

# Desarrollo y caracterización del material compuesto de base cobre reforzado con cerámicas intermetálicas de $TiB_2$ (\*)

M. López\*, C. Camurri\*, D. Corredor\* y J.A. Jiménez\*\*

## Resumen

En este trabajo se han caracterizado las propiedades mecánicas y eléctricas de materiales compuestos de base cobre reforzados mediante la dispersión de partículas de  $TiB_2$ . Las mezclas cobre-cerámica, se obtuvieron por molienda mecánica de polvos de cobre y  $TiB_2$ , en un molino planetario, durante 12 y 36 h bajo atmósfera de argón. El polvo resultante se compactó bajo una presión uniaxial 90 MPa durante 2 h a 923 K. Algunos de los compactos resultantes se laminaron a una temperatura comprendida entre 1073 y 1023 K hasta alcanzarse una reducción del 20 %. Comparando las propiedades de los materiales, tras este procesado termomecánico, con las propiedades de los materiales compactados uniaxialmente, se encontró que la laminación en caliente aumenta la conductividad eléctrica, pero da lugar a una disminución del valor de la dureza y la ductilidad.

## Palabras clave

Material compuesto. Aleado mecánico. Propiedades. Precipitados.

## Development and characterization of copper base composite materials strengthened with $TiB_2$ particles

## Abstract

In this work, mechanical and electrical properties of copper base composites alloys strengthened by dispersed  $TiB_2$  particles are characterized. Powders of copper and  $TiB_2$  were mechanically ball milled in a planetary mill during 12 and 36 h under a protective atmosphere of argon. Resulting powders were compacted uniaxially at 923 K under 90 MPa during 2 h. Part of these compacts were hot rolled at temperatures ranging between 1073 and 1023 K with 20 % reduction. Comparing the properties of materials after this thermomechanical process with that of as-consolidated, it was observed an electrical conductivity increase, and a decrease on hardness and ductility.

## Keywords

Composite materials. Mechanical milling. Properties. Precipitates.

## 1. INTRODUCCIÓN

El cobre se encuentra entre los materiales de mayor uso comercial debido a sus excelentes propiedades térmicas y eléctricas. Sin embargo, existen numerosas aplicaciones para las que, además de una buena conductividad eléctrica o térmica, se requiere una elevada resistencia mecánica y/o al desgaste. Dado que el cobre presenta un valor medio de dureza y resistencia mecánica, tradicionalmente, se ha resuelto este problema recurriendo a tres procesos: aleación, tratamiento térmico y deformación. Un procedimiento alternativo consiste en introducir en la matriz de cobre una elevada fracción de volumen de finas partículas de segunda fa-

se, homogéneamente dispersas en la matriz. Estas aleaciones, endurecidas por dispersión combinan una baja reducción de la conductividad con unas buenas propiedades mecánicas, tanto a baja como a alta temperatura.

Para introducir una determinada fracción de volumen de partículas cerámicas en una matriz de cobre se realiza una molienda mecánica de ambos materiales en un molino de alta energía. Durante la molienda mecánica (MM), las partículas frágiles de refuerzo se fragmentan en trozos más pequeños, los cuales quedan atrapados en los contornos de las partículas de cobre. A medida que aumenta el tiempo de molienda, comienza un proceso repetitivo de soldadura en frío de partículas de cobre y fractura de es-

(\*) Trabajo recibido el día 20 de julio de 2003 y aceptado en su forma final el día 17 de julio de 2004.

(\*\*) Departamento Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

(\*\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Avda. G. del Amo 8-28040, Madrid, España.

tas partículas compuestas, obteniéndose finalmente partículas de tamaño menor a 20µm [1-4]. Existen numerosas técnicas que permiten la consolidación del polvo resultante de la MM<sup>[5]</sup> pero, para que el material compuesto que se obtenga presente un buen comportamiento mecánico, hay que evitar un engrosamiento de la microestructura durante el proceso de consolidación. Esto, descarta la ruta tradicional, ya que para alcanzar una baja porosidad es necesario realizar el proceso de sinterización a temperaturas cercanas a la de fusión del material. Por otro lado, el alto coste de un proceso de compactación isostática en caliente o de extrusión, hicieron optar por la compactación unidireccional en caliente y, además, algunos de los compactos resultantes se laminaron en caliente para aumentar la unión entre partículas y reducir la porosidad<sup>[6]</sup>. En este trabajo se comparan las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales tras este procesado termomecánico con las propiedades de los materiales compactados uniaxialmente y se relacionan estas diferencias con las microestructuras presentes.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la fabricación de los distintos materiales compuestos se partió de polvo de cobre atomizado, con un tamaño de partícula promedio 140µm, y se mezcló con 1 y 2 %, en volumen, de polvo de boruro de titanio, TiB<sub>2</sub>. Para asegurar una mezcla homogénea de ambos materiales, se procedió a la molienda mecánica de los polvos en un molino planetario de alta energía, durante 12 y 36 h, bajo una atmósfera de argón. Se usaron contenedores de acero inoxidable

