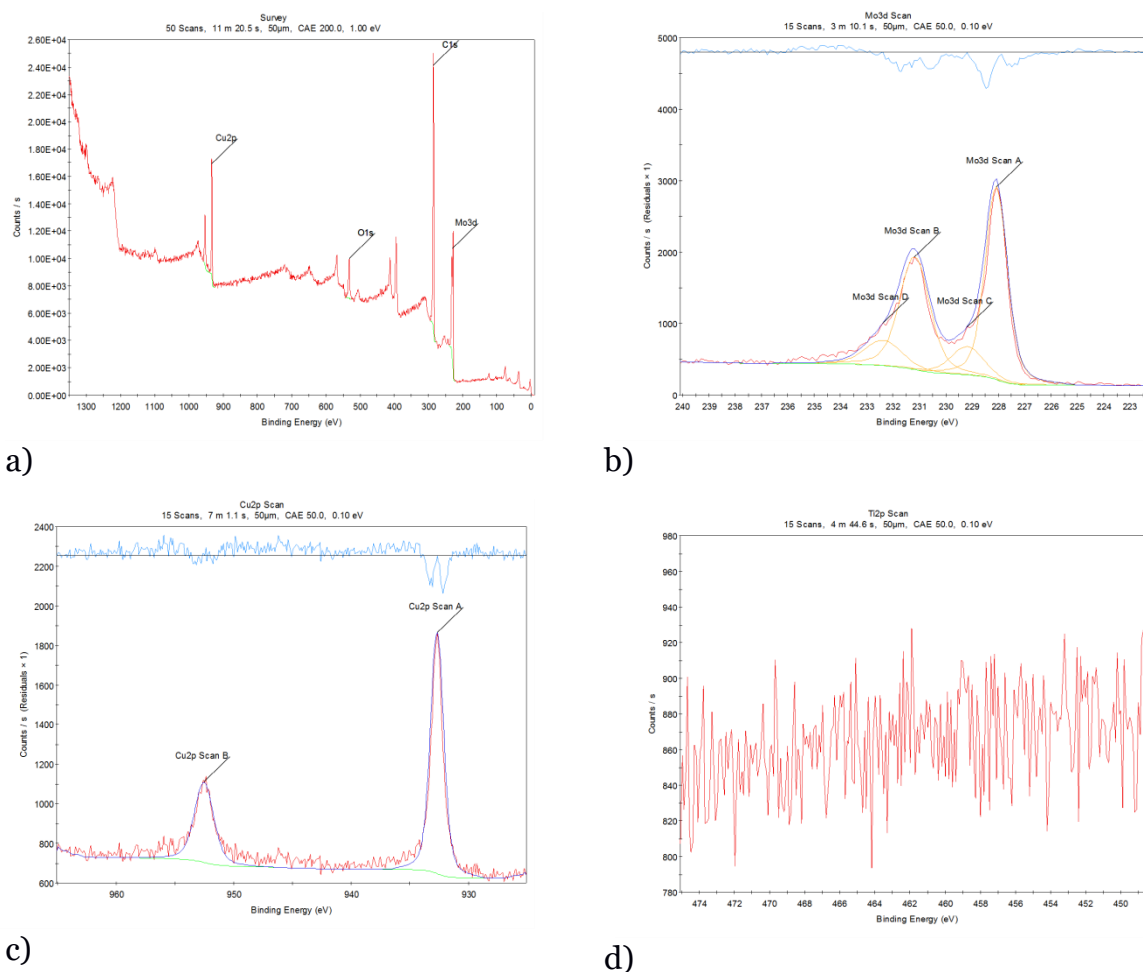
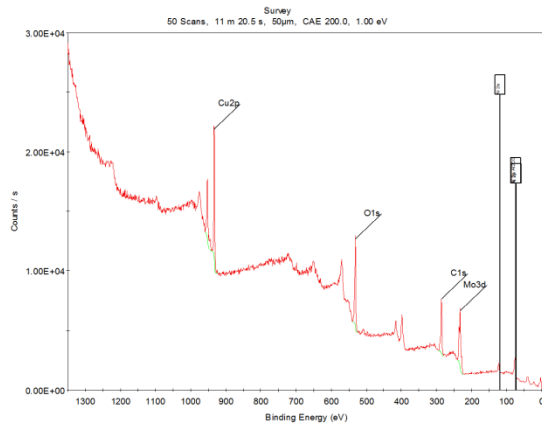
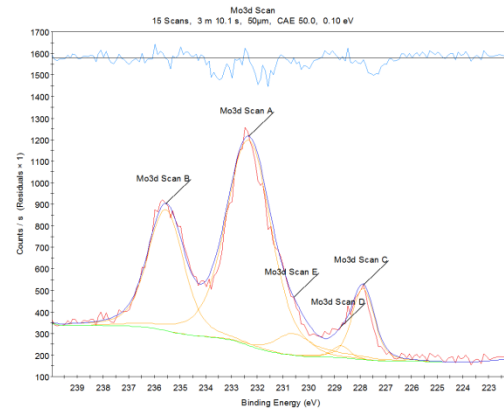


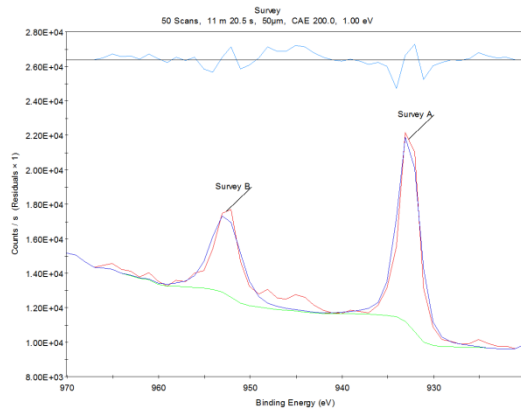
Fig. 44 Espectrogramas para muestras óptimas 45%p Cu más 1%p Ti a) muestra completa, b) Mo, c) Cu y d) Ti, sinterizadas en Ar



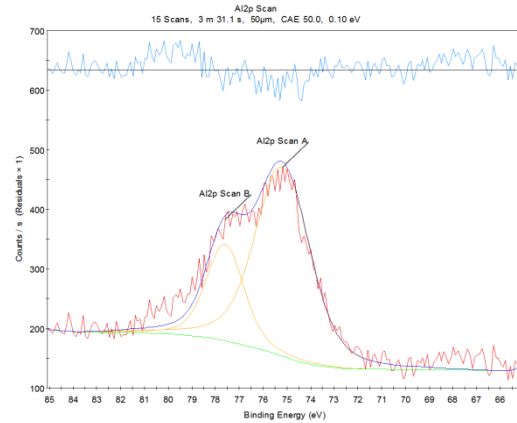
a)



b)



c)



d)

Fig. 45 Espectrogramas para muestra óptima 45%p Cu más 1%p Al a) muestra completa, b) Mo, c) Cu y d) Al sinterizadas en Ar

En las Fig. 44 a) y 45 a), se observa la presencia de los picos Cu2p, O1s, C1s y Mo3d, así como Cu2p, O1s, C1s, Mo3d, Al2s, Al2p y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente.

En las Fig.45 b) y c), con Al, se muestra que se detectan Mo y Cu en algunos de sus estados químicos, mientras que en el caso del Ti Fig.38 d) se muestra un espectrograma donde no existe un pico definido, por lo tanto, no se detecta Ti en la muestra. Las energías de ligadura correspondientes a los picos mostrados para el Mo y el Cu se presentan en la tabla 14.

Tabla 14 Energía de ligadura para Mo y Cu muestra óptima Mo-45%p 20h de molienda

Elemento	Porcentaje atómico	Energía de ligadura eV	Compuesto <sup>9</sup>
<b>Mo3d Scan A</b>	45,06	228,1	Mo
<b>Mo3d Scan B</b>	35,43	231,2	MoO <sub>2</sub>
<b>Mo3d Scan C</b>	9,63	229,2	MoO <sub>2</sub>
<b>Mo3d Scan D</b>	9,88	232,4	MoO <sub>3</sub>
<b>Cu2p Scan A</b>	67,04	932,7	Cu
<b>Cu2p Scan B</b>	32,96	952,5	Cu

De acuerdo con la energía de ligadura mostrada en los espectrogramas, el Mo se encuentra como Mo elemental y en dos estados de oxidación, dióxido y trióxido de molibdeno, en tanto el Cu solo se encuentra como Cu elemental. Por lo tanto, no se encontró evidencia que Mo y Cu se encuentren formando algún compuesto.

En las Fig.45 b), c) y d) se observan Mo, Cu y Al en algunos de sus estados químicos. La energía de ligadura correspondiente a los picos mostrados para estos tres elementos se indica en la tabla 15.

Tabla 15 Energía de ligadura para Mo, Cu y Al en muestra óptima molida 20h, Mo-45%p Cu - 1%p Al

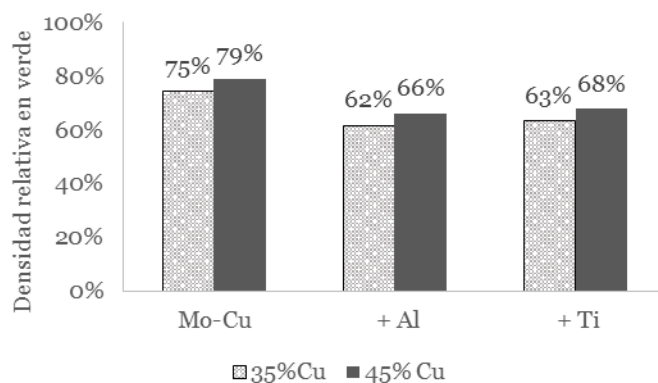
Elemento	Porcentaje atómico	Energía de ligadura eV	Compuesto <sup>10</sup>
<b>Mo3d Scan A</b>	57,33	232,3	MoO <sub>3</sub>
<b>Mo3d Scan B</b>	26,88	235,6	MoO <sub>3</sub>
<b>Mo3d Scan C</b>	9,81	227,9	Mo
<b>Mo3d Scan D</b>	1,27	228,8	Mo
<b>Mo3d Scan E</b>	4,72	230,6	Mo
<b>Cu2p Scan A</b>	62,72	932,7	Cu
<b>Cu2p Scan B</b>	37,28	952,6	Cu
<b>Al2p Scan A</b>	73,95	76,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Al2p Scan B</b>	26,05	77,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

<sup>9</sup> <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

<sup>10</sup> <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

De acuerdo con la energía de ligadura mostrada en la tabla 15, el Mo se encuentra como Mo elemental y como trióxido de molibdeno; este último está presente en el mayor porcentaje atómico, aproximadamente un 84%. En tanto el Cu solo se encuentra como Cu elemental. El Al se encuentra formando óxidos,  $Al_2O_3$  en un 100%. En la caracterización por XPS no se encontró evidencia de que el Mo y el Cu estén formando algún compuesto.

