

NANOESTRUCTURA Y CREEP DE ALEACIONES DE Cu-Ti-C Y Cu-V-C OBTENIDAS EN MOLINO SPEX

R. Palma⁽¹⁾, A. Sepúlveda⁽¹⁾, E. Donoso⁽²⁾, A. Zúñiga⁽¹⁾, R. Ordenes⁽¹⁾ y S. Sanhueza⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de Chile, Chile.

⁽²⁾ Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad de Chile, Chile.

e.mail: rhpalma@ing.uchile.cl

RESUMEN

En situaciones en que se requieren materiales con buena conductividad térmica y eléctrica, y cuyas propiedades mecánicas no disminuyan excesivamente con el aumento de la temperatura, el candidato natural es cobre reforzado con nanopartículas cerámicas insolubles en la matriz. Estas partículas aumentan la resistencia mecánica de la matriz sin disminuir sustancialmente su conductividad térmica y eléctrica.

En el presente trabajo se evaluó la respuesta en creep de las aleaciones Cu-V-C y Cu-Ti-C. Las aleaciones se obtuvieron por molienda reactiva de polvos elementales de Cu y Ti o Cu y V, en un molino Spex y se consolidaron mediante extrusión en caliente a 750°C.

Durante la molienda ocurrió una incorporación parcial de los elementos metálicos, lo que limitó la cantidad esperada de carburos, 5%v. El análisis de los perfiles de DRX permitió observar la formación de posibles óxidos durante la molienda de la aleación Cu-Ti-C. Los polvos molidos presentan tamaños de cristallita entre 35 y 67 nm, con densidades de dislocaciones del orden de $1,0E+18 \text{ m}^{-2}$ para ambas aleaciones, e incluso para distintos medios de molienda.

Las observaciones por MET de la aleación Cu-Ti-C extruidas revelaron tamaños de granos nanométricos, entre 90-130 nm, con presencia de partículas de naturaleza variada, también de tamaños nanométricos. Se detectó la presencia de TiC mediante difracción de electrones. De los ensayos de creep, se concluye que la aleación Cu-Ti-C exhibió mayor resistencia al creep que la aleación Cu-V-C, probablemente debida a una mayor cantidad de carburos formados. Los valores de exponente aparente del esfuerzo n_{ap} están en el rango correspondiente a creep controlado por ascenso de dislocaciones clásico. Al parecer existe una baja interacción dislocación-partícula, reflejado en los bajos exponentes de esfuerzo aparente y de energías de activación y en valores del coeficiente de interacción dislocación-partícula k cercano a la unidad. Los modelos de creep de interacción dislocación-partícula dentro y en los límites de grano resultaron inaplicables a los datos de creep del presente estudio.

Tópico: 2, Materiales Metálicos

Palabras claves: Creep, cobre, molienda reactiva, dispersión, nanocerámicas.

1. INTRODUCCIÓN.

Hay varias aplicaciones que exigen materiales con buena conductividad térmica y eléctrica y cuyas propiedades mecánicas sean estables a altas temperaturas. Entre estas aplicaciones se pueden nombrar: interruptores de alto rendimiento, intercambiadores de calor, motores eléctricos, cables y alambres magnéticos, y electrodos para soldadura de punto¹.

Uno de los materiales que cumple con los requisitos anteriores es el cobre; sin embargo a altas temperaturas sus propiedades mecánicas disminuyen pues su resistencia se ve afectada por efectos de la temperatura, ya sea por la disolución y/o coalescencia de precipitados en la matriz, si es que es endurecido por este método. Por otro lado, si se ocupa endurecimiento por solución sólida, se corre el riesgo perder parte de sus propiedades eléctricas y térmicas debido al efecto negativo de los solutos en la red del cobre².

Un método efectivo de reforzamiento es la inclusión de partículas cerámicas, específicamente óxidos y carburos nanométricos, en una matriz de cobre que aumentan la resistencia mecánica de ésta sin disminuir sustancialmente la conductividad térmica y eléctrica.

El endurecimiento por dispersión está controlado por dos mecanismos: la interacción entre la dislocación y la partícula dentro del grano y en el borde del grano. El primer mecanismo involucra el ascenso y despegue de la dislocación con la interfase, donde la interfase incoherente es más efectiva para detener las dislocaciones. El segundo mecanismo se relaciona con el deslizamiento de dislocaciones en bordes de grano, en cuyo caso una interfase coherente del dispersoide es más efectiva³.