martensítico, una razón de carga bolas/masa polvo de 10:1, y se añadió un 3% de Ethylen-Glycol para evitar la aglomeración del polvo. Con objeto de determinar el efecto del refuerzo, también se realizó una molienda, durante 8 h, con polvo de cobre puro, bajo las condiciones anteriores. El polvo obtenido en las distintas moliendas se compactó uniaxialmente a 650 °C, bajo una presión de 90 MPa durante 2 h. Este proceso se realizó bajo atmósfera de argón. Las paredes de la matriz se lubricaron con estearato para reducir la fricción con las partículas de polvo. Algunos de estos compactos fueron laminados en caliente, a temperaturas comprendidas entre 750 y 800 °C, hasta alcanzarse una reducción del 20 %, con objeto de mejorar el grado de unión entre las partículas. La caracterización microestructural de los materiales resultantes se realizó con ayuda de microscopía electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET) y una microsonda electrónica WDX-EPMA. Por otro lado, se procedió a la caracterización mecánica de los distintos compactos mediante ensayos de dureza Rockwell B y de tracción y a la medida de la resistencia eléctrica. Para determinar el efecto de la solubilización de impurezas sobre estas propiedades, se sometió a las probetas tratadas termomecánicamente a un tratamiento de solubilización a 800 °C y temple en agua.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos y medidas de resistividad y conductividad realizados sobre los distintos materiales se muestran en la tabla I. Además, en esta tabla se incluyen, a

**Tabla I.** Propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales estudiados

*Table I. Mechanical and electrical properties of studied materials*

Aleación	Proceso	M.M Horas	$\sigma_{max}$ MPa	Dureza HRb	% Alrg.	Resit. µΩcm	Conduc. % IACS
Cu-TiB <sub>2</sub> (1%)	Sin laminar	12	445	81,7	1,26	4,92	35,1
Cu-TiB <sub>2</sub> (1%)	20 % Red.	12	559	90,2	4,74	4,15	41,5
Cu-TiB <sub>2</sub> (1%)	20 % Red.	36	318	100,8	1,58	4,96	34,8
Cu-TiB <sub>2</sub> (2%)	Sin laminar	36	391	103,2	0,82	4,32	39,7
Cu-TiB <sub>2</sub> (2%)	20 % Red.	12	384	78,7	1,05	5,92	31,4
Cu-TiB <sub>2</sub> (1%)	Red + temple	36	414	89,1	1,2	5,37	32,1
Cu-TiB <sub>2</sub> (2%)	Red + temple	36	416	82,9	0,7	6,27	27,5
Cu puro polvo	Sin laminar	8	208	68HRT	—	2,43	70,9
Cu puro polvo	20 % Red.	8	162	51HRT	—	2,23	77,7
Cu puro solif.	Laminado	—	216	28,0	63,0	1,724	101,0

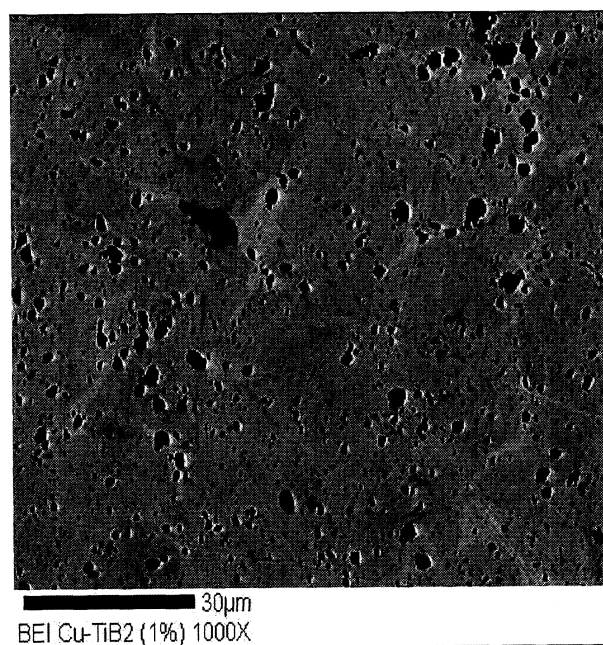
efectos comparativos, los valores de dichos parámetros para el cobre puro obtenido mediante un procesado tradicional de fusión, colada y tratamiento termomecánico.

