

Efecto de las variables de molienda en las propiedades de aleaciones Cu-NbC obtenidas por pulvimetalurgia*

M. López**, J. A. Jiménez***, O. Ruano*** y R. Benavente**

Resumen

En este trabajo se han preparado materiales compuestos base cobre, reforzados con una dispersión homogénea de 0,5 y 1% (vol.) de partículas muy finas de carburo de niobio, mediante el proceso de molienda mecánica durante 8 y 24 h y utilizando velocidades de rotación de 153 y 300 rpm. La consolidación de las partículas reforzadas obtenidas, se realizó mediante compactación uniaxial aplicando una presión de 90 MPa en caliente a 923K durante 2 h, bajo atmósfera protectora de argón. La adecuada combinación de propiedades obtenidas en esta aleación, conductividad eléctrica y propiedades mecánicas, frente a otras aleaciones base cobre similares estudiadas, se debe a la dureza y suficiente estabilidad térmica del carburo de niobio que provoca un mayor refinamiento del tamaño de partícula de cobre con un reforzamiento de la aleación. Se observó una menor fragilización y mayor conductividad eléctrica de esta aleación, como consecuencia de la menor cantidad de impurezas (hierro, cromo, carbono y oxígeno) incorporadas durante la molienda de baja energía. Mediante microscopía electrónica de barrido, de transmisión y difracción de rayos X se demuestra, además, que se produce un reforzamiento microestructural adicional por la precipitación de las impurezas nanométricas.

Palabras clave

Reforzamiento materiales compuestos base cobre. Pulvimetalurgia. Propiedades mecánicas y eléctricas.

Effect of milling conditions on the properties of Cu-NbC alloys obtained by powder metallurgy

Abstract

Copper-base composite materials were obtained by reinforcing with homogeneous dispersions of 0.5 and 1% vol. of very fine NbC particles, through mechanical milling process in a planetary mill during 8 and 24 h at two different rotational speeds. The consolidation of the alloyed reinforced particles was achieved through a hot uniaxial pressing at 923K under 90 MPa during 2 h under a protective argon atmosphere. Factors to the suitable combination of electrical conductivity and mechanical properties attained are the hardness and good thermal stability of the niobium carbide which affords further refinement in the size of copper particles and the reinforcement of the alloy. A lower embrittlement and higher electrical conductivity of this alloy was observed, as a consequence of the smaller amount of impurities (Fe, Cr, C and O) incorporated during the lower-energy milling. Scanning and transmission electron microscopy and X-ray diffraction show an additional strengthening of the grain substructure by precipitation of nanometer-size impurities.

Keywords

Strengthening of copper composite materials. Powder metallurgy. Mechanical and electrical properties.

* Trabajo recibido el día 8 de agosto de 2005 y aceptado en su forma final el día 26 de abril de 2006.

** Departamento Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 270, Concepción, Chile.

*** Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Avda. Gregorio del Amo, 8.28040, Madrid, España.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compuestos de base cobre reforzados por ruta pulvimetalúrgica es de interés para la industria de componentes eléctricos, donde se requieren resistencias mecánicas superiores a la del cobre puro, manteniendo su alta conductividad eléctrica aún a temperaturas moderadas, donde el cobre y otras aleaciones no responden adecuadamente frente a las dos exigencias impuestas simultáneamente^[1 y 2].

En las últimas décadas, se han investigado los mecanismos de endurecimiento del cobre mediante la introducción de una segunda fase, que puede ser un cerámico, un metal refractario o un intermetálico^[3-10]. El endurecimiento de la matriz de cobre se produce, normalmente, por medio de una dispersión homogénea de partículas termodinámicamente estables, de tamaño inferior al micrómetro y de alto punto de fusión, generando así un material compuesto de base cobre.

Uno de los métodos de fabricación de estos materiales compuestos es el procesado mediante la técnica pulvimetalúrgica, que permite obtener un material homogéneo con las características fisicoquímicas, que debe asegurar el refuerzo dispersado en la matriz de cobre de alta pureza, condiciones que, sin lugar a dudas, modifican las propiedades mecánicas y eléctricas del producto final.