El proceso más apropiado para introducir partículas cerámicas en el cobre, es la molienda reactiva. La molienda reactiva consiste en introducir una mezcla de polvos elementales en un molino de alta energía junto con un líquido de molienda para producir la precipitación in situ de partículas cerámicas. Con la molienda reactiva se obtiene un polvo homogéneo, pero además se logra reducir el tamaño de grano al nivel nanocrystalino lo que aumenta la resistencia mecánica⁴.

En el presente trabajo se estudia la relación entre la nanoestructura de las aleaciones Cu-V-C y Cu-Ti-C (5%v nominal de carburos) y sus mecanismos de creep, obtenidas en molino *Spex* y consolidadas por extrusión en caliente a 750°C.

Creep en materiales endurecidos por dispersión

Interacción dislocación-partícula. Si bien es conocido que partículas duras, no cortables y dispersas, tienen un efecto de reforzar el material a temperatura ambiente, la extensión del concepto de Orowan a altas temperaturas no ha sido exitosa, pues la dislocación puede superar la partícula mediante el ascenso de éstas. Esto involucra un proceso de difusión para que pueda ascender y salvar el obstáculo, por lo que necesita de temperaturas elevadas para comenzar a operar.

Sin embargo otros autores⁵ proponen una interacción atractiva entre dislocación y partículas incoherentes. Puesto que a altas temperaturas la interfase incoherente puede relajar parte del campo de esfuerzos de la dislocación mediante difusión y deslizamiento, esto ancla la dislocación al borde de la partícula. En la Figura 1 se observa el efecto de anclamiento de los dispersoides sobre el deslizamiento de la dislocación.



Figura 1: Micrografías electrónicas mostrando dislocaciones adheridas en los lados de salida de partículas incoherentes⁶. La dislocación se mueve desde derecha a izquierda.

Si sólo ocurre el proceso de Orowan, el esfuerzo para mover dislocaciones es afectado levemente por la temperatura. La primera teoría al respecto asumía que el ascenso local de dislocaciones

ocurría en precipitados de forma cúbica, mientras que la línea de dislocación se mantenía en el plano de deslizamiento. Un efecto importante que fue encontrado por V. Nardone et al.⁷ es la interacción atractiva entre una partícula y una dislocación. Mediante microscopía electrónica se pudo observar que las dislocaciones se mantenían adheridas a las partículas incoherentes, y que la dislocación necesitaba de un esfuerzo umbral para separarse del dispersoide.

El problema se analizó mediante el planteamiento de un factor k^7 , definido como la razón entre la energía lineal de un segmento de dislocación en la interfase (T_p) y su energía lineal en la matriz (T_L) quedando la Ecuación 1

$$T_p = k T_L \quad \text{Ec.1}$$

Donde $k = 1$ representa el caso en que la partícula no atrae ni repele a la dislocación (interfase coherente), mientras que $k = 0$ se aproxima al caso en que la partícula ha sido desprendida de la matriz y se comporta como cavidad, o una interfase incoherente.

2. METODO EXPERIMENTAL

Los polvos de cobre, electrolíticos, fueron adquiridos a Ecka Granules, Alemania. Los polvos de vanadio y titanio fueron adquiridos a Alfa Aesar, Estados Unidos. Todos los polvos tienen una granulometría 99 % por debajo de la malla 325, equivalente a un tamaño de 44 μm , con una pureza superior al 99.5 %. El aleado mecánico fue realizado en un molino modelo Spex 8000D a una velocidad de giro de 1200 r.p.m. Se empleó un jarro de cobre con bolas de acero al carbono de 1/2" de diámetro, con una razón en peso bolas/polvo de 10/1. El tiempo de molienda fue de 10 h y se usó tolueno como agente controlador del proceso y de aporte de carbono.

Posteriormente los polvos molidos fueron encapsulados al vacío y consolidados mediante extrusión a 1023 K a una razón de extrusión de 10:1. Tanto los polvos aleados como el material extruido fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), usando un microcalorímetro DSC Q10 TA Instruments, un difractómetro Siemens D5000 de geometría Gragg-Vrentano y un microscopio FEI Tecnai ST F20, respectivamente.