En las probetas que han experimentado idéntico procesado, se observa que un mayor contenido de partículas cerámicas viene acompañado de una ligera reducción de la ductilidad y la conductividad eléctrica y un ligero aumento de la resistencia máxima. De todos los materiales, el que presenta mejores propiedades corresponde al material con 1%  $TiB_2$ , molido durante 12 h y sometido a un tratamiento termomecánico tras la consolidación. En todos los materiales que contienen 1% de  $TiB_2$ , un incremento del tiempo de molienda de 12 a 36 h determina una disminución del tamaño de las partículas de polvo resultante, acompañado de una reducción, tanto de las propiedades mecánicas como eléctricas. Por otro lado, los materiales con un 2 % de  $TiB_2$  presentan valores muy similares, independientemente del tiempo de molienda y del tratamiento posterior que se realice a los compactos.

Esta disminución de propiedades en los materiales que contienen  $TiB_2$  va acompañada de un incremento en la cantidad de impurezas de hierro y cromo, como se presenta en la tabla II. En esta tabla, se puede observar como el contenido en hierro y cromo depende, tanto de la cantidad de  $TiB_2$  añadido como del tiempo de molienda. Como en el caso de los compactos obtenidos a partir de cobre puro molido sin  $TiB_2$ , el contenido de hierro y cromo es del orden del contenido en ambos elementos que presenta el polvo de partida, se concluyó que ambos elementos provienen del desgaste abrasivo de las partículas  $TiB_2$  sobre las paredes del contenedor y las bolas, tal como apuntan otros autores [3]. Por otro lado, a medida que aumenta la fracción de volumen de partículas de  $TiB_2$  y/o el tiempo de molienda, aumenta el contenido, tanto de hierro como de cromo. Finalmente, hay que destacar que, en todos los materiales que han sido

sometidos a molienda se encuentra el mismo contenido en impurezas de carbono y oxígeno, independientemente del contenido de  $TiB_2$  y del tiempo que ha durado la molienda. Por ello, se concluyó que provenían del dispersante que se utilizó en la molienda. Estas impurezas de carbono y oxígeno determinan la reducción de conductividad de 101 a 77 % IACS, observada en la tabla I para el material que no contiene partículas de  $TiB_2$ .

Para poder explicar la disminución que se produce con añadir, tan solo, 1% en volumen de  $TiB_2$  se realizó un minucioso análisis de la microestructura. La figura 1 corresponde a una imagen de electrones retrodispersados correspondiente al material con 1 % de  $TiB_2$  molido durante 12 h. En



**Figura 1.** Imagen BEI de electrones retrodispersados del compuesto  $Cu-TiB_2$  (1%) molido 12 h.

*Figure 1.* Backscattering image of  $Cu-TiB_2$  (1 %) milled for 12 h.

**Tabla II.** Contenido de impurezas en aleaciones  $Cu-TiB_2$ , MM/compactadas en caliente

*Table II.* Impurity Content of Mechanically Milled/Hot Pressed  $Cu-TiB_2$  alloys

Impureza % peso	$Cu-TiB_2$ 1 %, 12 h MM	$Cu-TiB_2$ 1 %, 36 h MM	$Cu-TiB_2$ 2 %, 12 h MM	$Cu-TiB_2$ 2 %, 36 h MM	Cu puro 8 h MM
Fierro	1,796	5,26	3,09	6,58	0,006
Cromo	0,185	0,53	0,37	0,52	0,047
Carbono	0,40	0,42	0,42	0,41	0,39
Oxígeno	0,65	0,70	0,71	0,63	0,62