### 4.3.2. Densidad en verde



*Fig. 46 Densidad relativa en verde muestras 35%p Cu y 45%p Cu 20h de molienda con adición de un 1%p Al y un 1%p Ti*

Los resultados para la densidad en verde de las muestras óptimas se observan en la Fig. 46. Las muestras óptimas de 35%p Cu y 45%p Cu 20 h tienen una mayor densidad relativa en verde respecto de las muestras con adición de Al y Ti; esto producto de una mayor ductilidad del Cu, lo que se traduce en una menor resistencia a la compactación. En las muestras con 35%p Cu 20 h se observa que el efecto de la adición de Al y Ti sobre la densidad alcanzada es el mismo, ya que en ambos casos disminuye a un 63% para el Ti y levemente para el Al a un 62%, lo anterior producto de una mayor resistencia a la presión de compactación tanto del Ti (205 HV)<sup>11</sup> como del Al (100 HV)<sup>12</sup>. Ocurre el mismo efecto sobre las muestras de 45%p Cu 20 h, la densidad disminuye a 68% en el caso del Ti y a un 66% para el Al.

<sup>11</sup> [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)

<sup>12</sup> [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)

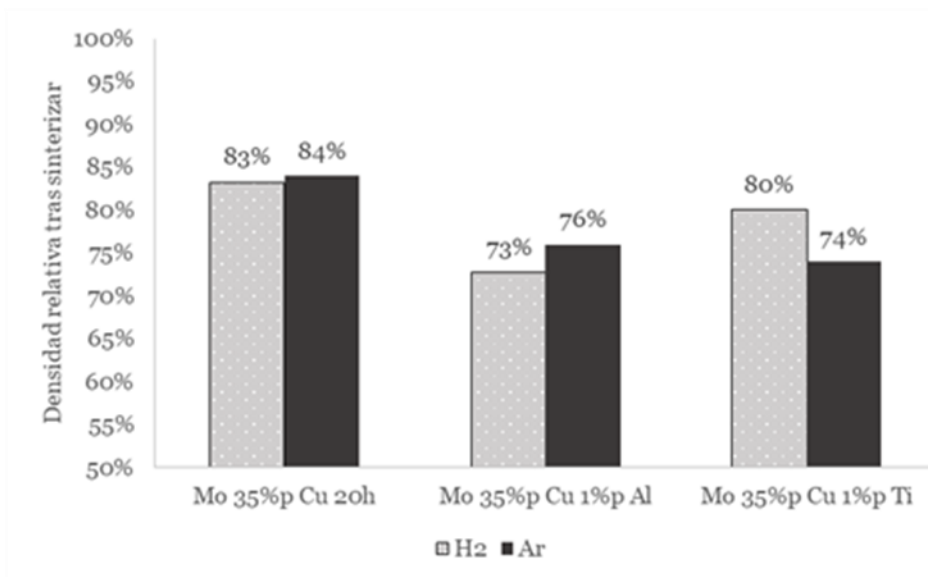


### 4.3.3. Densidad tras sinterizar: Ar/H<sub>2</sub>

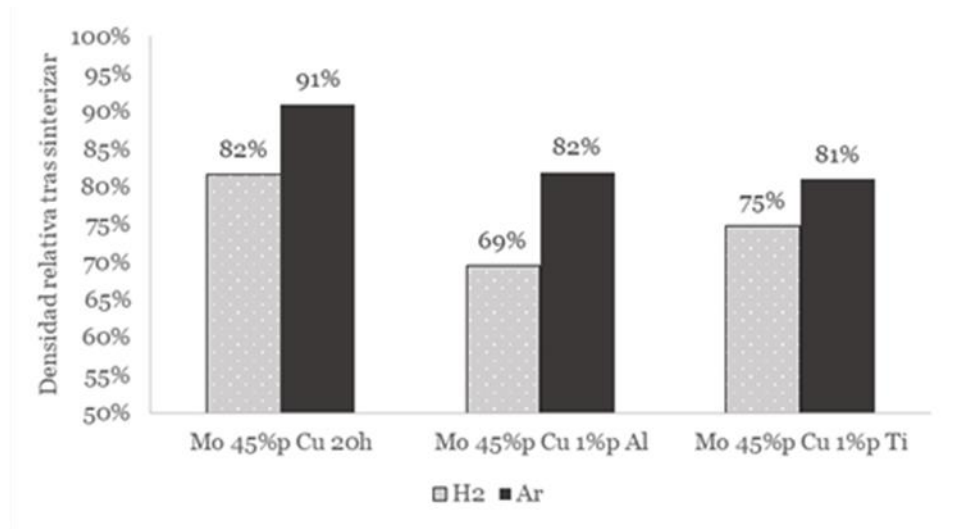
En la Fig.47 se muestra el efecto de adicionar 1%p Al y 1%p Ti a las muestras de ambas aleaciones, todas molidas 20h y sinterizadas en H<sub>2</sub> o Ar. Se observa que la adición de Ti y de Al a ambas aleaciones conteniendo 35%p y 45%p Cu disminuye la densidad relativa tras sinterizar, tanto sinterizadas en atmósfera de Ar como en H<sub>2</sub>, en contraposición a lo esperado.

Las posibles explicaciones a este comportamiento son:

- a) Que el Ti y Al formen compuestos intermetálicos con Cu, disminuyendo la cantidad de Cu disponible para formar la fase líquida. En todo caso, dada la pequeña cantidad de Ti y Al, 1%p, solo se podría formar una pequeña cantidad de intermetálicos tales como Ti<sub>4</sub>Cu y Cu<sub>2</sub>Al.
- b) En el caso de la atmósfera de H<sub>2</sub>, este elemento podría reaccionar con los óxidos superficiales de Mo y Cu para formar vapor de agua; si la porosidad ya estuviera cerrada, este gas quedaría atrapado en los poros, lo que se ha argumentado en otros trabajos [45]. Esto no ocurriría con la atmósfera de Ar y, entonces se podría explicar además que al sinterizar en Ar se obtiene mayor densidad que sinterizar en H<sub>2</sub>, lo que ocurre en el presente trabajo, con la sola excepción de la aleación Mo-35%Cu-1%p Ti. Sin embargo, en los análisis por XPS, ver punto 4.3.1, no se detectó ninguno de estos compuestos intermetálicos. Sí se detectó que todo el Al está como alúmina, por lo tanto, no participa como activador; aun así, esto no explica la disminución de la densidad respecto a la muestra sin Al.



a)

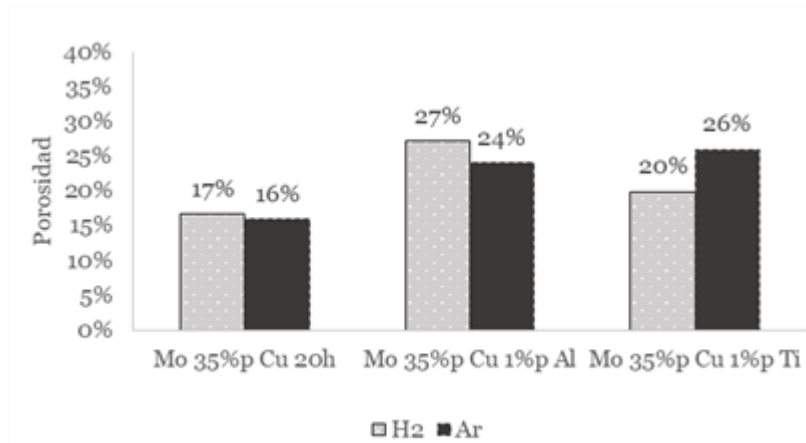


b)

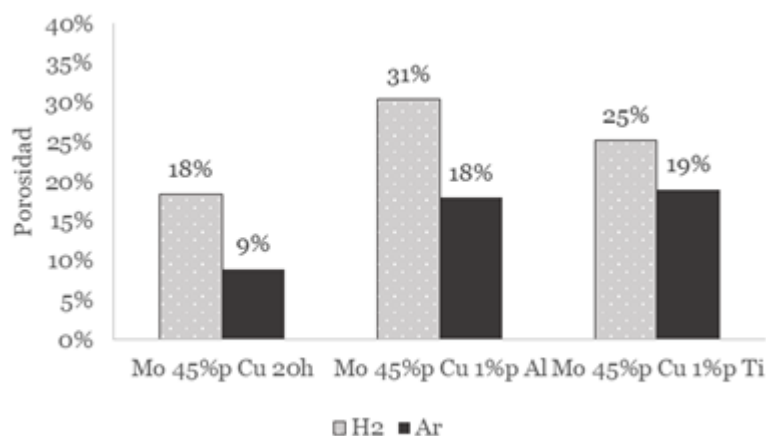
Fig. 47 Densidad relativa tras sinterizar para muestras óptimas a) 35%p Cu y b) 45%p Cu con adiciones de 1%p Al y Ti bajo atmosferas de H<sub>2</sub> y Ar

#### 4.3.4. Porosidad

Respecto a la porosidad de las muestras los resultados se indican en la Fig.48.



a)



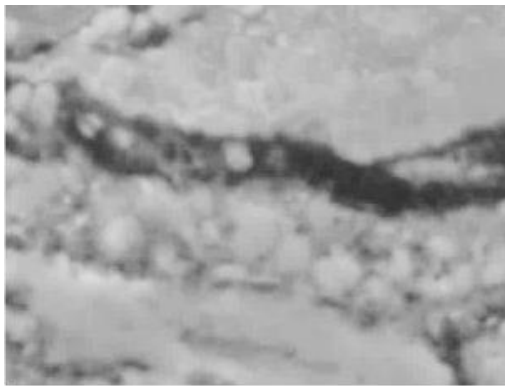
b)

*Fig. 48 Porosidad de las muestras óptimas con 1%p Ti y 1%p Al para a) 35%p Cu y b) 45%p Cu sinterizados en atmósfera de H<sub>2</sub> y Ar*

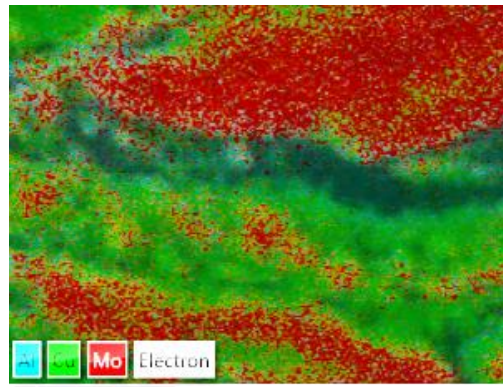
El efecto de la atmósfera sobre la porosidad en las muestras Mo-35%p Cu con Al o Ti es complejo y no se evidencia una tendencia definida; en cambio, en las muestras Mo-45%p Cu con Al y Ti, la porosidad de las muestras sinterizadas en Ar es siempre menor que su contraparte sinterizada en H<sub>2</sub>, lo que, obviamente, es coherente con lo evidenciado con los datos de estas aleaciones, en que el H<sub>2</sub> tiene un efecto negativo sobre la densidad relativa, analizado en el punto anterior.

