

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE COBRE SUB-MICROMETRICO OBTENIDO POR MOLIENDA MECÁNICA Y CONSOLIDACION UNIAXIAL.

**R. Rodríguez-Baracaldo(1), J.A. Benito(2,3), J.M. Cabrera(2,3)**

(1) Departamento de Ingeniería Industrial, Campus la Nubia, Manizales, Universidad Nacional de Colombia.

(2) Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Barcelona.  
Universitat Politècnica de Catalunya.

(3) Centro Tecnológico, CTM, Manresa. España.

E-mail (autor de contacto): rrodriguezba@unal.edu.co

### RESUMEN

*Este trabajo presenta la obtención de muestras masivas de cobre con tamaño de grano ultrafino (inferior a 1  $\mu\text{m}$ ) y nanocristalino (inferior a 100 nm). La fabricación del cobre se realiza inicialmente por el método de molienda/aleado mecánico obteniendo un polvo de estructura nanocristalina que posteriormente es consolidado por medio de un proceso de compactación en tibia a alta presión. Las probetas consolidadas son sometidas a caracterización microestructural analizando la evolución del tamaño de grano durante todas las etapas del proceso de fabricación. La caracterización mecánica indica un incremento en la microdureza y en la resistencia a compresión al reducir el tamaño de grano probablemente debido a la restricción en la generación y movimiento de las dislocaciones impuestas por la estructura nanométrica.*

### Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** severa deformación plástica, grano nanocristalino y ultrafino, molienda mecánica

### 1. INTRODUCCIÓN

Metales con tamaño de grano por encima de 100 nm pero aun en el rango nanométrico se les denomina metal con grano Ultrafino (UFG del acrónimo en Ingles Ultra-fine grain). Además, si su tamaño promedio de grano por debajo de los 100 nm se denominan metales con grano nanocristalino (NC). Estos metales tienen un atractivo interés tecnológico debido a sus inusuales propiedades que son normalmente explicadas con el refinamiento de grano [1,2]. El estudio de las propiedades mecánicas de estos materiales junto con el desarrollo de potenciales aplicaciones requiere de la preparación de suficiente cantidad de material. Aunque, existen diferentes técnicas para la obtención de material, hasta ahora, los mejores resultados han sido obtenidos por el método mecánico de la Severa Deformación Plástica SPD, (Severe Plastic Deformation) [3,4].

El método SPD consiste fundamentalmente en imponer una enorme deformación sobre el material metálico sin afectar su dimensión final. Dentro de este método se incluye procesos como la presión por canal angular constante (ECAP), torsión a alta presión (HPT), Severa laminación en frío, resumidos por trabajos de referencia como Valiev et al. 2006 [3]. Y la molienda/aleado Mecánico (MM), ampliamente usada en investigaciones de laboratorio para sintetizar materiales NC y UFG debido a su simplicidad, bajo costo y aplicabilidad [1,4]. La molienda mecánica es cuestionada

respecto a la fabricación de materiales en volumen, debido a la dificultad de obtener una buena pureza y una alta densidad. De tal manera que si la contaminación y la densificación se controlaran adecuadamente, esta técnica podría ofrecer nuevas perspectivas para la obtención de estructuras NC y UFG. Varios trabajos han sido desarrollados buscando la optimización del considerable número de variables [1,4,5]. Un trabajo interesante de mejoramiento en la densificación fue realizado por Cheng et al. (2005) al compactar polvo NC “in situ” a muy alta presión [6]. Otra ventaja importante de la consolidación posterior tiene relación a que el tamaño de grano y la naturaleza del límite de grano pueden ser modificadas durante el proceso de unión de partículas, de tal manera, se consigue un control adicional sobre las propiedades del consolidado. Además, este proceso permite la preparación de piezas de diferente tamaño con formas inaccesibles para técnicas convencionales de forja y maquinado [7-9].

