

## CAMBIOS MICROESTRUCTURALES Y GENERACIÓN DE DISPERSOIDES EN UNA MATRIZ DE COBRE OBTENIDOS POR MOLIEDA REACTIVA Y EXTRUSIÓN EN CALIENTE

Milton Manotas <sup>1,2</sup>, Rodrigo Palma <sup>3</sup>, Edgar Mosquera <sup>4</sup>

1: Estudiante Doctorado en Ingeniería, Mención Ciencia de los Materiales, FCFM, Universidad de Chile, Chile

2: M.Sc. Física, Departamento de Física, Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia.

3: Dr. Ingeniero, Departamento de Ingeniería Mecánica, FCFM, Universidad de Chile, Santiago, Chile

4: Ph.D. en Física Química, Departamento de Ciencia de los Materiales, FCFM, Universidad de Chile, Santiago, Chile

\*Contacto: mmanotas@ing.uchile.cl

### RESUMEN

Se estudiaron los efectos que producen la molienda de alta energía y la extrusión en caliente en la morfología y microestructura de una matriz metálica compuesta de cobre y tantalio. Mediante el análisis de difractogramas de rayos X se cuantificó la densidad de dislocaciones, la microdeformación y se evidenció el carácter anisotrópico y nanocristalino del compuesto. El análisis químico elemental permitió registrar la incorporación de carbono proveniente del líquido de molienda (hexano). El proceso de extrusión en caliente generó un material altamente compacto con microdureza superiores a la del cobre nanocristalino y con buen desempeño hasta los 923K. Además, durante el proceso de extrusión se generaron dispersoides de carburo de tantalio caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión.

**Palabras Clave:** *Molienda reactiva, Cu-Ta, Resistencia al ablandamiento*

### ABSTRACT

There were studied the effects of high energy milling and hot extrusion in the morphology and microstructure of a metal matrix composed of copper and tantalum. Dislocation density and microstrain were quantified by analyzing X-ray diffractograms, being also noted the anisotropic and nanocrystalline character of the compound. The elemental chemical analysis allowed recording the incorporation of carbon from milling liquid (hexane). The hot extrusion process generated a highly compact material with higher microhardness than nanocrystalline copper and with good performance up to 923K. Furthermore, during the extrusion process were generated tantalum carbide dispersoids, which were characterized by transmission electron microscopy.

**Keywords:** *Reactive milling, Cu-Ta, Softening resistance*

## 1 INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años la comunidad académica ha estado interesada en estudiar la deformación plástica lenta a esfuerzo constante y alta temperatura [1-4]. Fundamentalmente, las

investigaciones buscan modelar y mejorar el comportamiento en servicio de los materiales, particularmente la resistencia a la deformación en caliente; pues, al aumentar la temperatura de trabajo ésta propiedad mecánica disminuye. Sin lugar a dudas, el cobre ha sido objeto de estudio debido a que existen importantes aplicaciones en estas condiciones tales como: interruptores de alto rendimiento, intercambiadores de calor, motores eléctricos, cables y alambres magnéticos, y electrodos para soldadura de punto [5, 6], en las cuales se desea optimizar su baja expansión térmica, la excelente conductividad térmica y eléctrica con las propiedades mecánicas. Ahora bien, las propiedades eléctricas del cobre se ven reducidas a altas temperaturas y la causa de esta disminución está ligada, en algunos casos, a la forma como se realizó su endurecimiento y a la porosidad del material [7]; por ejemplo: los solutos utilizados en el endurecimiento por solución sólida se convierten en obstáculos para el flujo de la corriente [8]. También, puede ocurrir que al realizar dos aleaciones con igual proporción del mismo dispersoides, pero de diferente tamaño (micrométrico y nanométrico) se inducirán efectos diferentes sobre la estructura y propiedades del cobre reforzado [9]. El objetivo del presente trabajo es mostrar que es posible mejorar el comportamiento en caliente del cobre a partir de la generación de nanodispersoides en una matriz metálica compuesta de Cu-Ta por medio de molienda reactiva y extrusión en caliente. Se emplearon polvos de cobre de morfología dendrítica ( $<44 \mu\text{m}$ ) y de tantalio ( $<2 \mu\text{m}$ ) para formar un material compuesto de matriz de cobre con composición nominal proyectada de Cu-5 vol.%TaC. La molienda se realizó durante 10, 20 y 30 h en un molino Attritor a 500 rpm y una razón en pesos de bolas/polvos de 10:1. El líquido de molienda fue hexano el cual aportó el carbono para la molienda reactiva. El proceso de extrusión fue realizada a 750 C y se maquinaron piezas para realizar caracterización de microdureza vicker y microscopia electrónica de transmisión.