#### **4.3.5. Mapas de elementos por EDS de las muestras Mo-Cu con Al o Ti.**

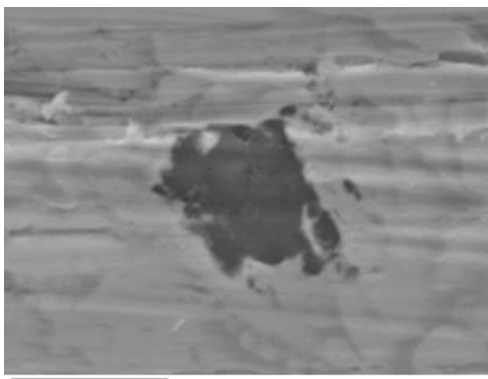
En las muestras óptimas, molidas 20h, Mo-Cu con Ti o Al, sinterizadas en Ar, se observa una microestructura en la cual se distinguen todas las fases presentes. En el caso de las muestras de Mo-35%pCu, se observa que la distribución de Mo (o de partículas nanométricas de Mo) en una partícula de polvos rica en Cu es mayor en el caso de contener Ti que Al. También se observan zonas ricas en Al o Ti sin reaccionar, aunque en su periferia se evidencia la presencia de Mo en el caso de la muestra con adición de Ti, Fig. 49 d).



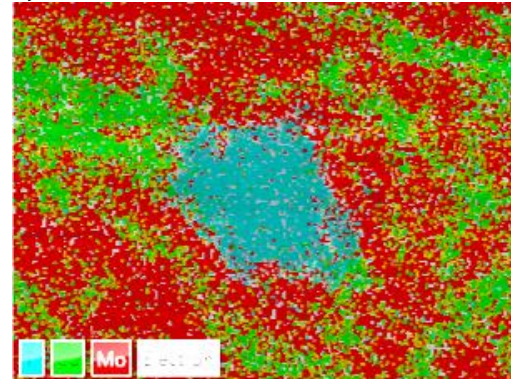
a)



b)

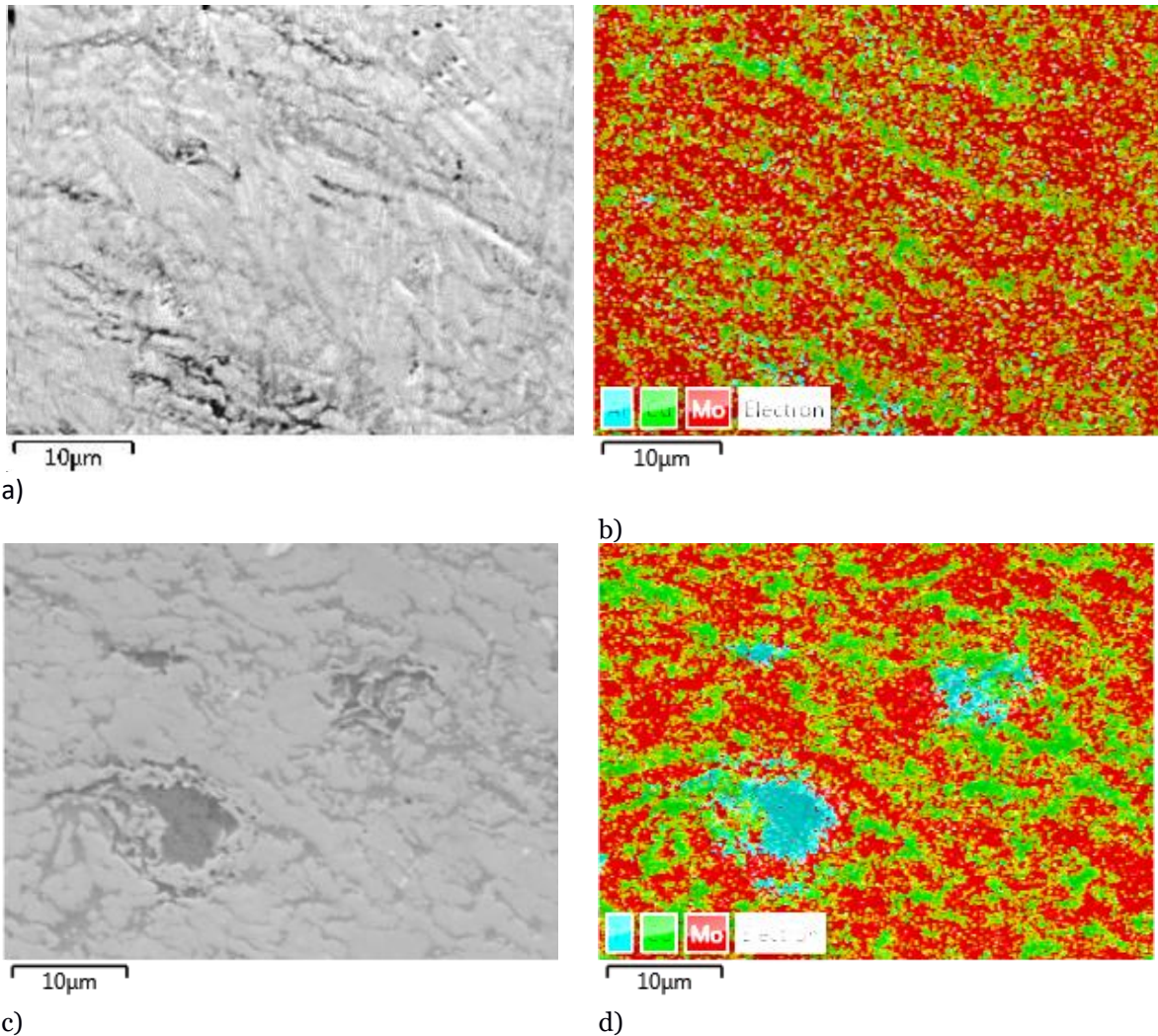


c)



d)

*Fig. 49 Micrografías SEM con EBS 35%p Cu con adiciones de a) Al y c) Ti, mapa elemental por EDS para muestras 35%p Cu b) Al y d) Ti*



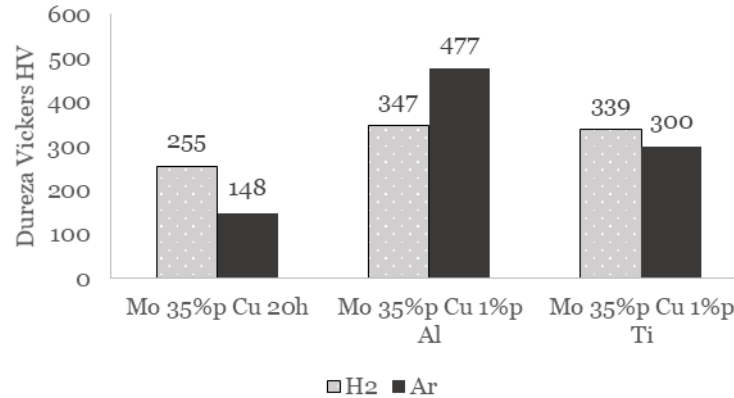
*Fig. 50 Micrografías SEM con EBS para muestras 45%p Cu con a) Al y c) Ti, mapa elemental EDS para muestras 45%p Cu b) Al y d) Ti*

En las aleaciones Mo-45%p Cu se observa que la dispersión de Mo y Cu es más homogénea en el caso de contener la adición de Al; al igual que en caso con menor contenido de Cu, se observa que no todas las partículas de polvo de Ti disminuyen de tamaño o que reaccionan con Mo o Cu, Fig.50 d).

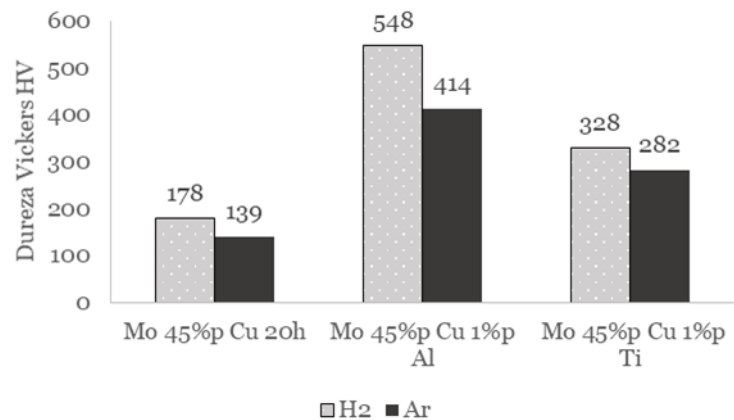
### 4.3.6. Propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas

En esta etapa se determinó la dureza, conductividad eléctrica y térmica de las muestras óptimas y las que tienen adición de Al y Ti. La dureza y la conductividad eléctrica se midieron bajo dos tipos de atmósfera, Ar e H<sub>2</sub>, en tanto que la conductividad térmica solo bajo Ar.

#### 4.3.6.1. Propiedades mecánicas – dureza



a)



b)

Fig. 51 Dureza para muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu con adición de Al y Ti bajo atmósfera de H<sub>2</sub> y Ar

La dureza de las muestras sinterizadas bajo atmósfera de H<sub>2</sub> y Ar se muestra en la Fig.51. Se observa que al incrementarse el %p Cu en las muestras, disminuye la dureza, debido a la mayor ductilidad del Cu presente, independiente del tipo de atmósfera y del elemento aleante, Al o Ti.

Para un mismo porcentaje en peso de Cu, los efectos de los elementos aleantes se traducen en una mayor dureza para las muestras con Al, independiente del tipo de

atmósfera; esto probablemente debido a que este último elemento se encuentra en forma de partículas de óxido de aluminio, actuando como dispersoide.