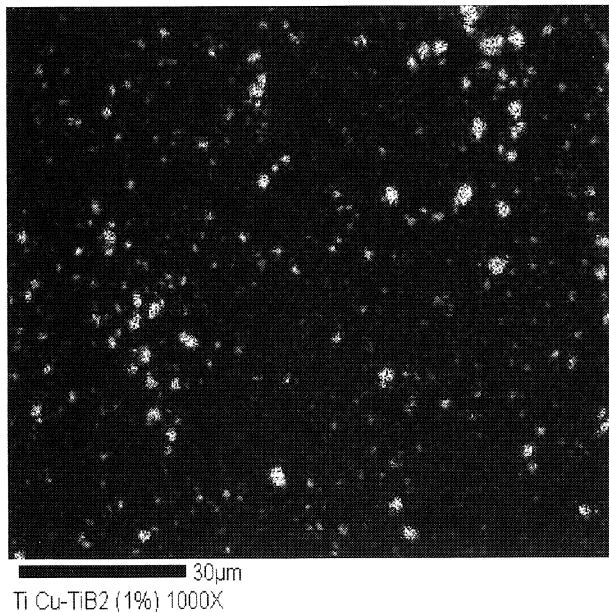


Figura 2. Mapping de Rayos-X para el titanio.

Figure 2. X-Ray mapping for titanium.

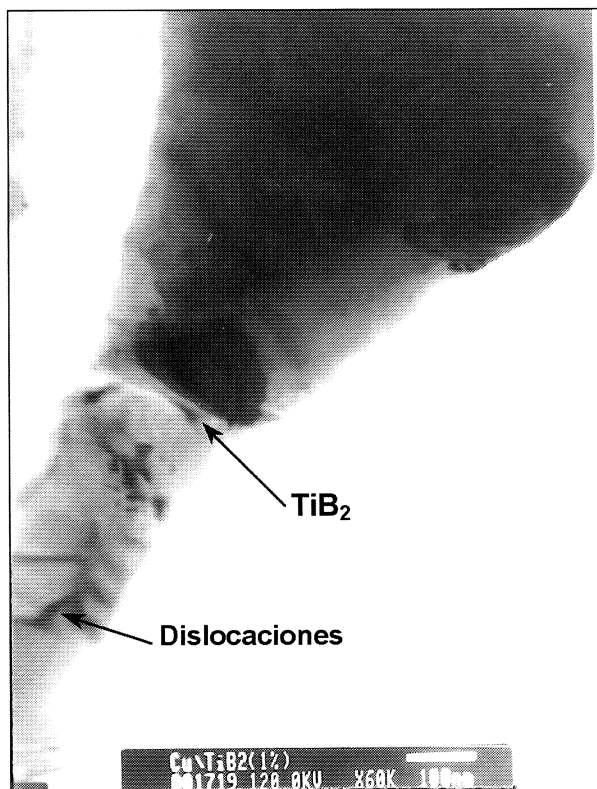


Figura 3. Imagen MET en campo claro mostrando la presencia de una partícula de  $TiB_2$  (negro).

Figure 3. Bright field TEM image showing a  $TiB_2$  particle (black).

esta imagen pueden distinguirse la presencia de partículas de segunda fase con un contraste negro y un tamaño inferior a  $5 \mu m$ . Dado que la fracción

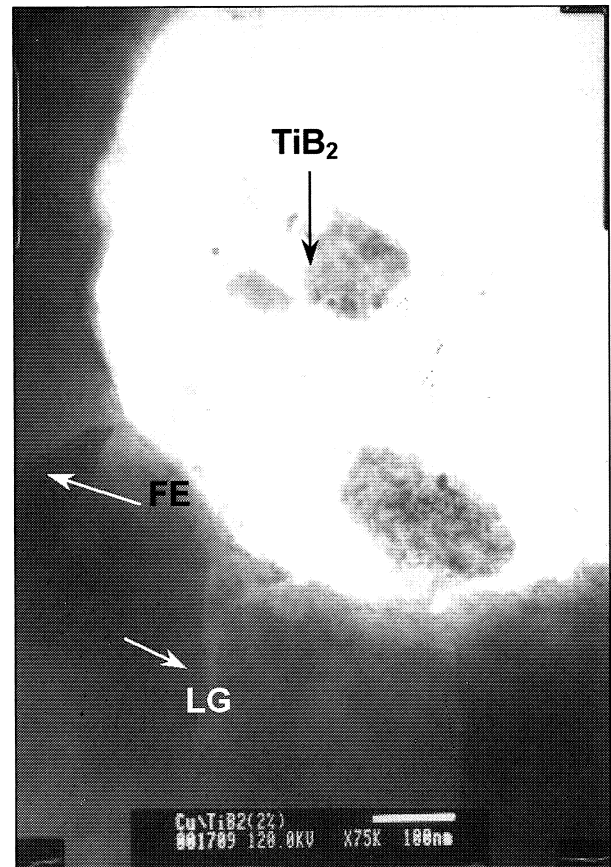


Figura 4. Imagen MET en campo claro mostrando un límite de grano de Cu (LG).