Tras la extrusión, muestras de 10 mm de alto por 6 mm de diámetro se ensayaron en creep en compresión a 500, 700 y 850°C, a esfuerzos menores que el límite de fluencia. La máquina utilizada fue una Instron TTDM modificada, del Laboratorio de Pulvimetalurgia del Departamento de Ingeniería Civil Mecánica.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de polvos

Los resultados del análisis químico de los elementos presentes en los polvos molidos 10h de las aleaciones Cu-Ti-C y Cu-V-C, ver Tabla 1, indican que se incorporó solo un 41% y 33% del elemento metálico requerido para formar un 5%v de carburo, en cada caso. En cambio, se incorporó C (desde el líquido de molienda) en exceso y también existió contaminación de O, probablemente desde el gas N.

En los polvos molidos de la aleación Cu-Ti-C, mediante DRX se detectaron posibles óxidos $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ o $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$. Los polvos presentan tamaños de cristalita entre 35 y 67 nm, con densidades de

dislocaciones del orden de $1,0E+18 \text{ m}^{-2}$ para ambas aleaciones. Tras la extrusión, la densidad de las probetas extruidas fue de 95% de la densidad teórica (DT).

Tabla 1: Composición química de los polvos Cu-Ti-C y Cu-V-C tras la molienda de 10h.

Polvos Cu-Ti-C			Polvos Cu-V-C		
Elemento	Cantidad requerida, %p	Cantidad medida, %p	Elemento	Cantidad requerida, %p	Cantidad medida, %p
Ti	2.25	0.93	V	2.65	0.87
C	0.56	1.21	C	0.63	0.76
O	0	0.37	O	0	0.32
Fe	0	0.1	Fe	0	0.09

3.2 Ensayos de Creep.

Parámetros de Creep

Producto de los ensayos de creep se puede obtener la velocidad de deformación en la etapa del estado estacionario de la curva deformación-tiempo a distintos esfuerzos constantes aplicados. Puesto que la velocidad de deformación depende en forma exponencial con el esfuerzo según la Ecuación 2, se puede calcular el valor del exponente n_{ap} si se grafican en un gráfico log-log, la tasa de deformación versus el esfuerzo. Tal como se aprecia en las figuras 2 y 3, estas exhiben una relación lineal para cada temperatura.

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n$$

Ec.2

Mediante regresión lineal se calcula el valor del exponente aparente, igual a la pendiente de esta regresión, y además el intercepto, que permitirá calcular el valor de la constante A.

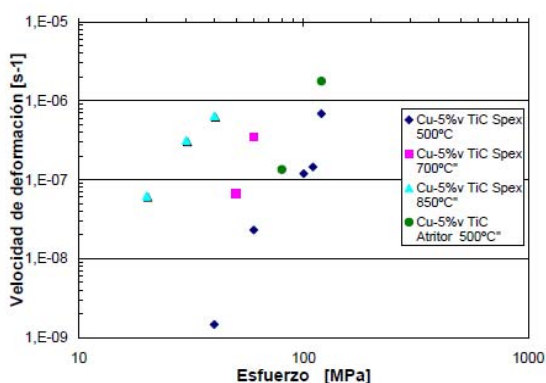


Figura 2: Efecto del esfuerzo de compresión sobre la tasa de deformación. Cu-5%vTiC.

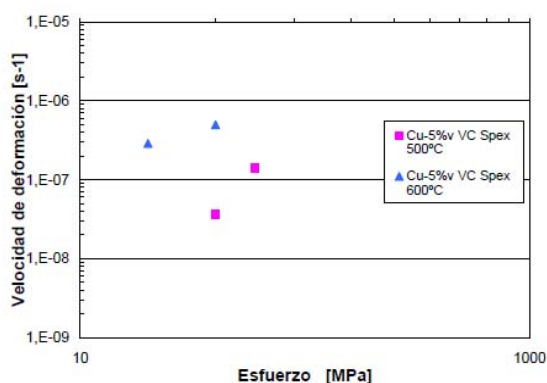


Figura 3: Efecto del esfuerzo de compresión sobre la tasa de deformación. Cu-5%vVC.

Tal como se puede observar en Fig. 3, el bajo número de datos para la aleación Cu -V- C, debido a su baja resistencia al creep a las temperaturas estudiadas, hacen inviable su análisis, por lo que de aquí en adelante se considerarán solo los datos de la aleación Cu-Ti-C.

El resumen de los exponentes aparentes y de las constantes A se indica en la Tabla 3 para los datos analizados.