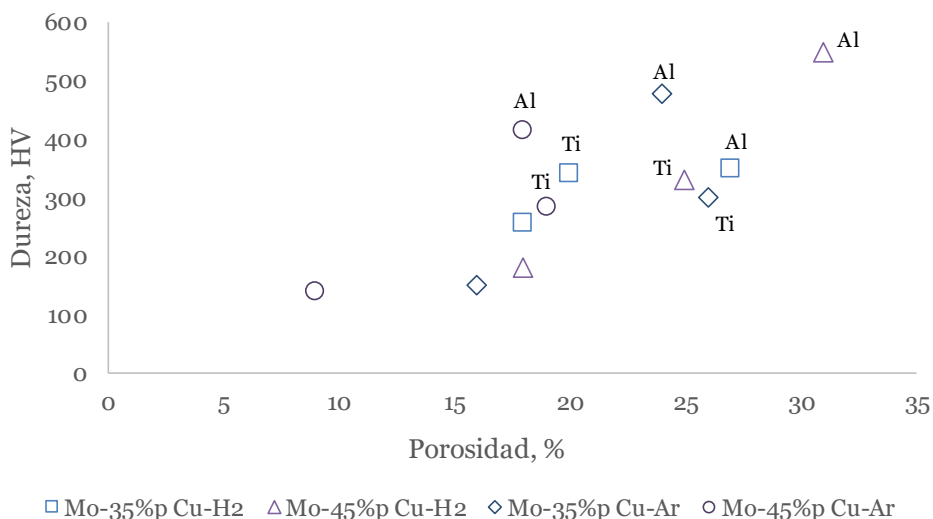
El principal propósito de la atmósfera en la sinterización es proteger los polvos compactos de la oxidación, así como reducir la superficie residual de óxidos, para incrementar el contacto metálico entre las superficies de las partículas de polvo compacto adyacentes.

Los máximos valores de dureza alcanzados para un 35%p de Cu son de 477 HV en Ar y 548 HV en H<sub>2</sub>. El Ti, por su parte, incrementa la dureza de las muestras en menor medida que el Al, debido probablemente a la formación de intermetálicos con el Cu, los cuales no son detectados por los instrumentos de caracterización debido al pequeño porcentaje en peso presente.

La dureza depende de la fracción en volumen y dureza de cada constituyente, y esta última depende, a su vez, de los efectos de solución sólida, densidad de dislocaciones, tamaño de grano, precipitados y/o dispersoides.

En productos pulvimetalúrgicos, una de las principales variables microestructurales es la “fase” poros, ya que su cantidad cuantifica la proporción de espacio que no resiste esfuerzos.

En la Fig.52 se muestra la relación entre la porosidad y la dureza para las muestras de Mo con 35 y 45%p Cu, sola y con adición de Ti o Al, sinterizadas en Ar o H<sub>2</sub>.



*Fig. 52 Efecto de la porosidad sobre la dureza de las muestras 35%p Cu y 45%p Cu sinterizadas en H<sub>2</sub> y Ar, cada seria corresponde a la muestra sola y con adición de Ti y Al*

Se observa una tendencia consistente al aumentar la porosidad, aumenta la dureza, lo que es contrario a lo esperado. Esto significa que la dureza depende, en este trabajo, preponderantemente de los otros factores que la determinan.

Así, para una porosidad en torno al 18%, 5 aleaciones presentan durezas muy diferentes, ver tabla 16.

*Tabla 16 Dureza, porosidad y características microestructural predominante para muestras 35%p y 45%p Cu con atmósfera Ar e H2*

<b>Aleación con porosidad ~ 18%</b>	<b>Porosidad, %</b>	<b>Dureza, HV</b>	<b>Característica microestructural predominante;</b>
<b>Mo-45%p Cu-1%p Al- Ar</b>	18	414	Dispersión de alúmina,
<b>Mo-35%p Cu-1%p Ti- H2</b>	20	339	Solución sólida de Ti en Cu y/o Mo; menor contenido de la fase de menor dureza, Cu
<b>Mo-45%p Cu-1%p Ti- Ar</b>	19	282	Solución sólida de Ti en Cu y/o Mo
<b>Mo-35%p Cu-H2</b>	18	255	Menor contenido de la fase de menor dureza, Cu
<b>Mo-45%p Cu-H2</b>	18	178	Línea base de comparación

Para cada aleación, en la última columna, se indica el mecanismo de endurecimiento que opera en forma predominante, en relación con la aleación de menor dureza, Mo-45%p Cu con atmósfera de H2, basado en las observaciones microestructurales evidenciadas en los capítulos precedentes.

#### **4.3.6.2. Propiedades eléctricas –conductividad**

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente a través de él. La conductividad eléctrica del Mo, Cu, Al y Ti se muestra en la tabla 17. Se considera 100 % IACS (Standard Internacional de Cobre Recocido, de sus siglas en inglés: International Annealed Copper Standard) la conductividad de eléctrica del Cu recocido, con un valor de  $5,8 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$  a 20°C. Como se muestra en la tabla 15, la conductividad eléctrica más alta la posee el Cu, seguido por el Al, Mo y finalmente el Ti.

*Tabla 17 Conductividad eléctrica de Mo, Cu, Al y Ti <sup>13</sup>*

<b>Material</b>	<b>Conductividad Eléctrica <math>\times 10^7 \text{ S m}^{-1}</math></b>	<b>IACS %</b>
<b>Mo</b>	1,87	32
<b>Cu</b>	5,88	100
<b>Al</b>	3,64	62
<b>Ti</b>	0,238	4



De acuerdo con la regla de las mezclas, suponiendo que solo existen Mo, Cu, Ti y Al como componentes puros, esto es, no existen soluciones sólidas, la conductividad eléctrica se muestra en la tabla 18, junto a los valores experimentales, expresados como % IACS.

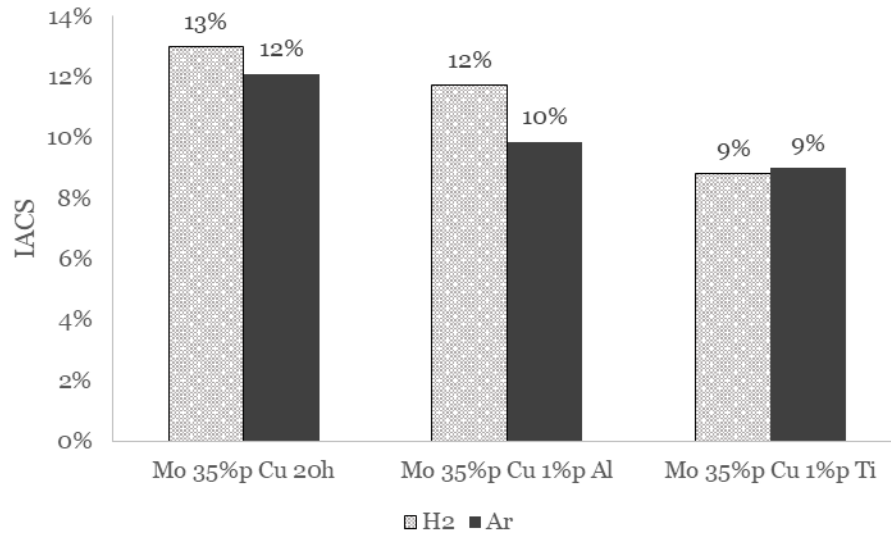
*Tabla 18 Conductividad eléctrica según regla de las mezclas y experimentales de muestras Mo-Cu con y sin adición de Ti y Al*

<b>Muestra</b>	<b>Según regla de mezclas IACS %</b>	<b>Experimental IACS%</b>	
		<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Ar</b>
<b>Atmósfera</b>		H <sub>2</sub>	Ar
<b>Mo-35%p Cu</b>	56	13	12
<b>Mo-35%p Cu + 1%p Al</b>	56	12	10
<b>Mo-35%p Cu + 1%p Ti</b>	55	9	9
<b>Mo-45%p Cu</b>	62	10	11
<b>Mo-45%p Cu + 1%p Al</b>	63	9	7
<b>Mo-45%p Cu + 1%p Ti</b>	62	6	5

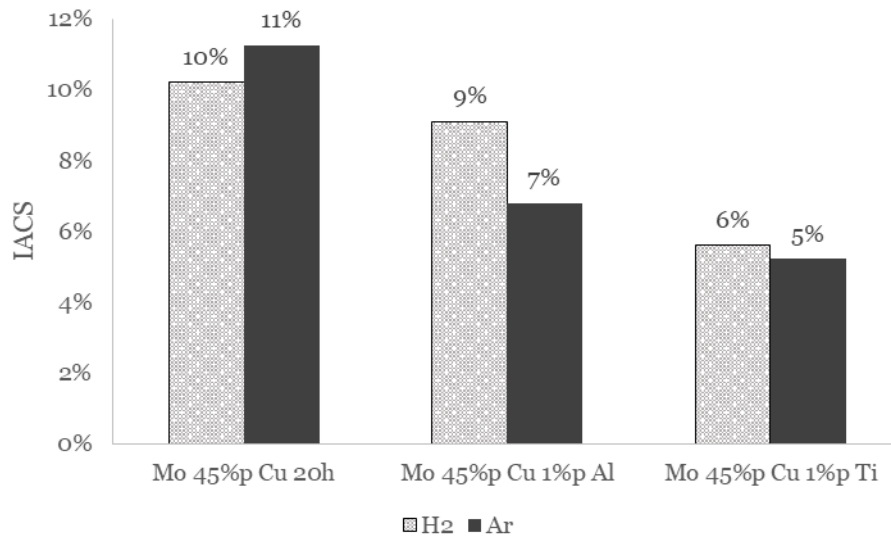
Los resultados de conductividad eléctrica de las muestras de Mo-Cu con y sin adición de Al y Ti, se muestran en los gráficos de la Fig.53, obteniéndose valores entre 5 y 13% IACS, muy inferiores a los predichos por la ley de mezclas.

Esto se explica por los siguientes efectos:

- Las fases presentes no son puras, sino que soluciones sólidas, en el presente caso, de Mo en Cu y de Cu en Mo.
- Es conocido el efecto negativo sobre la conductividad que tiene el O y el Fe disuelto en Cu; en este último caso, la presencia de Fe se debería a la contaminación proveniente del molino Atritor y de las bolas de molienda.
- La cantidad de defectos puede ser mayor que la de equilibrio debido a la severa deformación plástica que ocurre en la molienda, aunque la densidad de dislocaciones debe disminuir tras la sinterización, debido a la recristalización en el Mo y fusión-solidificación en el Cu.
- Las presentes muestras exhiben tamaños de grano muy refinados por la aleación mecánica.
- Por último, la presencia de porosidad, entre 9 y 13%.



a)



b)

*Fig. 53 Conductividad eléctrica para muestras a) 35%p Cu y b) 45%p Cu en IACS para atmósfera de H<sub>2</sub> y Ar*

A continuación, se analiza la contribución de los defectos cristalinos a la resistividad eléctrica del cobre basado en un capítulo de texto de J. Gubicza [46].