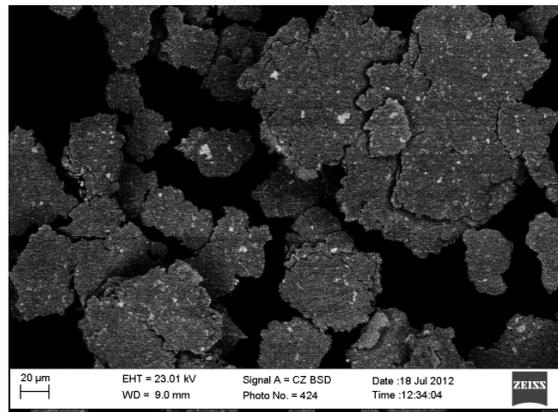
## **2 RESULTADOS**

La caracterización química elemental de carbono realizada a muestras molidas durante 10 h ,20 h y 30 h por espectroscopia de emisión óptica arrojó los siguientes porcentajes respectivamente: 0.202, 0.265, 0.331. Estos resultados confirman la incorporación del carbono proveniente del líquido de molienda (hexano). Sin embargo, no se obtiene la cantidad mínima (0.4) para formar un 5% vol TaC. Ahora bien, si todo el carbono incorporado reacciona con el tantalio lo máximo que se formaría sería 3.54% vol TaC.

Los estudios de MEB realizados a muestras en polvo evidenciaron los cambios microestructurales al aumentar el tiempo de molienda. Inicialmente, se evidenció el carácter dendrítico del Cu y la presencia de aglomerados de tantalio luego de la homogenización. Al transcurrir las primeras 10 horas de molienda los polvos adquieren una morfología de hojuelas y las partículas de Ta se notan en forma dispersa y desaglomerada. En la Fig. 1 se muestra una imagen de contraste Z. Sobre esta imagen realizó un análisis composicional mediante EDX cuyo espectro confirmó la presencia de Ta. Las observaciones de MEB permitieron confirmar la reducción del tamaño de partícula del Ta y su distribución homogénea en la matriz de Cu. Éstas imágenes también mostraron una gran deformación plástica y fracturas en las hojuelas lo que facilita la difusión del Ta en el Cu.

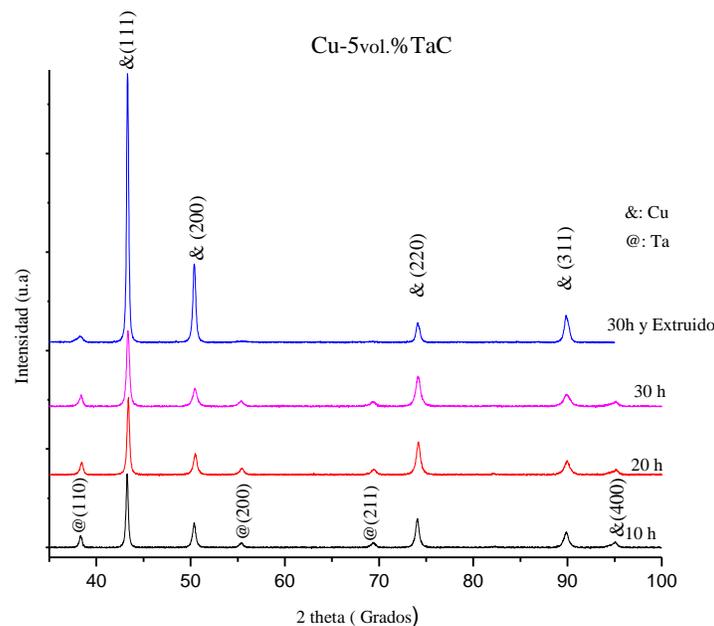
Del proceso de extrusión resultó un material denso. El porcentaje de desviación con respecto al valor teórico nominal ( $9207 \text{ kg/m}^3$ ) de la aleación es de 1.78 % y puede deberse a la formación de