La dispersión de partículas finas y duras se ha realizado, en los últimos años, utilizando cerámicas de distinta naturaleza, como carburos, nitruros y boruros de alta estabilidad química y térmica y tamaño inferior a 20 μm , las cuales, no deben reaccionar con la matriz de cobre para no formar soluciones sólidas que puedan afectar la conductividad eléctrica de estos materiales compuestos^[1-10].

Mediante molienda mecánica en molinos de diferentes diseños como *attritor*, planetario u otro, se produce la refinación de tamaño de partículas de cobre a través de la deformación y fractura repetitiva del material en polvo en contacto con las bolas y las paredes del contenedor, provocando, así, la dispersión homogénea y fina de las cerámicas. La molienda mecánica requiere de la adición de algún dispersante como agente controlador para evitar la unión y soldadura de las partículas de material dúctil como el cobre y, además, de una atmósfera no contaminante como argón de alta pureza. Por otra parte, la presencia de una cerámica en polvo, de alta dureza, contribuye en el desgaste del material contenedor y de bolas del molino, desgaste que aumenta con la velocidad de rotación, con el tiempo de molienda y con la fracción de volumen de cerámica. De esta manera, se incorpora al material compuesto cobre-cerámica, particularmente,

hierro como material de impureza, que puede llegar a reaccionar con el cobre base y los elementos del agente controlador de la molienda para luego precipitar durante los procesos de consolidación en caliente, como una fase metaestable indeseable o un precipitado de segunda fase.

Se vienen estudiando desde hace algún tiempo los mecanismos de reforzamiento del cobre, otros metales puros y compuestos^[3-13], donde los factores predominantes del endurecimiento han sido la fracción de volumen del reforzante utilizado y el tiempo de molienda. Como mecanismos de reforzamiento secundarios o adicionales se han considerado tanto la acción de los óxidos residuales dispersos que provienen de partículas o impurezas metálicas superficialmente oxidadas^[14] como el incremento de la densidad de dislocaciones y del esfuerzo residual como resultado del proceso de molienda. Publicaciones recientes^[15] sugieren que una mayor densidad de dislocaciones causada por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre las partículas y la matriz puede explicar mejor el reforzamiento secundario observado. Sin embargo, este modelo no puede explicar los efectos de reforzamientos complejos y combinados de muchos materiales compuestos. El mecanismo de endurecimiento por OROWAN es un ejemplo de ello, que se explica para partículas de tamaño menor a 5 μm , donde para partículas mayores, el endurecimiento por deformación aumenta, debido a tensiones residuales acumuladas.

Otros autores^[16], concluyen que un material compuesto obtenido a partir de un metal en polvo reforzado superficialmente por partículas de óxidos ultrafinas puede alcanzar un incremento importante en sus propiedades mecánicas, en comparación a otro idéntico reforzado con partículas del mismo óxido pero de mayor tamaño, fenómeno que está, también, relacionado a la química de las partículas cerámicas o compuestos intermetálicos y al tipo de unión coherente o incoherente que forme con la matriz metálica. Algunos resultados preliminares publicados para el cobre, indican que el hierro, carbono y oxígeno, presentes como impurezas, reaccionan durante el proceso de compactación en caliente y precipitan como oxocarburos y carburos metaestables de tamaño nanométrico que producen un refinamiento microestructural del grano, reforzando adicionalmente al compuesto cobre-cerámico como mecanismo del tipo Hall-Petch^[17]. Lo anterior motivó el estudio de los efectos que tienen sobre el reforzamiento en materiales compuestos cobre-carburos de niobio, variables tales como: la cantidad de impurezas provenientes del desgaste de bolas y contenedor como función del tiempo de molienda, la contaminación por el agente controlador de molienda, la velocidad de molienda y la fracción de volumen de la cerámica utilizada.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon materiales compuestos a partir de un polvo de cobre atomizado de 99,9% de pureza, de tamaño de partícula inferior a 150 μm , reforzados con 0,5 y 1% en volumen de NbC de alta pureza. Para asegurar una adecuada dispersión de carburos y la refinación del tamaño de partículas de cobre, se procedió a la molienda mecánica de polvo de ambos materiales en un molino planetario empleando dos velocidades: 153 y 300 rpm durante 8 y 24 h adicionando además, un 3% en volumen de etilenglicol como agente controlador. La molienda se realizó bajo atmósfera de argón de alta pureza utilizando contenedores y bolas de acero inoxidable martensítico con una relación carga bolas/masa polvo de 10:1. Durante la etapa de molienda se produce el desgaste de los medios de molienda, contaminando los polvos de cobre. Se midió el contenido de impurezas para cada uno de los materiales compuestos obtenidos, hierro y cromo, mediante absorción atómica y las impurezas como carbono y oxígeno, mediante técnica de absorción IR. Las partículas aleadas reforzadas se compactaron uniaxialmente en caliente en una matriz cerrada, utilizando la cantidad de 1% en peso de estearato de zinc como lubricante. La consolidación a 923 K y presión de 90 MPa durante 2 h se realizó bajo atmósfera de argón para evitar la oxidación de las partículas aleadas, obteniéndose probetas de 10x10x30 mm, con una porosidad inferior al 1%, en todos los casos.