Figure 4. Bright field TEM image showing a Cu grain boundary.

de volumen de estas partículas es superior al 1 % en volumen, no todas ellas corresponden a las partículas de  $TiB_2$  utilizadas como refuerzo. Para distinguir las partículas de refuerzo del resto se realizó un *mapping* de rayos X para el elemento Ti sobre la misma zona, obteniéndose la imagen que se presenta en la figura 2. Si se comparan ambas figuras, se concluye que la mayoría de las partículas negras de pequeño tamaño de la figura 1 no corresponden a partículas de  $TiB_2$ . A modo de ejemplo se han señalado con flechas negras tres partículas que no presentan un contraste brillante en la figura 2. Dado que el tamaño de estas partículas es, generalmente, inferior a  $1 \mu m$ , no fue posible cuantificar su composición a través del espectro de dispersión de energías. Sin embargo, un espectro de dispersión de energías realizado con fines cualitativos, muestra una elevada concentración de hierro y cromo. Como a  $650 \text{ }^\circ C$ , tanto la solubilidad del hierro como la del cromo en la red del cobre es muy baja, durante el proceso de consolidación en

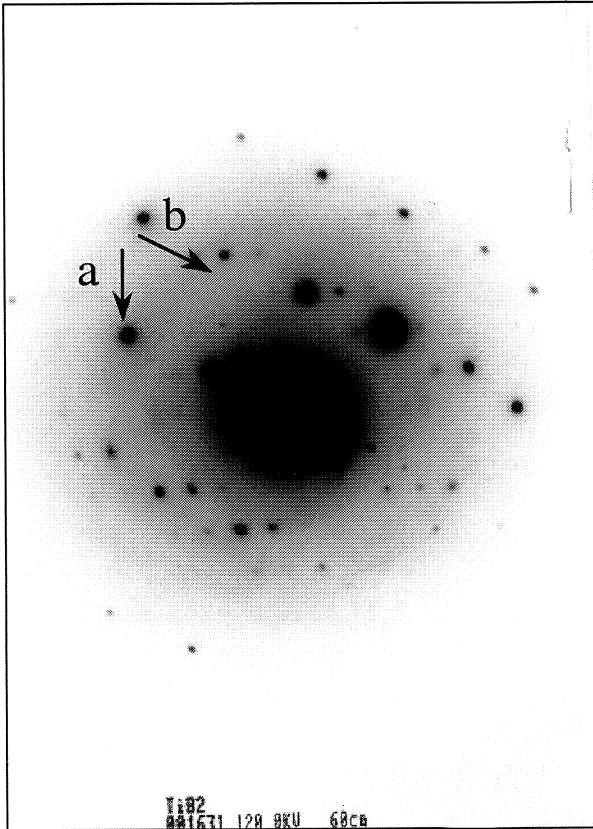


Figura 5. Patrón Difracción de  $TiB_2$ .

Figure 5. DIFF Pattern of  $TiB_2$ .

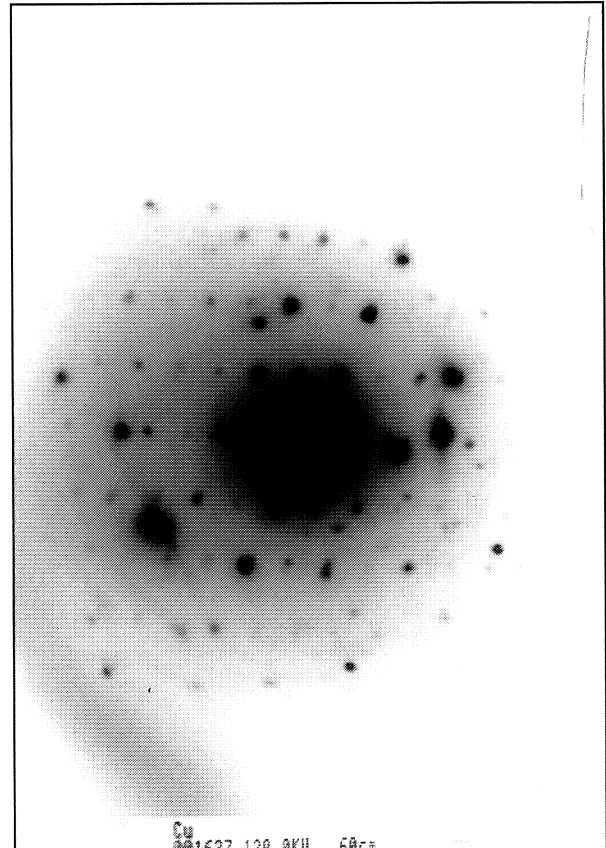


Figura 6. Patrón Difracción de Cu puro AM.