En este trabajo se establece las variables para obtener un polvo de cobre con estructura de grano nanométrico, homogéneo y con un nivel de impurezas controlado. Igualmente se establece los parámetros de presión, temperatura y tiempo para tener muestras masivas en un amplio rango de tamaños de grano. Mediante caracterización microestructural y mecánica se establece el comportamiento del material ante cargas compresivas y de microindentación.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El polvo de cobre inicial (morfología esférica y de tamaño de partícula menor que 63  $\mu\text{m}$ ) fue sometido a un proceso de severa deformación plástica en molino planetario de bolas. Alrededor de 6 gramos de polvo de cobre fueron cargados dentro del contenedor con una relación en peso de bolas-polvo de 27: 1, luego se adiciono una pequeña cantidad de Etil-Bis-Estereamida (EBS) para evitar la adherencia del polvo a las paredes del contenedor. Los diferentes ensayos variando el tiempo de molienda y la cantidad de EBS se realizaron buscando conseguir una estructura nanométrica homogénea y la mayor productividad. La consolidación del polvo de cobre NC corresponde a una compactación inicial a 1300 MPa a temperatura ambiente y el posterior calentamiento entre 250 y 500 °C durante 30 minutos. Cuando la temperatura de consolidación es alcanzada, se mantiene la misma presión de 1300 MPa durante 60 segundos. Mayores detalles del proceso de consolidación referirse a [10].

El tamaño de grano y la identificación de precipitados fueron realizados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX). La dureza del polvo y de las piezas consolidadas se determinó a partir de microindentaciones Vickers con una carga de 0,1 N y 1,96 N respectivamente. La densidad de las muestras se determino usando el principio de Arquímedes en dos medios diferentes aire y agua, no encontrando diferencias entre los medios usados. El valor de la densidad relativa es calculado tomando la densidad teórica para el cobre 8.96 g/cm<sup>3</sup>. Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina de ensayos a una velocidad de deformación de 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Evolución del polvo:

La figura 1 muestra la variación de la dureza en función de la cantidad de EBS y el tiempo de molienda. La molienda con una cantidad de EBS mayor al 0.3 % en peso no muestra indicios de endurecimiento durante las primeras 40 horas. Esta situación producto del efecto amortiguador de este agente controlador, llevo a reducir la cantidad utilizada. Por otra parte, en los ensayos sin EBS se presentó el fenómeno de soldadura en frio entre partículas de polvo, mostrando grandes aglomeraciones entre partículas. Como se ilustra en la figura 1, los ensayos a 0.15 % en peso de EBS, permitieron un incremento importante de dureza en un razonable tiempo de molienda.

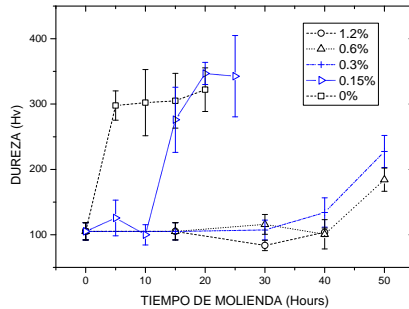


Figura 1. Evolución de la dureza durante la molienda mecánica.

La estabilización de la dureza con tiempos de molienda mayores a 20 horas puede ser una indicación de la saturación del tamaño de grano. Es muy probable que tiempos de molienda mayores solo promuevan la aglomeración de las partículas y el incremento en los niveles de contaminación. Los cambios en la composición química del polvo después de la molienda listados en la tabla 1 evidencian el incremento en los niveles de carbono, esta contaminación proviene del empleo del agente controlador EBS. Adicionalmente, la contaminación con Cromo y Hierro proviene del desgaste de los contenedores de acero inoxidable usados en el proceso de molienda. Aunque los procesos de molienda y compactación fueron desarrollados bajo una atmosfera inerte, los niveles de oxígeno de los consolidados también se incrementaron.