Tabla 3: Valores de exponente aparente para las aleaciones Cu-Ti-C

Aleación	Temperatura [°C]	n_{ap}	A [s^{-1}]
Cu - 5% _v TiC	500	4,76	5,37E-17
	700	8,34	5,41E-22
	850	3,44	2,71E-12

En las Figuras 4, 5 y 6 se observan los resultados de ensayos de creep para las temperaturas de 850, 700 y 500°C respectivamente, de trabajos previos y del presente, realizados con distintas aleaciones y molinos. Se puede observar que la aleación Cu-Ti-C del presente trabajo presenta la mayor resistencia al creep (menor velocidad de deformación ante los mismos esfuerzos aplicados).

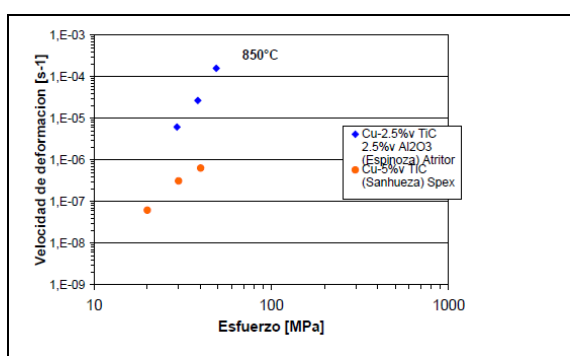


Figura 4: Resultados de los ensayos de creep a 850°C de la aleación Cu-Ti-C (Espinoza³, Sanhueza: presente trabajo).

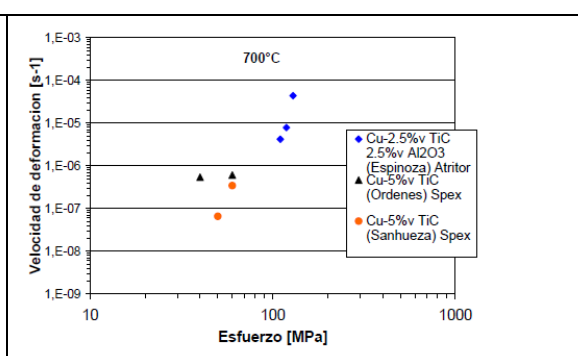


Figura 5: Resultados de los ensayos de creep a 700°C de la aleación Cu-Ti-C (Espinoza³, Ordenes⁸, Sanhueza: presente trabajo)

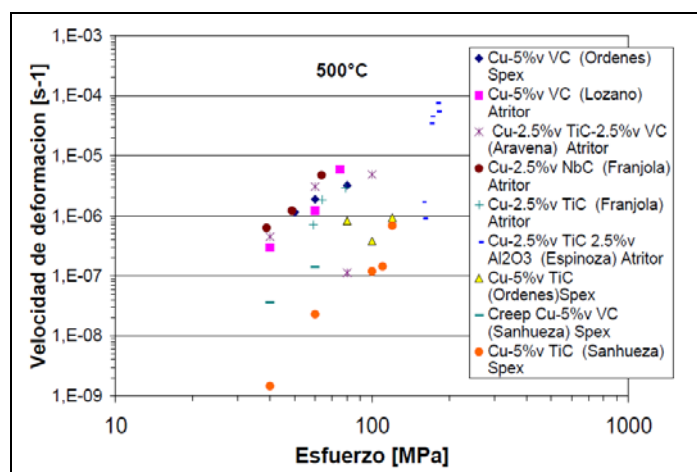


Figura 6: Resultados de los ensayos de creep a 500°C para las aleaciones estudiadas en el presente trabajo y en previos (Ordenes⁸, Lozano⁹, Aravena¹⁰, Franjola², Espinoza³, Sanhueza: presente trabajo)

Los valores del exponente del esfuerzo, entre 3,4 y 8,3, son menores a los esperados en aleaciones en los que se observa un endurecimiento por dispersión, típicamente entre 20 y 100. Los valores obtenidos, corresponde en cambio a los correspondientes a metales puros o soluciones sólidas.

Para el cálculo de la energía de activación aparente Q_{ap} para creep, descrita según el modelo de Rösler-Arzt⁵ (RA) se utiliza la Ecuación 3.

$$Q_{ap} = \left(\frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial T} \right)_{\frac{\sigma}{G}} \cdot R \cdot T^2 \quad \text{Ec.3}$$

Se procede con la elección de un esfuerzo normalizado constante (σ/G) de $1,435 \cdot 10^{-3}$ para la aleación $Cu-5\%vTiC$, según experiencias anteriores³. Posteriormente usando las constantes A y n_{ap} obtenidos anteriormente (Tabla 3), se ocupa la Ecuación 2 para calcular la tasa de deformación. Finalmente con esas velocidades de deformación se calcula la energía de activación aparente con la Ecuación 3. En la Tabla 4 se resumen los valores obtenidos para el presente trabajo.