Para el estudio microestructural de los materiales consolidados se emplearon técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET). El espectro de DRX, se utilizó para identificar las fases presentes en el material reforzado compactado mientras que MEB y MET se utilizaron para estudiar la microestructura, el tamaño y la distribución de las cerámicas y precipitados de segunda fase. La composición química de estas últimas se analizó con la ayuda de un espectrómetro de dispersión de energías y de microanálisis.

Por otro lado, se procedió a la caracterización mecánica y eléctrica de los distintos compactos mediante ensayos de dureza HRB, ensayos de tracción con una velocidad inicial de $3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, a temperatura ambiente y a la medida de la resistividad eléctrica, usando un equipo con puente Kelvin.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Impurezas de los polvos aleados

Los resultados del análisis por absorción atómica e IR, realizados al material reforzado en polvo, muestran que las impurezas importantes en orden decreciente

Tabla I. Contenido de impurezas (% en peso) en cobres reforzados en polvo

Table I. Impurity Content (wt. %) of powder reinforced copper alloys

	Cu-0,5% NbC		Cu-1,0%NbC	
	8 h.	24 h.	8 h.	24 h.
153 rpm				
C	0,30	0,30	0,30	0,30
O	0,495-0,510	0,503-0,545	0,550-0,620	0,508-0,605
300 rpm				
C	0,30	0,35	0,40	0,53
O	0,560-0,680	0,570-0,705	0,614-0,835	0,810-0,827

son hierro, carbono, oxígeno y cromo, donde el contenido de carbono está enmascarado con el aporte de carbono por parte del carburo de niobio. La figura 1 muestra los resultados de la variación de hierro y cromo medida en % en peso, en las 8 aleaciones estudiadas, como función de las variables de molienda tiempo y velocidad. La tabla I muestra la concentración de carbono y oxígeno medida en las aleaciones obtenidas.

Los resultados del análisis químico indican que los contenidos en carbono y oxígeno varían ligeramente de una muestra a otra y, por tanto, la concentración de estos elementos en los materiales reforzados no depende de la fracción de volumen del carburo de niobio usada. El contenido de oxígeno para 0,5% NbC y moliendas de 24 h varía de 0,52 a 0,64% en peso, cuando la velocidad rotacional de molienda aumenta de 153 a 300 rpm. Para polvo reforzado con 1% NbC, 24 h de molienda y velocidades de 153 y 300rpm, el contenido de oxígeno varía de 0,55 a 0,82% en peso, respectivamente. Los polvos de cobre y NbC, ambos de alta pureza, se manipularon y molieron bajo atmósfera protectora de argón, luego la contribución principal de carbono y oxígeno en los compuestos Cu-NbC proviene, probablemente, de la reacción espontánea del agente dispersante incorporado, donde el contenido de oxígeno levemente superior para 300 rpm, en ambas aleaciones, se atribuye a una mayor descomposición del etilenglicol por la molienda mas energética. Debido a la pérdida de efectividad como dispersante con el incremento del tiempo de molienda, se adicionó un 3% volumen para tiempos de 8 h y de un 3,5% volumen para 24 h de molienda, diferencia que también explicaría el aumento del contenido de oxígeno detectado para 24 h de molienda. Resultados similares se obtuvieron para el contenido