Tabla 1. Condiciones del polvo antes y después de la molienda.

Condición polvo	HV <sub>0.2</sub> (GPa)	Tamaño grano Prom.	Composición Química
Inicial	1.42 ± 0.1	8 μm	0.003 Fe < 0.30 O
Molido	3.40 ± 0.1	49 nm	0.24 Fe 0.45 O 0.0281Cr

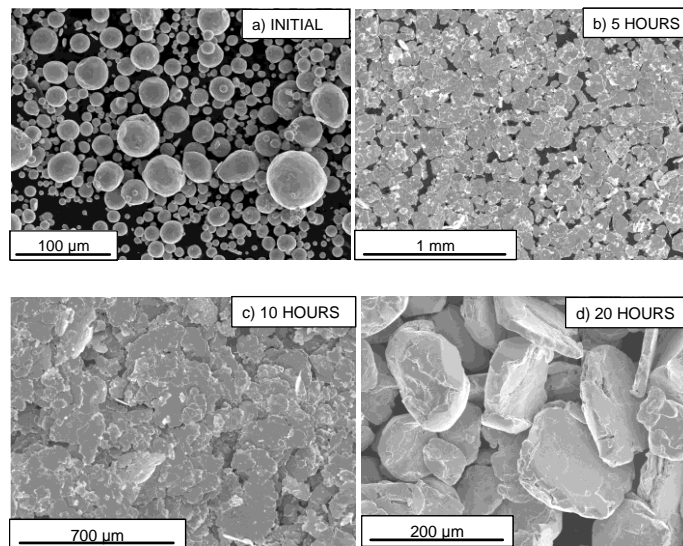


Figura 2. Evolución morfológica durante la molienda mecánica.

La figura 2 ilustra fotografías MEB (Microscopia electrónica de barrido) correspondientes a la evolución morfológica del polvo durante la molienda. Desde la morfología esférica inicial de la figura 2a, el proceso predominante durante las primeras etapas de molienda es la compresión debido al impacto del medio de molienda como se puede ver en las laminas formadas de la figura 2b. Aproximadamente hasta las 10 horas del tiempo de molienda, las partículas individuales se deforman hasta generar fisuras, que se propaga y finalmente fracturan la partícula, figura 2c. Desde este momento, las partículas de polvo se sueldan unas a otras, el cual, es un comportamiento típico en materiales dúctiles como el cobre. La no existencia de un balance entre la soldadura en frío y la fractura de partículas, genera un tamaño de partícula mucho mayor que el inicial producto de la aglomeración de partículas ocurridas por la soldadura en frío, figura 2d.

### 3.2 Microestructura de consolidados

La identificación del tamaño de grano promedio se determinó combinando imágenes en campo oscuro y campo claro MET en probetas obtenidas con las diferentes condiciones de compactación. Los resultados resumidos en la tabla 2 muestran granos de forma equiaxial con un leve aumento de tamaño a medida que la temperatura de compactación se incrementa. Muestras obtenidas con 250 °C tienen un tamaño de grano promedio de 62 nm, este valor se incrementa a 76, 80 y 113 nm empleando temperaturas de compactación de 300, 400 y 500 °C, respectivamente. Adicionalmente, se observó un mayor incremento en el tamaño de grano como resultado del tratamiento térmico en muestras consolidadas inicialmente a 250 °C.

Tabla 2. Evolución del tamaño de grano con la temperatura de consolidación.

Temperatura consolidación	250	300	350	400	500
Tamaño Grano (nm)	62±26	76±31	77±17	80±21	113±38

### 3.3 Propiedades mecánicas

En la tabla 3 se presentan los valores correspondientes a la densidad relativa, microdureza, esfuerzo de fluencia, esfuerzo máximo y deformación plástica a partir de ensayos de compresión en muestras obtenidas a diferentes temperaturas de compactación y algunas de ellas con tratamiento térmico posterior.