De acuerdo con la regla de Matthiessen la resistividad eléctrica total,  $r$ , de un metal o aleación metálica, corresponde a la suma de las contribuciones de diferentes defectos cristalinos  $r_i$ , para cada  $l$  correspondiente a los distintos defectos: vacancias, dislocaciones, fallas de apilamiento, maclas, límites de grano y solutos;  $r_0$  es la resistencia del metal puro y  $T$  es la temperatura, las ecuaciones para calcular la contribución a la resistividad de cada defecto se encuentran en la tabla 19 [46].

$$r(T) = r_i(T) + \sum_l r_l, \quad 10)$$

Tabla 19 Ecuaciones para calcular la contribución a la resistividad de cada defecto

Defecto	Expresión para $r_l$	Ecuación
Vacancias	$r_v = c_v \eta_v$	(11)
Dislocaciones	$r_d = \rho \eta_d$	(12)
Fallas de apilamiento	$r_{sf} = \rho_{sf} \eta_{sf}$	(13)
Maclas	$r_{TB} = \rho_{TB} \eta_{TB}$	(14)
Límites de grano de gran ángulo	$r_{HAGB} = \rho_{HAGB} \eta_{HAGB}$	(15)

En la tabla 20 se presentan los valores de  $r_i$  para el Cu, y los valores de concentración o densidad de los defectos obtenidos de diferentes trabajos previos, indicados en la referencia.

Tabla 20 Valores de  $r_i$  para defectos en el Cu obtenidos de trabajos previos

Cu- tipo de defecto	Valores del factor $r_l$ en Cu	Unidad	Valor variable	Variable	Ref. valor de la variable	Contribución a la resistividad eléctrica del Cu, ohm m
<b>Cu</b>	1,72E-08	ohm m	1		[47]	1,72E-08
<b>Vacancias</b>	1,90E-06	ohm m	5,67E-14	Concentración de vacancias	[42]	1,08E-19
<b>Dislocaciones</b>	1,30E-25	ohm m <sup>3</sup>	3,25E+15	densidad de dislocaciones, m <sup>-2</sup>	[48]	4,23E-10
<b>Fallas de apilamiento</b>	3,40E-17	ohm m <sup>2</sup>	S/I	densidad de fallas de apilamiento, m <sup>-2</sup>		
<b>Maclas</b>	1,70E-17	ohm m <sup>2</sup>	S/I	densidad de maclas, m <sup>-2</sup>		
<b>Límite de grano</b>	3,40E-16	ohm m <sup>2</sup>	1,30E+07	densidad de límites de grano, m <sup>-2</sup>	[48]	4,42E-09
<b>Total</b>						2,21E-08

La conductividad eléctrica del cobre (inverso de la resistividad) resulta en  $4,53E^{+07}$  S/m, correspondiente a 78 %IACS. No se encontraron valores análogos para el Mo ni el efecto de Mo en la conductividad eléctrica del Cu y viceversa.

La diferencia en conductividad eléctrica del Cu entre este resultado, considerando los defectos cristalinos, 78 %IACS, entre 5 y 13%IACS, se puede atribuir a la porosidad y el efecto de los solutos, no solo Mo y Cu, sino que también Fe, Cr y Ni, producto de la contaminación por el desgaste de las paredes del Attritor y de las bolas de molienda. Nótese que también debe disminuir la conductividad eléctrica del Mo producto de los defectos cristalinos, porosidad y solutos.

La relación entre la conductividad eléctrica y la porosidad de las muestras Mo-35 y 45%pCu, se presenta en la Fig.54 , donde se observa una tendencia en que al aumentar la porosidad, disminuye la conductividad eléctrica; así también, la serie de muestra con más cobre, 45%p, en promedio presenta una menor conductividad eléctrica que la de menor contenido, 35%p, todo ello en contradicción con lo esperado, ya que el Cu tiene mayor conductividad eléctrica (100 %IACS) que el Mo (32 %IACS); esto refleja la importancia que tienen los factores ya indicados sobre esta propiedad: cantidad y tipo de soluto, defectos y poros.

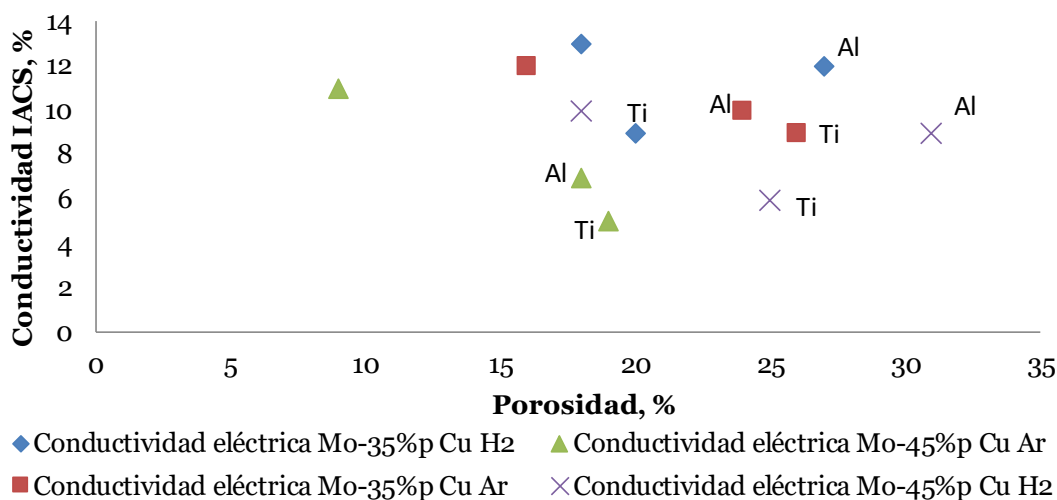


Fig. 54 Relación entre la porosidad de las muestras 35%p Cu y 45%p Cu solas y con adición de Ti y Al, sinterizadas en H<sub>2</sub> y Ar, con las conductividades eléctricas y térmicas

La baja conductividad eléctrica obtenida en las mezclas Cu-35 y 45%p, 13 y 10% IACS respectivamente, se explica por los siguientes factores:

- La unión de 2 componentes de diferente conductividad eléctrica; según la regla de las mezclas, esto explica una disminución de 44 (Mo-35%p Cu) y 38%IACS (Mo-45%p Cu).

- b) La generación de defectos cristalinos, límites de grano y dislocaciones. De acuerdo con los cálculos usando la regla de Matthiessen, explican una disminución de un 22 %IACS en el cobre.
- c) El Mo debería disminuir 22%IACS, al igual que el Cu, por los defectos cristalinos (fueron procesado juntos).
- d) Dado que las conductividades eléctricas de las aleaciones Mo-35 y 45%p Cu fueron 13 y 10%, quedan sin explicar 53 y 50 %IACS, respectivamente. Esto se podría deber a la presencia de otros defectos cristalinos: átomos de Fe, Cr y Ni, en solución sólida en Cu y Mo, provenientes de la contaminación durante la molienda; y maclas y fallas de apilamiento. No debería existir solución sólida de Cu en Mo y viceversa, porque tras la sinterización, deberían alcanzarse las composiciones de equilibrio a temperatura ambiente: 0% de Cu en Mo y 0% de Mo en Cu.

#### 4.3.6.3. Propiedades térmicas - conductividad

La conductividad térmica es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de transmitir calor. La conductividad térmica para Mo, Cu, Al y Ti de 0 a 100°C se indica en la tabla 21.

*Tabla 21 Conductividad térmica para Mo, Cu, Al y Ti <sup>14</sup>*

<b>Material</b>	<b>Conductividad Térmica W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup></b>
<b>Mo</b>	138
<b>Cu</b>	401
<b>Al</b>	237
<b>Ti</b>	21,9

Como se observa la conductividad térmica más alta la posee el Cu, seguido por el Al, Mo y finalmente el Ti.

De acuerdo con la regla de las mezclas para las muestras de Mo-Cu con adición de Al y Ti, la conductividad térmica se muestra en la tabla 22.

<sup>14</sup> [www.godfellow.com](http://www.godfellow.com)

Tabla 22 Conductividad térmica según regla de las mezclas para muestras de Mo-Cu más Al y Ti

Muestra	Conductividad Térmica $W m^{-1} K^{-1}$
Mo-35%p Cu	230
Mo-35%p Cu + 1%p Al	230
Mo-35%p Cu + 1%p Ti	228
Mo-45%p Cu	256
Mo-45%p Cu + 1%p Al	256
Mo-45%p Cu + 1%p Ti	254

Los modelos para predecir la conductividad térmica suponen una densificación de un 100%, lo que implica una nula porosidad y cantidad de elementos contaminantes en las muestras. Se ha observado en investigaciones anteriores [33] en muestras de W-15%p Cu que a medida que se incrementa la temperatura de sinterización, disminuye el contenido de O presente, llegando a casi 0% a 1300°C. En esta misma investigación se concluyó la dependencia de la conductividad térmica con la porosidad, de manera experimental y teórica, la cual disminuye a medida que se incrementa la porosidad.