Figure 6. DIFF Pattern of pure Copper MM.

caliente, se produce la precipitación de estos elementos en forma de segundas fases.

Para determinar la estabilidad de los boruros de titanio, determinar el tamaño de grano e identificar como precipitación de las impurezas como hierro, cromo, carbono y oxígeno en la matriz de cobre, se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes electrónicas de transmisión mostraron un tamaño de grano comprendidos entre 50 nm y 1  $\mu$ m, además de la presencia de partículas de segunda fase. En las figuras 3 y 4 se presentan dos imágenes MET mostrando partículas de  $TiB_2$  y granos de cobre de tamaño medio.

En las figuras 5 y 6, se muestran los patrones de difracción para  $TiB_2$  y cobre puro, respectivamente. Ambos patrones de difracción presentan el tipo de distorsión característico de los materiales procesados por aleado mecánico. Por otro lado, los espectros de dispersión de energías obtenidos de las partículas de  $TiB_2$  muestran, siempre, la presencia, además de titanio, de un contenido en hierro y cromo que se han incorporado al material como impurezas durante la mezcla mecánica. Este resultado indica que la cerámica de  $TiB_2$ , no es estable

durante el proceso de consolidación debido a los procesos de difusión que se dan a 650  $^{\circ}$ C.

En las imágenes de materiales compuestos de matriz cobre reforzada con partículas cerámicas, que se obtienen mediante microscopía electrónica de transmisión<sup>[4]</sup>, es usual observar la presencia, con mayor detalle en las fronteras, de los granos de cobre, de las pequeñas partículas de segunda fase negras y redondas que se muestran en la figura 1. Como se indicó con anterioridad, estas partículas tienen una elevada concentración en hierro y cromo, provenientes del desgaste abrasivo de las paredes de los contenedores y las bolas utilizadas, así como carbono y oxígeno que provienen del medio usado como dispersante. Dado que la composición en hierro, cromo, carbono y oxígeno varía de unas partículas a otras, dependiendo de la concentración en cada uno de estos elementos, estas partículas corresponden a carburos, óxidos u oxycarburos. Como estas partículas sólo se observan en los materiales que contienen  $TiB_2$ , son las responsables de la disminución, tanto de las propiedades mecánicas como eléctricas, respecto del material sin refuerzo molido mecánicamente.

#### 4. CONCLUSIONES

Las incorporación de partículas  $TiB_2$  a una matriz de cobre determina incremento en la cantidad de impurezas de hierro y cromo. Estos elementos precipitan en forma de carburos, óxidos y oxcarburos durante el proceso de consolidación uniaxial a 650 °C, dando lugar a una pérdida significativa, tanto de ductilidad y eléctricas. Sin embargo, el incremento en la resistencia del material compuesto sobre el cobre permite su uso como material para contactos eléctricos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Nacional de Investigación en Ciencia y Tecnología de Chile (CONICYT), (Proyecto Fondecyt N° 1000476) y a la CICYT de España (MAT2003-05108) la subvención proporcionada para realizar esta investigación.

#### REFERENCIAS

- [1] M.A. MORRIS y D.G. MORRIS, *Mater. Sci. Eng. A* 111 (1989) 115-127.
- [2] C. BISELLI, D.G. MORRIS y N. RANDALL, *Scri. Metall. Materiala* 30 (1994) 1.327-1.332.
- [3] K.R. ANDERSON *et al.*, *Met. Mater. Trans.* 26 (1995) 2.197-2.206.
- [4] M. LÓPEZ, V. VERGARA, C. CAMURRI y J.A. JIMENEZ, *Adv. Powder Metall.* 9, MPIF, (2001) 9-48.
- [5] R.M. GERMAN, *Powder Metallurgy Science*, MPIF, 2<sup>th</sup> Edition, NY, 1994, p. 318.
- [6] C. CAMURRI, M. LÓPEZ, J. INOSTROZA, M. GUZMAN y J.A. JIMÉNEZ, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 35-40.