Tabla 3. Propiedades mecánicas para muestras de cobre obtenidas a diferentes condiciones de consolidación. CT: Compactación en tibio. TT: Tratamiento térmico.

Procedimiento de Consolidación	Densidad Relativa (%)	HV <sub>0.2</sub> (GPa)	Esfuerzo Fluencia (MPa)	Esfuerzo Maximo (MPa)	Deformación plastica (%) en $\sigma_{max}$
CT 250 °C	95.55	2.57 ± 0.20	650	754	0,12
CT 250 °C + TT 350°C	96.18	2.55 ± 0.13	625	818	0,29
CT 300 °C	95.37	2,78 ± 0,09	574	709	0,11
CT 300 °C + TT 350°C	96.37	2.07 ± 0.20	480	697	0,18
CT 350 °C	95.69	2,21 ± 0,11	585	763	0,13
CT 400 °C	96.06	2,21 ± 0,11	595	733	0,14
CT 500 °C	96,12	2,04 ± 0,06	516	658	0,17

Los valores de microdureza de la tabla 3 presentan un decrecimiento a medida que se incrementa la temperatura del proceso de consolidación. La microdureza del polvo molido de 3.40 GPa se reduce a 2.78, 2.21 y 2.04 GPa al emplear temperaturas de consolidación de 300, 400 y 500 °C respectivamente, de igual manera los valores muestran una gran uniformidad a través de la muestra. El incremento de dureza en el polvo nanocristalino puede ser relacionado con la restricción en generación y movimiento de dislocaciones impuesto por la estructura nanométrica. La presencia de un limitado número de dislocaciones en el interior sugiere pensar que el endurecimiento sucede en los límites de grano, haciéndose importante debido al gran volumen de ellos. Los valores de microdureza presentados en esta investigación están razonablemente de acuerdo con el valor de 2.61 GPa para cobre con tamaño de grano de 20 nm, obtenido por Youngdahl et al. (1997) [5]. Adicionalmente, Cheng et al. (2005) publico valores similares de microdureza en cobre nanocristalino obtenido por molienda mecánica en condiciones criogénicas [6]. Finalmente, Alexandrov et al. (1998) presento una dureza de 1.85 GPa para muestras masivas de cobre consolidadas a partir de un polvo inicial de 150 nm por la técnica de deformación plástica por torsión bajo una presión de 1.5 GPa [9].

Los valores del esfuerzo de fluencia, la resistencia máxima y la deformación plástica en el punto de máxima resistencia son resumidos en la tabla 3. En términos generales, el comportamiento plástico descrito previamente también fue observado experimentalmente por diferentes autores [11-15]. Suryanarayan et al. (1999) publicó resistencia a la compresión de 500 MPa. Khan et al. (2000) publico valores de resistencia a la compresión de 540 MPa con aceptable deformación plástica en consolidados obtenidos con polvo molido durante 40 horas, lastimosamente los autores no determinan o por lo menos no hacen referencia al tamaño de grano obtenido en el proceso de molienda empleado.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró combinar con éxito el proceso de consolidación a varias temperaturas y el posterior tratamiento térmico permitiendo obtener muestras masivas de cobre con tamaños de grano en el rango nanométrico y ultrafino. El tamaño de grano promedio muestra un incremento cuando la temperatura de consolidación se incrementa. Adicionalmente, el tratamiento térmico usado en esta investigación incrementa considerablemente el tamaño de grano. El incremento en propiedades mecánicas como la microdureza y la resistencia a compresión puede ser explicado debido a la restricción en la generación y movimiento de las dislocaciones impuestas por la estructura nanométrica.