Tabla 4: Energías de activación aparente para cada temperatura y aleación.

Aleación	Temperatura [K]	G [GPa]	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	Q_{ap} [kJ/mol]
$Cu - 5\%vTiC$	773,00	33,95	48,72	5,86E-09	37,41
	973,00	30,51	43,78	2,64E-08	121,69
	1123,00	27,93	40,07	8,82E-07	245,15
$Cu - 5\%vVC$	773,00	33,95	42,10	4,23E-08	123,86
	873,00	32,23	39,97	5,12E-07	157,97

Con los valores anteriores es posible calcular los parámetros necesarios para ocupar el modelo RA⁵ que modela la tasa de deformación de materiales endurecidos por dispersión. Primero se debe calcular la razón σ/σ_d , mediante la ecuación 4, la cual servirá para calcular el factor k , dado por la ecuación 5.

$$\frac{\sigma}{\sigma_d} = \left(\frac{3(Q_{ap} - Q_v)}{2RTn_{ap}(1 - \frac{dG}{dT} \frac{T}{G})} + 1 \right)^{-1} \quad \text{Ec.4}$$

$$k = 1 - \left(\frac{2k_B T n_{ap}}{3Gb^2 r_d \cdot \sqrt{1 - \frac{\sigma}{\sigma_d} (\frac{\sigma}{\sigma_d})}} \right)^{2/3} \quad \text{Ec. 5}$$

Dependiendo el tipo de mecanismo de transporte de vacancias, se utilizan distintos valores de energías de activación³ Q_v , que junto con otros valores son necesarios para el cálculo de los parámetros anteriores, los que se resumen en:

- Q_{Red} = 197,0 kJ/mol Energía de activación para autodifusión en la red de Cu.
- Q_{Disloc} = 147,4 kJ/mol Energía de activación a través de las dislocaciones.
- $Q_{B.Grano}$ = 133,9 kJ/mol Energía de activación a través de los bordes de granos.
- b = 0,256 nm Vector de Burgers para el Cu.
- R = $8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/molK Constante de los gases ideales.

k_B = $1,38064 \cdot 10^{-26} \text{ kJ/K}$ Constante de Boltzmann.
 d_p = $6,7 \text{ nm}$ Diámetro de partículas promedio.
 d_g = 100 nm Tamaño de grano promedio aleación Cu-Ti-C.

En la Tabla 5 se resumen los valores calculados para el presente trabajo, y se contrastan con los obtenidos por Espinoza³.

Tabla 5: Factores k y σ/σ_d para aleaciones Cu-5%vTiC nominal, dependiendo del mecanismo de difusión.

Temperatura [°C]	n_{ap}	Q_{ap} [kJ/mol]	Autodifusión en la red		Mecanismo de difusión				Trabajo
			k	$\frac{\sigma}{\sigma_d}$	Dislocaciones k	$\frac{\sigma}{\sigma_d}$	Bordes de grano k	$\frac{\sigma}{\sigma_d}$	
500	4,76	37,4	0,93	-0,22	0,95	-0,35	0,96	-0,42	Presente
	31,2	357,1	0,80	0,54	0,79	0,47	0,79	0,45	Espinoza [14]
700	8,34	121,7	0,99	-12,41	-	1,58	-	1,21	Presente
	14,7	572,2	0,78	0,25	0,77	0,22	0,77	0,22	Espinoza [14]
850	3,43	245,2	0,93	0,43	0,91	0,27	0,91	0,25	Presente
	6,3	770,7	0,76	0,10	0,75	0,10	0,74	0,09	Espinoza [14]

De la Tabla 5 se observa que la aplicabilidad del modelo RA es baja debido a que los valores de σ/σ_d dan < 0 ó > 1 , y esto tiene como consecuencia que algunos valores del factor k resulten en números complejos. El por qué los cálculos de k dan números imaginarios se debe a los bajos valores de Q_{ap} encontrados en la aleación, que se necesitan para calcular la fracción σ/σ_d .