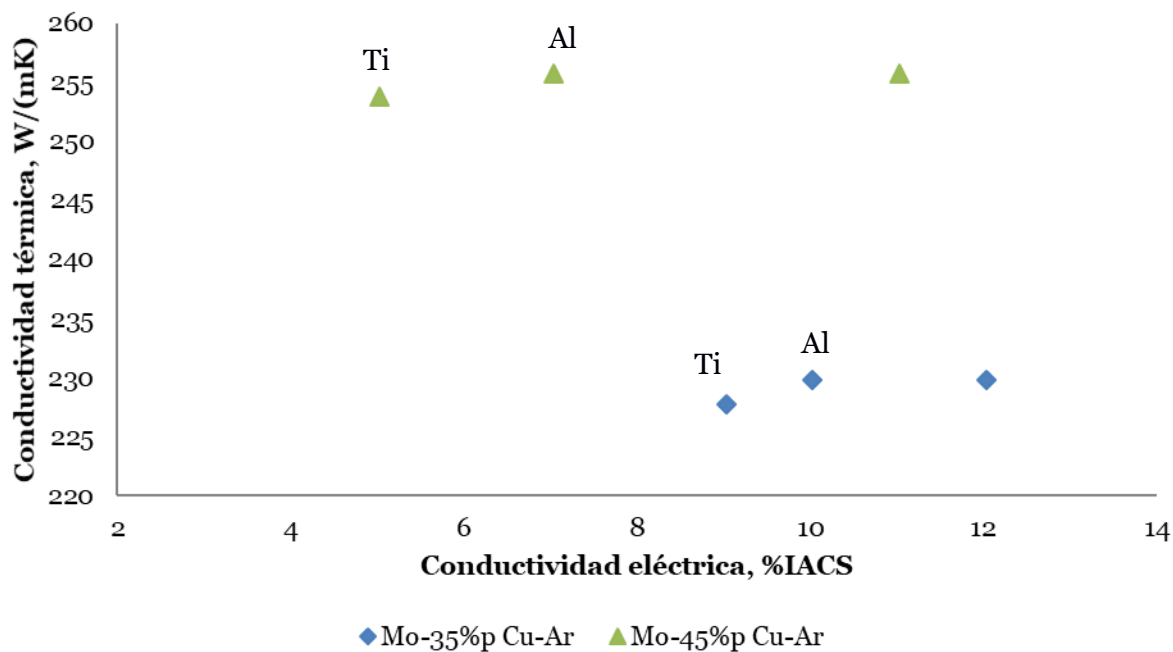
Los resultados obtenidos para la conductividad térmica de las probetas con Mo-45%p Cu, más Al y Ti se muestran en la tabla 23, junto a los valores predichos por la regla de las mezclas y la porosidad de las muestras.

Tabla 23 Valores de conductividad térmica por regla de las mezclas, experimental y porosidad de las muestras 45%p Cu más Al y Ti

Conductividad Térmica, $W m^{-1} K^{-1}$				
Muestra	Regla de mezclas	Experimental	Error en la medición	Porosidad, %
Mo-45%p Cu	256	226	23	9
Mo-45%p Cu - 1%p Al	256	256	13	18
Mo-45%p Cu - 1%p Ti	254	249	0.5	19

Considerando el valor del error, no se aprecia influencia de la adición de Al y Ti sobre la conductividad térmica de la aleación Mo-45%p Cu. Lo notable es que en este caso los valores experimentales son bien modelados por la regla de las mezclas, indicando que la conductividad térmica no es tan sensible a la cantidad y tipo de soluto, imperfecciones, límites de grano y poros, como sí lo es la conductividad eléctrica.

La correlación entre la conductividad térmica y la eléctrica en estas muestras de Mo-Cu no es única: depende del contenido de Cu en las muestras, ver Fig.55.



*Fig. 55 Relación entre la conductividad eléctrica y térmica para muestras 35%p Cu y 45%p Cu óptimas sinterizadas en Ar*

En el caso de Cu puro poroso [49], se observa un comportamiento similar; esto es, al aumentar la porosidad disminuyen las conductividades eléctrica y térmica. Esta última disminuye 1,9 W/ (m K) por cada 1% de porosidad, ver Fig.56 [49].

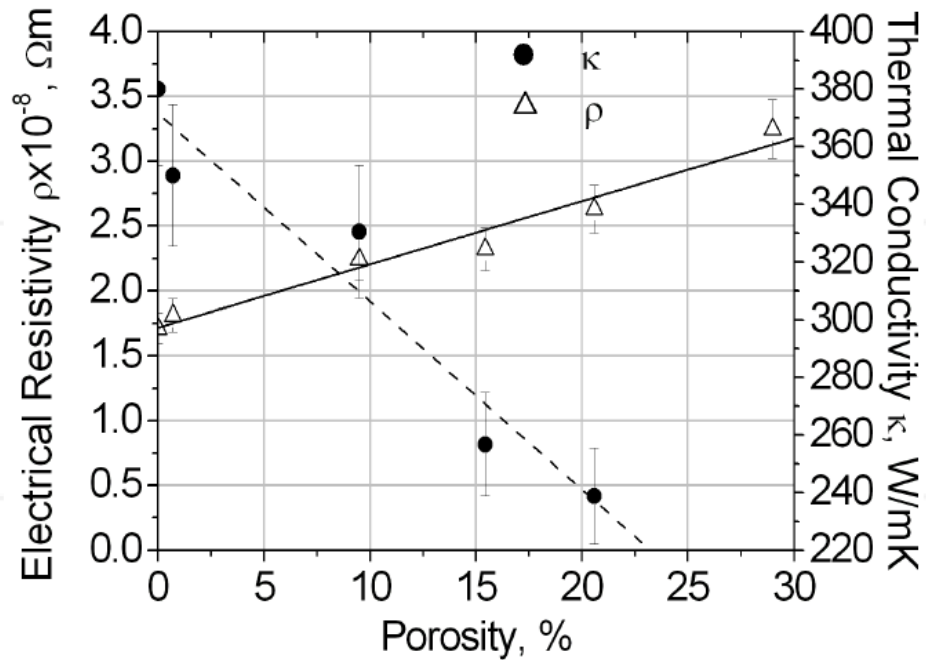


Fig. 56 Resistividad eléctrica (triángulos) y conductividad térmica (círculos negros) de muestras de Cu poroso

El efecto de la porosidad sobre la conductividad térmica y eléctrica de muestras de Mo-45%p Cu molidas 20h y sinterizadas en Ar, se muestra en la Fig.57; se observa que al aumentar la porosidad, ambas magnitudes disminuyen, aunque para una misma porosidad, en torno al 18%, como ya se mostró anteriormente para la conductividad eléctrica, se tienen 2 valores distintos de conductividad eléctrica y térmica; cabe hacer notar que en este último caso, el error experimental de las mediciones hace que ambos valores de conductividad térmica para un 18% de porosidad, sean similares estadísticamente.

En el caso de la presente tesis, para los 3 valores medidos de conductividad térmica, la porosidad solo la disminuye en 0,12 W/ (m K) por cada 1% de porosidad, ver Fig. 52, esto indica que influye muy poco o su efecto es contrarrestado por otras causas. El efecto de la porosidad en el Cu poroso mostrado en la Fig.57, es de 1,9 W/(mK) por cada 1% de porosidad.



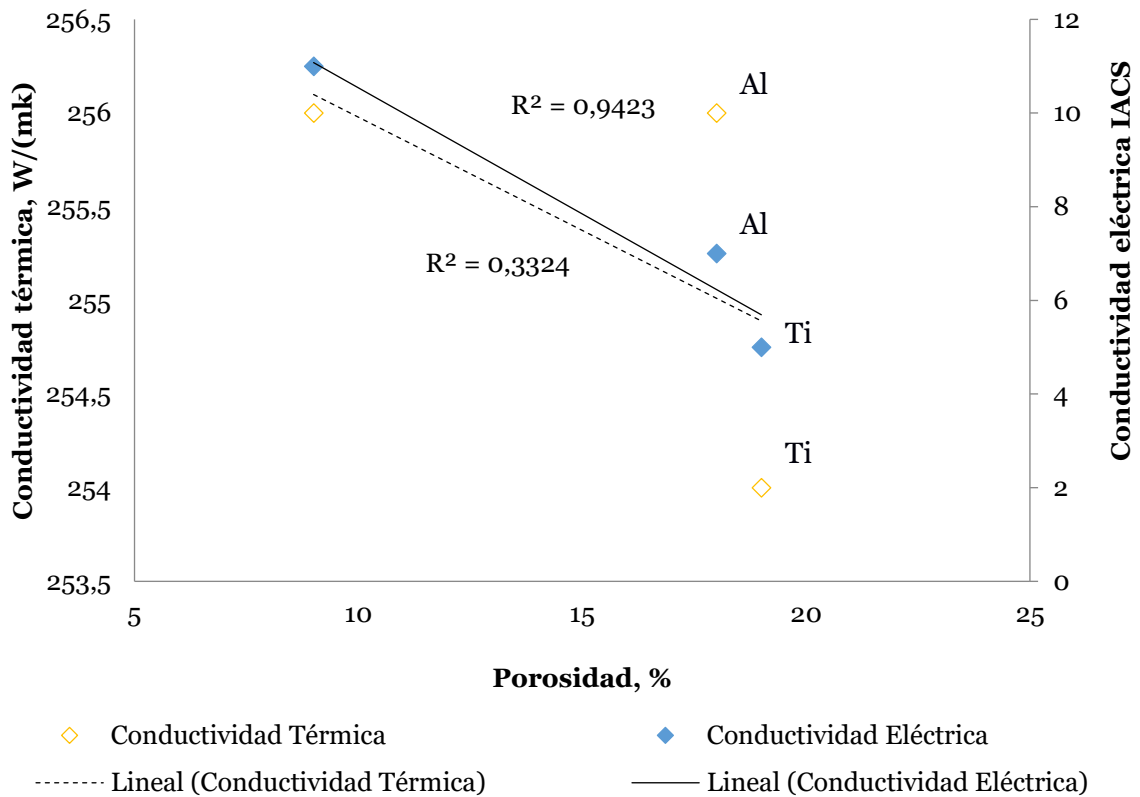


Fig. 57 Efecto de la porosidad sobre la conductividad térmica y eléctrica de muestras 45%p Cu

#### 4.3.7. Dureza, conductividad eléctrica y térmica en otras investigaciones

La dureza, conductividades eléctricas y térmicas medidas en este trabajo se encuentran dentro de los valores alcanzados en otras investigaciones y los obtenidos comercialmente para aplicaciones en el área electrónica y térmica, ver tabla 24. Una de las grandes diferencias respecto a otras investigaciones y aplicaciones, es la densidad tras sinterizar, ya que la mayoría obtiene densidades sobre el 95%. Esto producto de la porosidad presente en la muestra, entre otros factores discutidos en los apartados anteriores.

Además, la técnica de infiltración no genera soluciones sólidas de Cu en Mo o viceversa, pues es un proceso en equilibrio, ni tampoco defectos cristalinos. Por ello es explicable que la conductividad eléctrica sea mayor en la aleación Mo-35%Cu infiltrado, 45% IACS, que la de la presente tesis de igual composición, 12-13%IACS.