#### REFERENCIAS

1. Koch, C. C.. Top - Down Synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods., Review Advanced Materials., Vol 5, 2003, pp 91-99.
2. Rodríguez-Baracaldo, R., Benito, J.A., Cabrera J.M., Prado, J.M., Procesos de severa deformación plástica para obtener metales de grano nanométricos y ultrafinos. Revista Ingeniería e Investigación, Vol 27 No 1, 2007, pp 101-105.
3. Valiev, R.Z., Estrin, Y., Horita, Z., Langdon, T., Zehetbauer, M.J., Zhu, Y., Producing Bulk Ultrafine Grained materials by severe plastic deformation., JOM 58, 4, 2006, pp 33-39.
4. Zhang, D.L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. Progress in Materials Science. Vol. 49, 2004, pp 537-560.
5. Youngdhal, C.J., Sanders, P.G., Eastman, J.A., Weertman, J., Compressive yield strengths of nanocrystalline Cu and Pb, Scripta Metaterialia. Vol 37, No 6, 1997, pp 809-813.

6. Cheng, S., Ma, E., Wang, Y.M., Kecskes, L.J., Youssef, K.M., Koch, C.C., Trociewitz, U.P., Han, K., Tensile properties of in situ consolidated nanocrystalline Cu., *Acta Materialia.*, Vol 53, No 5, Marzo 2005, pp 1521-1533.
7. Langlois, C., Hytch, M.J., Langlois, P., Champion, Y., Synthesis and Microstructure of Bulk Nanocrystalline Copper., *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 36, No 12, Dic., 2005, pp 3451-3460.
8. Champion, Y., Guérin-Mailly, S., Bonnentien, J. L., Langlois, P., Fabrication of bulk nanostructured materials from metallic nanopowders: structure and mechanical behaviour. *Scripta Mater.* Vol 44, No 8/9, 2001, pp 1609-1613.
9. Alexandrov, I. V., Zhu, Y. T., Lowe, T. C., Islamgaliev, R. K., Valiev, R. Z. Consolidation of nanometer sized powders using severe plastic torsional straining., *NanoStructured Materials.*, Vol 10, 1998, pp 45-54.
10. Rodríguez-Baracaldo, R., Benito, J.A., Cabrera J.M., Prado, J.M., "Consolidation of Nanocrystalline Iron and Coppers by Warm Static Pressing"., *Proceedings of the European Powder Metallurgy Congress*. Edited by EPMA, Vol 2, 2006, pp 131-136.
11. Jiang, H., Zhu, Y.T., Butt, D.P., Alexandrov, I.V., Lowe T.C., Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu, *Materials Science and Engineering A.*, Vol. 290, No 1-2., Oct 2000, pp 128-138.
12. Suryanarayanan, R., Frey, C.A., Sastry, S.M., Waller, B.E., Buhro, W.E., Plastic deformation of nanocrystalline Cu and Cu-0.2 wt.% B. *Materials Science and Engineering A.*, Vol 264, No 1-2, 1999, pp 210-214.
13. Khan, A. S., Zhang, H., Takacs, L., Mechanical response and modeling of fully compacted nanocrystalline iron and copper., *International Journal of Plasticity.*, Vol 16, 2000, pp 1459-1476.
14. Shekhar, S., Cai, J., Wang, J., Shankar M.R., Multimodal ultrafine grain size distributions from severe plastic deformation at high strain rates., *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, No 1-2, 2009, pp 187-191.
15. Zhang, Z-H., Wang F-C., Wang, L., Li S-K., Ultrafine-grained copper prepared by spark plasma sintering process., *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 476, No 1-2, Marzo 2008, pp 201-205.
16. Li, J.L., Kapoor, R., Wang, J.T., Blum W., Structural stability of ultrafine-grained copper., *Scripta Materialia*, Vol. 58, No 1., 2008, pp 53-56.
17. Valiev, R. Z., Kozlov, E. V., Ivanov, Y. F., Lian, J., Nazarov, A. A., Baudelet, B., Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper., *Acta Metallurgica et Materialia.*, Vol. 42, No 7, Jul. 1994, pp 2467-2475.