un porcentaje inferior de TaC, a la formación del carburo en otro proporción, o la existencia de porosidad.



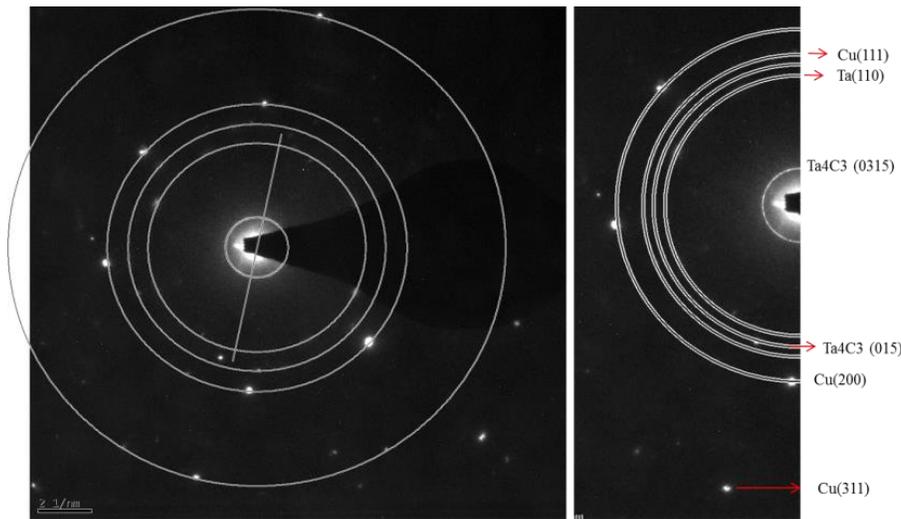
**Figura 1.** Imágenes de microscopia electrónica de barrido tomadas a polvos molidos 30h de nominal Cu-5 vol.% TaC

La figura 2 muestra los difractogramas de rayos x de la aleación a distintas horas de molienda comparadas con una muestra de polvo molido a 30 h y extruido. En ésta, se identifican de forma clara los planos de difracción del Cu y el Ta, siendo los más intensos respectivamente el Cu (111) y el Ta (110). También, se notan cambios apreciables en la forma e intensidad de los picos. En particular, se nota que los picos de difracción del Ta (200, 211) disminuyen su intensidad al aumentar el tiempo de molienda lo que está relacionado con el proceso de amorfización o texturización del Ta presente en la matriz. Sin embargo, en el material molido a 30 h y extruido en caliente no mostro los picos de difracción del Ta (200, 211) lo que puede indicar que el Ta está siendo empleado para formar el carburo de tántalo con el C incorporado en la matriz.



**Figura 2.** Difractogramas de rayos X de polvos molidos 10h, 20h, 30h de nominal Cu-5 vol.% TaC y del material extruido luego de 30h de molienda

Al aplicar el modelos de Willianson-Hall [10], el de Ungar-Borbely [11] ,y la ecuación Scherrer [12] obtuvimos para el primero una alta dispersión ( $R^2 < 0.9$ ) en el ajuste lineal y para el segundo un buen ajuste ( $R^2 > 0.9$ ), evidenciando así que el modelo de U-B describe adecuadamente las características microestructurales ya que tiene en cuenta el carácter nanocrystalino del material y la anisotropía elástica asociada a la microdeformación. Mediante imágenes de microscopia electrónica de transmisión se evidenció la formación de maclas, bordes de grano y dispersoides con un tamaño promedio de 17 nm. Por otro lado, la figura 3 muestra que es posible la formación carburo de tantalio durante el proceso de extrusión, pues en ella se evidencian los anillos correspondientes al cobre, tantalio y el carburo de tantalio.