Tabla 24 Tabla comparativa de dureza, conductividad térmica y eléctrica para muestras 35%p y 45%p Cu más Al y Ti, con muestras obtenidas en otras investigaciones y comercialmente

Muestra	Densidad tras sinterizar %	Método Sinterización	Dureza HV	Conductividad Eléctrica IACS %	Conductividad Térmica W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Ref.
<b>Mo-35%p Cu</b>	84 / 83	SFL Ar/H <sub>2</sub> 1423K	148 / 255	12 / 13	-	Esta investigación
<b>Mo-35% Cu + 1% Al</b>	76 / 73	SFL Ar/ H <sub>2</sub> 1423K	477 / 344	10 / 12	-	Esta investigación
<b>Mo-35% Cu + 1%Ti</b>	74 / 80	SFL Ar / H <sub>2</sub> 1423K	300 / 339	9 / 9	-	Esta investigación
<b>Mo-45% Cu</b>	91 / 82	SFL Ar / H <sub>2</sub> 1423K	139 / 178	11 / 8	226	En esta investigación
<b>Mo-45% Cu + 1% Al</b>	82 / 69	SFL Ar / H <sub>2</sub> 1473K	414 / 548	7/ 9	256	En esta investigación
<b>Mo-45% Cu + 1% Ti</b>	81 / 75	SFL Ar / H <sub>2</sub> 1473K	282 / 328	5 / 6	249	En esta investigación
<b>Cu- 20% Mo</b>	89- 91	SFLH <sub>2</sub> 1273K	63-160	20,3 – 24,8	-	[41]
<b>Mo-25% Cu</b>	98	Infiltración	-	-	174	[50]
<b>Mo-35% Cu</b>	97	Infiltración	160	68	>200	[15]
<b>Mo-30-40-50% Cu</b>	98 – 97 – 95	Infiltración	-	-	185 – 230 - 250	[51]
<b>Mo-35% Cu</b>	97	Infiltración	140	45	>170	[52]
<b>Mo- 18% Cu + 1,5% Ni</b>	99,2	SFL 1250	284	22	139	[6]
<b>Mo – 30 - 40% Cu</b>	97 - 96	Infiltración	170 -	63	195 - 215	[10]

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

### 5.1. Conclusiones

Las conclusiones de esta investigación dan respuesta a las hipótesis y a los objetivos planteados.

Los parámetros de AM que tienen mayor incidencia sobre la composición de los polvos molidos son el tiempo de molienda y el ACP. El tiempo de molienda fue insuficiente para lograr una homogenización completa, pero sí se obtuvo una solución sólida parcial y un refinamiento microestructural que generó una fina dispersión de partículas nanométricas de Cu en Mo. La evaporación parcial del ACP afecta directamente en la disminución de la velocidad de refinamiento estructural del Mo, lo cual se manifiesta en tamaño de cristalita, microdeformación de la red y densidad de dislocaciones; por su parte el Cu, al contrario del Mo no se vio afectada por la evaporación parcial del ACP.

El parámetro de red de ambos tipos de polvos, inicialmente de Mo y Cu, aumenta tras la aleación mecánica; en el caso de los polvos de Cu, es razonable ya que el tamaño del átomo de Mo es mayor que el del Cu; sin embargo, el aumento del parámetro de red del Mo es difícil de explicar y podría ser atribuido a la presencia de defectos cristalinos y átomos de impurezas.

Dado que no se obtuvo la solución sólida completa entre Mo y Cu necesaria para la etapa de solución-precipitación durante la sinterización, probablemente esta etapa no tuvo lugar en forma extensa.

La conductividad térmica de las muestras de Mo-Cu fue la esperada por la regla de las mezclas, mostrando que ella es poco sensible a los defectos cristalinos y a la presencia de átomos provenientes de la contaminación y además alcanza valores mayores a los obtenidos comercialmente o en otras investigaciones. En contraposición, la conductividad eléctrica medida fue mucho menor (5-13% IACS) que la predicha por la regla de las mezclas (56-63% IACS). Esto podría explicarse por la presencia de átomos de impurezas de Fe, y de Ti en solución sólida; por la porosidad (9-15%); y por la presencia de vacancias, dislocaciones y límites de grano, que en el caso del Cu explican una disminución de 22% IACS.

La adición de Al y Ti a las muestras de la mayor densificación (20h de molienda) disminuye la densidad en verde y tras sinterizar e incrementa la porosidad. La presencia de oxígeno probablemente permitió la formación de  $Al_2O_3$  que impide el mojado del líquido sobre el Mo. Por otro lado, la dureza de las aleaciones Mo-Cu, 139-255 HV, aumentó hasta niveles de 282 – 548 HV con la adición de Al o Ti, siendo mayor el efecto de la adición de Al producto de la formación de  $Al_2O_3$  que endurece por dispersión, que la eventual contribución de compuestos intermetálicos basados en Ti o su efecto en solución sólida.

El efecto de la adición de Al y Ti sobre la conductividad térmica de las muestras Mo-Cu fue aumentarla, a pesar de que las muestras con Ti y Al presentaron una mayor porosidad que las de Mo-Cu.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] IMOA, Molybdenum metal and alloys, (2017). <http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-metal-alloys.php>.
- [2] R. Moroni, Sinterización de molibdeno con fase líquida de cobre a partir de polvos aleados mecánicamente, Universidad de Chile, 2011. <http://www.repositorio.uchile.cl/handle/2250/104122>.
- [3] J. Sam, S. Materia, M. V De, Molienda Mecánica De Polvos De Cobre - Molibdeno Y, *Simp. Mater.* (2003) 163–166.
- [4] R.M. German, Chapter Nine - Sintering With a Liquid Phase, 2014. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-401682-8.00009-4>.
- [5] X. liang Zhou, Y. hu Dong, X. zhen Hua, Rafi-ud-din, Z. guo Ye, Effect of Fe on the sintering and thermal properties of Mo-Cu composites, *Mater. Des.* 31 (2010) 1603–1606. doi:10.1016/j.matdes.2009.09.014.
- [6] S. Guo, Q. Kang, C. Cai, X. Qu, Mechanical properties and expansion coefficient of Mo-Cu composites with different Ni contents, *Rare Met.* 31 (2012) 368–371. doi:10.1007/s12598-012-0522-7.
- [7] A. Sun, Z. Wu, X. Dong, B. Duan, D. Wang, Effects of Ag addition on electrical and thermal properties of Mo–Cu composites, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 8–11. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.098.
- [8] D. Wang, X. Dong, P. Zhou, A. Sun, B. Duan, The sintering behavior of ultra-fine Mo-Cu composite powders and the sintering properties of the composite compacts, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 42 (2014) 240–245. doi:10.1016/j.jirmhm.2013.09.012.
- [9] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, New York, 2004. [www.dekker.com](http://www.dekker.com).
- [10] G. Jiang, L. Diao, K. Kuang, Properties of WCu, MoCu, and Cu/MoCu/Cu High-performance Heat Sink Materials and Manufacturing Technologies Abstract, in: *Adv. Therm. Manag. Mater.*, 2013: p. 164. doi:10.1007/978-1-4614-1963-1.
- [11] E.M. Ruiz Navas, C. Edil da Costa, F. Verlasco López, J.M. Torralba castelló, Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos, *Rev. Metal.* 36 (2000) 279–286. doi:10.3989/revmetalm.2000.v36.i4.578.
- [12] M.S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced*, 1st ed., Noyes Publications / William Andrew Publishing, Estados Unidos, 2001. doi:10.1016/B978-0-8155-1462-6.50012-3.
- [13] P.R. Soni, *Mechanical alloying Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing, England, 2001. [www.cisp-publishing.com](http://www.cisp-publishing.com).

- [14] C. Suryanarayana, Recent developments in mechanical alloying, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 203–211. [http://www-proxy.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_31808/suryanarayana.pdf](http://www-proxy.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_31808/suryanarayana.pdf).
- [15] H.C. Starck, MoCu 65/35 Composite Material, H.C. Starck. (2015) 1.
- [16] J. Guosheng, K. Kuang, D. Zhu, High Performance Microelectronics Packaging Heat Sink Materials, in: *RF Microw. Microelectron. Packag.*, 2010: pp. 233–265. doi:10.1007/978-1-4419-0984-8.
- [17] D. Oleszak, Mechanical Alloying - a Novel Method for Synthesis and Processing, 96 (1999) 101–112.
- [18] C. Aguilar, Análisis del tamaño de cristalita en aleaciones Cu-Mo procesadas por aleado mecánico, *Rev. La Fac. Ing.* 23 (2009) 1–8.
- [19] C. Kursun, M. Gogebakan, M.S. Khoshkhou, J. Eckert, Phase Identification and Size Evaluation of Mechanically Alloyed Cu-Mg-Ni Powders, in: M.S. Seehra (Ed.), *Nanostructured Mater. - Fabr. to Appl.*, InTech, Rijeka, 2017. doi:10.5772/67404.
- [20] H.-S. Kim, D.-S. Suhr, G.-H. Kim, D.-W. Kum, Analysis of X-ray diffraction patterns from mechanically alloyed Al-Ti powders, *Met. Mater.* 2 (1996) 15–21. doi:10.1007/BF03025942.
- [21] B. Huang, R.J. Perez, E.J. Lavernia, M.J. Luton, Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying, *Nanostructured Mater.* 7 (1996) 67–79. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0965-9773(95)00299-5.
- [22] C. Aguilar, S. Ordoñez, J. Marín, F. Castro, V. Martínez, Study and methods of analysis of mechanically alloyed Cu-Mo powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 464 (2007) 288–294. doi:10.1016/j.msea.2007.02.017.
- [23] C. Aguilar, S. Ordoñez, J. Marín, F. Castro, V. Martínez, Study and methods of analysis of mechanically alloyed Cu-Mo powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 464 (2007) 288–294. doi:10.1016/j.msea.2007.02.017.
- [24] V. de P. Martínez, C. Aguilar, J. Marín, S. Ordoñez, F. Castro, Mechanical alloying of Cu-Mo powder mixtures and thermodynamic study of solubility, *Mater. Lett.* 61 (2007) 929–933. doi:10.1016/j.matlet.2006.11.070.
- [25] S. Sabooni, T. Mousavi, F. Karimzadeh, Fabrication and Characterization of Nanostructured Cu-15Wt.% Mo Compound By Mechanical Alloying, *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* 05 (2012) 456–463. doi:10.1142/S2010194512002346.
- [26] A. Kumar, K. Jayasankar, M. Debata, A. Mandal, Mechanical alloying and properties of immiscible Cu-20 wt.% Mo alloy, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 1040–1047. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.129.
- [27] C. Aguilar, F. Castro, V. Martínez, D. Guzmán, F. de las Cuevas, L. Lozada, N. Vielma, Structural study of nanocrystalline solid solution of Cu-Mo obtained by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 548 (2012) 189–194. doi:10.1016/j.msea.2012.03.105.