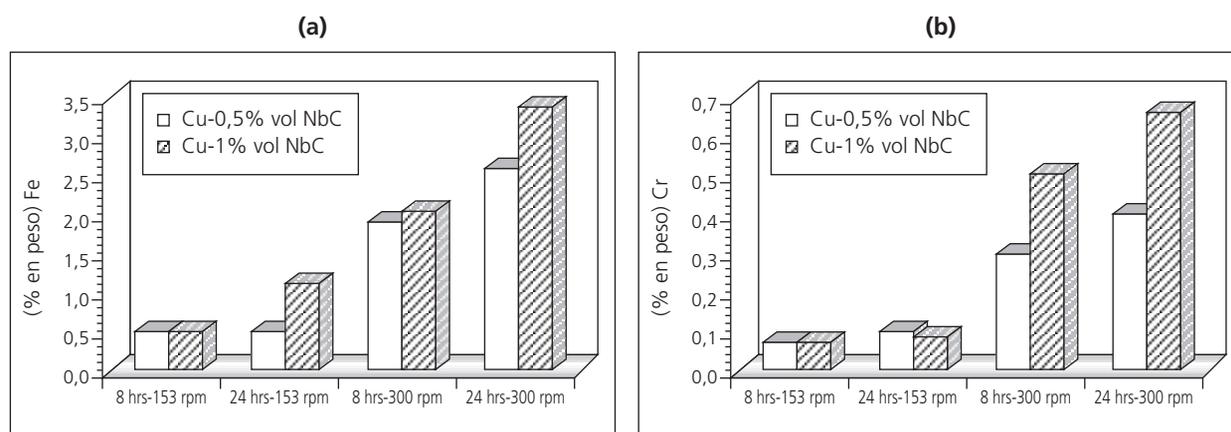


Figura 1. Variación de hierro y cromo en los polvos de Cu-NbC molidos mecánicamente. a) % en peso de hierro. b) % en peso de cromo.

Figure 1. Iron and chromium variation in Cu-NbC powders mechanical milled. a) Fe weight %. b) Cr weight %.

de carbono, donde la mayor variación de 0,30 a 0,53% C sólo se detectó para molientas a 300 rpm. Un fenómeno muy diferente, lo constituyen la presencia de hierro y cromo como impurezas en los compuestos donde, tanto para mayores tiempos de molienta como para una mayor fracción de volumen de cerámica usada, se observa un mayor contenido de hierro y cromo atrapados, debido al aumento del desgaste de las paredes del contenedor por parte del carburo de niobio. La razón hierro/cromo en todos los polvos de material reforzado está en concordancia con el acero inoxidable del contenedor. Un resultado interesante es el hecho de detectar una disminución importante en el contenido de hierro en los compuestos Cu-0,5% vol NbC, con 24 h de molienta, cuando se reduce la velocidad de rotación de 300 a 153 rpm, donde los valores de hierro varían de 2,6 a 0,5% en peso. La disminución del % de hierro está asociada a un menor desgaste de las paredes del contenedor de acero inoxidable, para este diseño de molino, tipo planetario. Resultados similares se obtienen para la aleación compuesta con 1% vol NbC. En ambos casos, cuando se utilizó 153 rpm, se observó también una mayor reducción y homogeneidad del tamaño de partícula del material reforzado. Se obtuvieron partículas reforzadas de morfología redondeada angular de tamaño 30-50 μm y de 20-25 μm , para molientas de 24 h con velocidades de 300 y 153 rpm, respectivamente. Al disminuir la velocidad de rotación, la fuerza centrífuga es menor, luego las bolas giran adheridas a las paredes del contenedor hasta una altura crítica al interior del contenedor, permitiendo un mayor número de choques entre los polvos con las bolas, cuando estas caen al fondo del recipiente, facilitando con ello la reducción del tamaño de partícula.