En trabajos previos⁸⁻¹⁰ de este mismo grupo, se han obtenido valores aparentes del exponente del esfuerzo muy similares a los obtenidos los del presente trabajo, sobre todo en el caso de 500°C. Los exponentes se encuentran en el rango 3-5 que correspondería a creep por dislocaciones. Los valores de n_{ap} indicarían que no estaría actuando un mecanismo de creep de reforzamiento por partículas, aunque se hayan detectado éstas, pues los valores de n_{ap} para estos materiales son de 20 o más, a bajas temperaturas dentro del rango de creep. Para el caso de 850°C se tiene un exponente de 3.43 indicando que a esa temperatura el mecanismo de deformación puede ser por ascenso de dislocaciones, o por procesos difusionales, predominantes a altas temperaturas. Lo anterior se apoya en el factor k , el parámetro que indica la interacción entre las partículas y las dislocaciones. En efecto, si este valor es 1 indica que no existe interacción de la dislocación con las partículas (no atrae ni repele a la dislocación), correspondiente a una interfase coherente. En el presente trabajo, este tipo de interfase fue la encontrada en la aleación extruida Cu-Ti-C; en la Figura 7, se muestran dos dispersoide de 2 y 3 nm, con interfase coherente con la matriz de cobre. En estudios anteriores³ se han reportado valores entre 0.74-0.8 para partículas de Al_2O_3 y TiC en la matriz de Cu, y de 0.75 para una fracción de 3%vTiC en Cu. En el presente trabajo se han calculado factores k en el rango 0.90-0.99 para varios mecanismos de transportes de vacancias, lo que estaría indicando una débil interacción de las partículas con las dislocaciones, debido al carácter coherente o semicoherente de la interfase ya evidenciado.

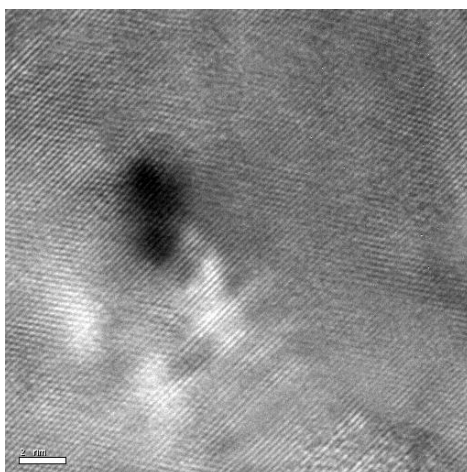


Figura 7: Imagen TEM de alta resolución de una muestra de la aleación Cu-Ti-C extruida. Se observan 2 partículas de 2 y 3 nm, coherentes con la matriz. La marca corresponde a 2nm.

4. CONCLUSIONES.

4.1 Los valores de n_{ap} (entre 3 y 8 para la aleación $Cu-5\%vTiC$) indican que el mecanismo predominante es creep por ascenso de dislocaciones, en materiales no endurecidos por dispersión, esto último apoyado por las bajas energías de activación registradas.

4.2 La baja interacción dislocación-partícula se puede corroborar por un alto valor k , en el rango de 0.90-0.99, lo que indica una baja interacción de las dislocaciones con las partículas, característico de partículas con interfaz coherente como las aquí observadas.

Agradecimientos.

Los autores agradecen al financiamiento del Proyecto Fondecyt n° 1070294.

Referencias.

1. J.R. Groza, J.C. Gibeling. Mater. Sc. and Eng. A. vol. 171, 1 November 1993,. 115-125.
2. S. Franjola. Molienda reactiva de aleaciones Cu-Nb-C y Cu-Ti-C., Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2007).
3. R. Espinoza, R. Palma, A. Sepúlveda, A. Zúñiga. Mater. Sc. and Eng. A 498 (2008), 397-403.
4. C. Suryanarayana. Progress Materials Science vol. 46 (2001), 1-184.
5. J. Rosler, E. Arzt. Acta metallurgica et Materialia, vol. 38, Issue 4, (April 1990), 671-683.
6. F.R.N. Navarro, H.L de Villiers The Physics of Creep, Taylor and Francis (1995), 92.
7. V. Nardone, J. Tien, Scripta Metallurgica, vol 17, Issue 4, (April 1983), 467-470.
8. R. Ordenes M. Estudio del efecto de V y Ti en el comportamiento en creep de aleaciones Cu-Ti y Cu-V obtenidas en molino Spex, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2009).
9. J. P. Lozano. Comportamiento mecánico en compresión en caliente y creep, de aleaciones CVy C-V-Al. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile (2008).
10. H. Aravena. Comportamiento mecánico en compresión en caliente y creep de la aleación Cu - 2,5%v TiC - 2,5%v VC, Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Mecánico e Ingeniero Civil en Materiales, Universidad de Chile (2008).