**Figura 3.** Patrón de difracción de nominal Cu-5 vol.% TaC molido 30h y extruido en caliente

Finalmente, la resistencia al ablandamiento (medida para recocidos de una hora a 673 K ,923 K, 1023 K, y 1173 K) inicia con 210Hv (superior al cobre nanocrystalino) y cae abruptamente a 70 Hv partir de los 923K. Esto se debería a que la dispersión de tantalio y carburo de tantalio fue ineficaz en impedir la recrystalización debido a su baja fracción en volumen presente en la matriz de cobre.

### 3 CONCLUSIONES

Con el procedimiento de molienda reactiva es posible modificar la microestructura de los polvos iniciales, produciendo un refinamiento de cristales, gran deformación plástica y anisotropía; estos hechos se evidenciaron con la disminución del tamaño de cristalita y con el crecimiento de la densidad de dislocaciones y la microdeformación cuantificados por diversos modelos. Además, al aumentar el tiempo de molienda los polvos de cobre pasan de ser de forma dendrítica a hojuelas, en las cuales se encuentran distribuidas uniformemente las partículas de tantalio. Finalmente, se demuestra con el estudio de microscopia electrónica de transmisión que es posible la formación de carburo de tantalio durante el proceso de extrusión usando el carbono incorporado durante la molienda reactiva.

#### 4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A Dlouhý, A Orlová, and K. Kuchařová, "Evolution of microstructures during creep in TiAl-base intermetallics with a different Nb content" *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 240, p. 012091, 2010.
2. H. Sato and T. Miyano, "Phenomenological approach to precise creep life prediction by means of quantitative evaluation of strain rate acceleration in secondary creep" *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 240, p. 012089, 2010.
3. D. G. Morris and M. A. Mun, "High temperature creep behaviour of an FeAl intermetallic strengthened by nanoscale oxide particles" *International Journal of Plasticity*, vol. 24, pp. 1205-1223, 2008.
4. R. Palma, A. Sepulveda, E. Donoso, A. Zuñiga, R. Ordenes, S. Sanhueza, "Nanoestructura Y Creep De Aleaciones De Cu-Ti-C Y Cu-V-C Obtenidas En Molino Spex". X CONAMET/SAM, 2010.
5. Guía de Innovación Tecnológica en Aplicaciones de Cobre, International Copper Association, 2011.
6. D.W. Lee and B. K. Kim, "Nanostructured Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite produced by thermochemical process for electrode application," *Materials Letters*, vol. 58, no. 3-4, pp. 378-383, 2004.
7. T. Venugopal, K. Prasad Rao, and B. S. Murty, "Mechanical and electrical properties of Cu–Ta nanocomposites prepared by high-energy ball milling," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 13, pp. 4439-4445, 2007.
8. H. Gao, J. Wang, D. Shu, and B. Sun, "Effect of Ag on the microstructure and properties of Cu–Fe in situ composites," *Scripta Materialia*, vol. 53, no. 10, pp. 1105-1109, 2005.
9. V. Rajkovic, D. Bozic, and M. T. Jovanovic, "Effects of copper and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on characteristics of Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites," *Materials & Design*, vol. 31, no. 4, pp. 1962-1970, 2010.
10. G.K. Williamson, W.H. May. X-Ray Line Broadening From Filled Aluminium and Wolfram. *Acta Metallurgica*, Vol. 1, Jan., p.p.22, 1953.
11. A. Revesz, T. Ungar, A. Borbely, and J. Lendvai, "Dislocations and grain size in ball-milled iron powder, *Nanostruct.Mater.* 7, 779, 1996.
12. Cullity BD. *Element of X ray diffraction*. Pearson Education international. p.102. 1978.