- [28] E. Botcharova, J. Freudenberger, L. Schultz, Mechanical alloying of copper with niobium and molybdenum, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5287–5290. doi:10.1023/B:JMSE.0000039230.73188.5d.
- [29] P. Chen, Q. Shen, G. Luo, M. Li, L. Zhang, The mechanical properties of W-Cu composite by activated sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 36 (2013) 220–224. doi:10.1016/j.ijrmhm.2012.09.001.
- [30] J.L. Johnson, *Sintering of Advanced Materials*, 2010. doi:10.1533/9781845699949.3.356.
- [31] G. Petzow, W.A. Kaysser, *Sintering with Additives*, 34 (1987) 235–247.
- [32] C.M. Lewandowski, N. Co-investigator, C.M. Lewandowski, *Powder Metal Technologies and Applications*, ASM Int. Mater. Park. OH. 7 (2015) 2762. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [33] F. Jinglian, C. Yubo, L. Tao, T. Jiamin, Sintering Behavior of Nanocrystalline Mo-Cu Composite Powders, *Rare Met. Mater. Eng.* 38 (2009) 1693–1697. doi:10.1016/S1875-5372(10)60051-3.
- [34] D. Wang, B. Yin, A. Sun, X. Li, C. Qi, B. Duan, Fabrication of Mo–Cu composite powders by heterogeneous precipitation and the sintering properties of the composite compacts, *J. Alloys Compd.* 674 (2016) 347–352. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.027.
- [35] P. Song, J. Cheng, L. Wan, J. Zhao, Y. Wang, Y. Cai, Preparation and characterization of Mo-15 Cu superfine powders by a gelatification-reduction process, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 226–230. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.097.
- [36] F. Ismail, M.A. Selamat, N. Muhamad, A.B. Sulong, N.A. Majid, Physical, Mechanical and Electrical Properties of W-20 wt.% Cu Composite Produced by Liquid Phase Sintering Process, in: *Adv. Mater. Conf. (AMC 2012)*, Trans Tech Publications, 2014: pp. 21–26. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.879.21.
- [37] Y.-S. Johnson, John L.;Jin Park, Seon.; Kwon, Experimental and theoretical analysis of the factors affecting the thermal conductivity of W-Cu, in: *Plansee (Ed.), 17th Plansee Semin.*, 2009: p. 11.
- [38] F.A. Costa, F. Ambrozio Filho, A.G.P. Silva, U.U. Gomes, S.J.G. de Lima, W. Acchar, The Influence of the Milling Environment on the Structure of a W-Cu Composite, *Mater. Sci. Forum.* 660–661 (2010) 353–359. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.353.
- [39] L. Shaw, J. Villegas, H. Luo, M. Zawrah, D. Miracle, Effects of process-control agents on mechanical alloying of nanostructured aluminum alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 159–170. doi:10.1007/s11661-003-0217-7.
- [40] C. Aguilar, D. Guzman, P.A. Rojas, S. Ordoñez, R. Rios, Simple thermodynamic model of the extension of solid solution of Cu-Mo alloys processed by mechanical alloying, *Mater. Chem. Phys.* 128 (2011) 539–542.

doi:10.1016/j.matchemphys.2011.03.047.

- [41] A. Kumar, K. Jayasankar, M. Debata, A. Mandal, Mechanical alloying and properties of immiscible Cu-20 wt.% Mo alloy, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 1040–1047. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.129.
- [42] J.D. McGervey, W. Triftshäuser, Vacancy-formation energies in copper and silver from positron annihilation, *Phys. Lett. A.* 44 (1973) 53–54. doi:https://doi.org/10.1016/0375-9601(73)90957-2.
- [43] A.K. Srivastav, N. Chawake, B.S. Murty, Grain-size-dependent non-monotonic lattice parameter variation in nanocrystalline W: The role of non-equilibrium grain boundary structure, *Scr. Mater.* 98 (2015) 20–23. doi:https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.11.005.
- [44] P.A. Benavides, B. Soto, R.H. Palma, Liquid phase sintering of mechanically alloyed Mo-Cu powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 701 (2017). doi:10.1016/j.msea.2017.06.090.
- [45] R.M. German, Chapter 7: Thermodynamic and Kinetic Treatments, 2014. doi:10.1016/B978-0-12-401682-8.00007-0.
- [46] J. Gubicza, Chapter 9 - Effect of Lattice Imperfections on Electrical Resistivity of Nanomaterials, in: J. Gubicza (Ed.), *Defect Struct. Prop. Nanomater.* (Second Ext. Ed., Second and, Woodhead Publishing, 2017: pp. 247–269. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101917-7.00009-8.
- [47] V.S. Cecco, G. Van Drunen, F.L. Sharp, A.E. of Canada Limited, C.R.N. Laboratories, Eddy Current Manual: Test method, Chalk River Nuclear Laboratories, 1983. https://books.google.cl/books?id=uAkLAQAAMAAJ.
- [48] C. Nawrath Torres, Resistencia mecánica de aleaciones de Cu-Mo-C obtenidas por molienda reactiva y extrusión., Universidad de Chile, 2014. http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/131199.
- [49] Y. Gelbstein, Y. Haim, S. Kalabukhov, V. Kasiyan, S. Hartmann, S. Rothe, N. Frage, Correlation between Thermal and Electrical Properties of Spark Plasma Sintered (SPS) Porous Copper, in: A. Lakshmanan (Ed.), *Sinter. Tech. Mater.*, InTech, Rijeka, 2015. doi:10.5772/59010.
- [50] C. Solutions, *Electronic Packaging Materials*, (2004) 4–5.
- [51] R. Street, S. Diego, *Saneway tm Series of Advanced Heat Sink Materials*, (2000).
- [52] Luoyang Sifon Electronic, P. De, *Barra del molibdeno-Cobre*, (2012).



# ANEXO

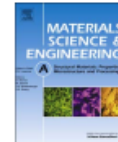
Materials Science & Engineering A 701 (2017) 237–244



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science & Engineering A

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/msea](http://www.elsevier.com/locate/msea)



## Liquid phase sintering of mechanically alloyed Mo-Cu powders



Paola A. Benavides<sup>a,\*</sup>, Benjamín Soto<sup>b</sup>, Rodrigo H. Palma<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Doctoral program in Engineering Sciences, mention Science of the Materials, University of Chile, Santiago, Chile, Universidad Tecnológica de Chile INACAP, Santiago, Chile

<sup>b</sup> Department of Mechanical Engineering, University of Chile, Santiago, Chile

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Mo-Cu alloy  
Mechanical alloying  
Liquid phase sintering  
Microstructure  
Hardness  
SEM

### ABSTRACT

In the Mo-Cu system, Mo has very low solubility in liquid Cu. To reach high densities after liquid phase sintering it is required the solution-precipitation step, which induces shape change. One technique that allows to form solids solutions out of equilibrium is the mechanical alloying. In the present work, the effect of the mechanical alloying of the elemental Mo and Cu (10, 20 and 30 vol%) powders and the sintering atmosphere (Ar vs Ar + 10 vol% H<sub>2</sub>) on the densification, microstructure and hardness of sintered samples in liquid phase at 1150 °C for 1 h, was studied. It is hypothesized that the sintering can be facilitated by the generation of a solid solution of Mo in Cu out of equilibrium which, allows the Mo to enter solution in the Cu liquid and re-precipitate on the solid Mo particles during the process.

The results show that mechanically alloyed Mo-Cu and sintered powders in the reducing atmosphere of Ar + 10 vol% H<sub>2</sub>, have the highest densities and densification of all studied alloys. This is explained by the formation of solid solution of Mo in Cu during the mechanical alloying, evidenced by the EDS analysis. It is suggested that these milled and sintered powders reach the highest hardness due to their microstructural refinement, high density of Mo dislocations and low porosity.

### 1. Introduction

Mo-Cu alloys have been investigated for many years because of their relatively low and constant coefficient of thermal expansion (of up to 1073 K) and their high thermal and electrical conductivity, which make them suitable for contact materials in cooling and electronic packages [1]. The significant difference between the melting points of both metals and their insolubility make traditional metallurgical processes inappropriate to obtain these alloys due to their high-energy consumption. The infiltration method by which a pre-sintered porous Mo skeleton infiltrates with Cu, high density obtained, but this method is a complex process due to Cu exudation and grain growth in the microstructure [2]. Liquid phase sintering (LPS) of mixed microcrystalline powders usually does not reach high density since the solution-precipitation (SR) step requires solid constituents (Mo) to enter in liquid phase (Cu) leading to the change of shape and thus increasing density will not occur. Due to the mutual insolubility of the solid and liquid state of Mo and Cu [3–5].

The Mechanical Alloying (MA) is a method developed over the past decades (since the 1970s), which allows an increase in the solubility of the insoluble elemental powders outside of the equilibrium [2,5,6]. In this method, the powders are subjected to repetitive impacts at high

speed, which cause plastic deformation and hardening and cold welding. At the same time, together with the hardening, the fracture of the powders occurs. All the processes are continuously repeated to achieve the desired results of mechanical alloying [6,7].

The use of the MA method to incorporate Mo in Cu has been studied by Martínez et. al. [7]. It showed an increase of Mo in solid solution in the Cu with the milling time of up to 100 h. The increase in the solubility of Mo in Cu was explained by a thermodynamic analysis. At 21 h, crystallite sizes of approximately 15–40 nm were obtained whereas higher molybdenum powders showed a lower decrease of grain size. After 21 h of grinding, recrystallization and agglomeration processes were observed.

In another work [8], the mechanical alloying of Cu-Mo under a controlled atmosphere of Ar was carried out. The evolution of grain size as a function of milling time was studied and it was determined that, for 50 h of milling time, a minimum crystallite size of 20 nm was reached for the compound powders of Cu-8 at% in Mo.

Xi and others [9] analyzed the AM of binary and ternary systems based on the Cu-Mo alloys. They found the possibility of dissolving Mo up to 10 wt% in copper by MA.

Jinglian and others [10] were able to obtain pre-alloyed Mo-18, 30, and 40 wt% Cu using the sol-spray-drying process in which Mo and Cu

\* Corresponding author.

E-mail address: [pbenavides@inacap.cl](mailto:pbenavides@inacap.cl) (P.A. Benavides).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.090>

Received 29 December 2016; Received in revised form 21 June 2017; Accepted 23 June 2017  
Available online 24 June 2017

0921-5093/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.