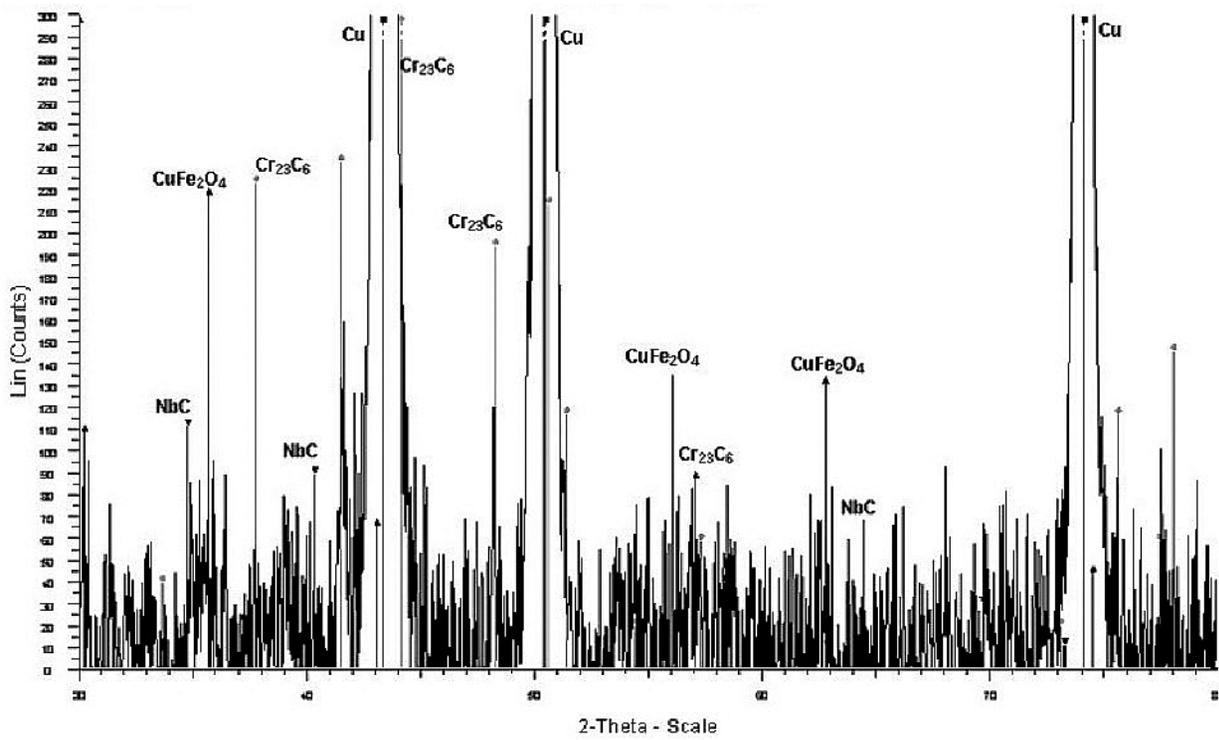
3.2. Microestructura

Con la idea de identificar las fases o precipitados de segundo orden, formados durante el proceso de consolidación en caliente entre componentes del dispersante con el cobre y las impurezas hierro y cromo, se realizó un estudio de difracción de rayos X a todos los materiales reforzados consolidados. En la figura 2 se muestran los resultados de dos materiales reforzados Cu-NbC, con distinta fracción de volumen de NbC e igual condición de molienta de sus polvos, donde se observan pocas diferencias en cuanto a las fases precipitadas.

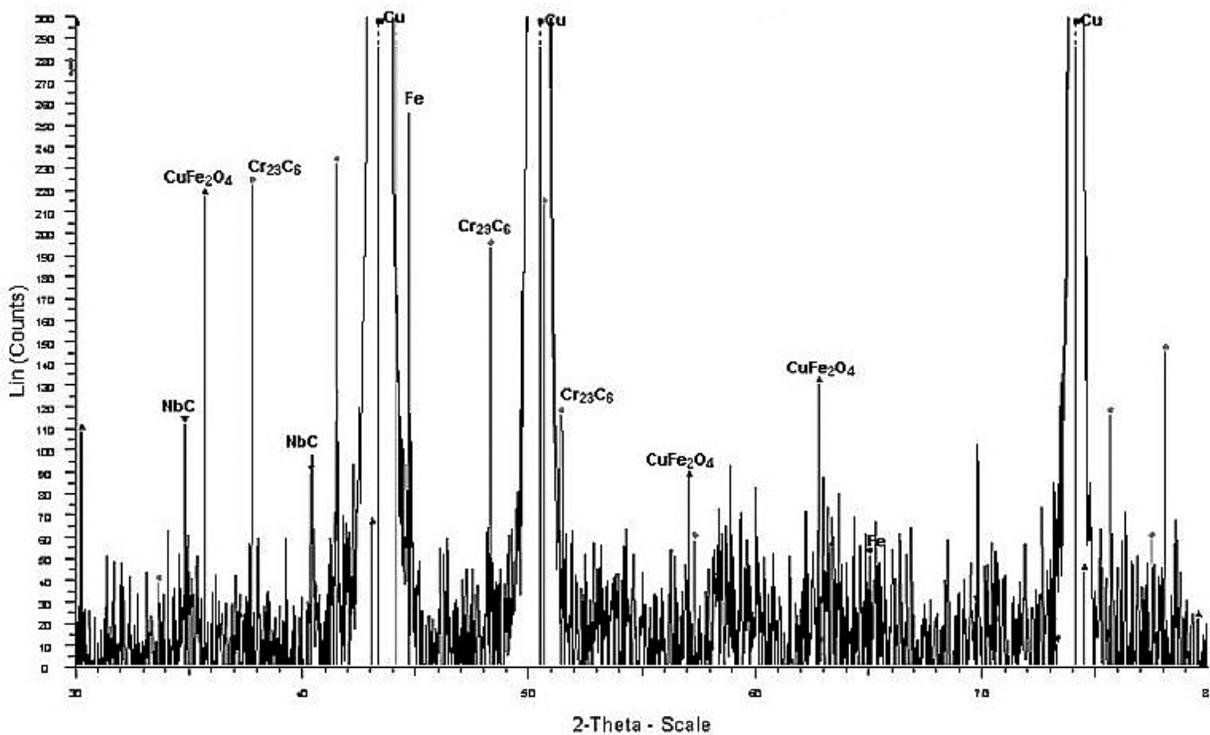
El espectro de DRX realizado para el material reforzado con 0,5% NbC (8 h molienta a 300 rpm), como se observa en la figura 2a, muestra la presencia de las siguientes fases: mayoritariamente cobre, una fase cuproespinela del tipo CuFe_2O_4 , algo de NbC y carburo de cromo, Cr_{23}C_6 como producto de una reacción entre el dispersante y el cromo del material de las paredes del jarro.

Para el material reforzado con 1% vol NbC (8 h molienta y 300 rpm), se observa: mayoritariamente cobre, el NbC, la cuproespinela CuFe_2O_4 , el carburo de cromo Cr_{23}C_6 precipitado y algo de hierro libre remanente, como se muestra en la figura 2b.

Si bien la figura 2 presenta excesivo ruido, es posible discernir con cierta exactitud el tipo de cuproespinela o de fase metaestable precipitada durante el proceso de compactación en caliente, aún cuando la fracción de volumen de partículas de segunda fase está en el límite inferior de detección de ellas. Lo anterior se explica en base a que los contenidos en carburo de niobio no superan el 1% (vol) y gran parte del volumen de etilenglicol, que no reaccionó durante la molienta, se evapora cuando se abren los con-



(a)



(b)

Figura 2. a) Espectro de difracción de R-X. Aleación reforzada Cu-0,5% vol NbC, 8 h a 300 rpm. Fases observadas: Cu, CuFe_2O_4 , NbC, Cr_{23}C_6 . b) Espectro de difracción de R-X. Aleación reforzada Cu-1,0% vol NbC, 8 h a 300 rpm. Fases observadas: Cu, CuFe_2O_4 , NbC, Cr_{23}C_6 y Fe.

Figure 2. a) Diffraction X-ray spectrum for Cu-0,5% vol NbC reinforced alloy, 8 h at 300 rpm. Observed phases: Cu, CuFe_2O_4 , NbC, Cr_{23}C_6 . b) Diffraction X-ray spectrum for Cu-1,0% vol NbC reinforced alloy, 8 h at 300 rpm. Observed phases: Cu, CuFe_2O_4 , NbC, Cr_{23}C_6 and Fe.

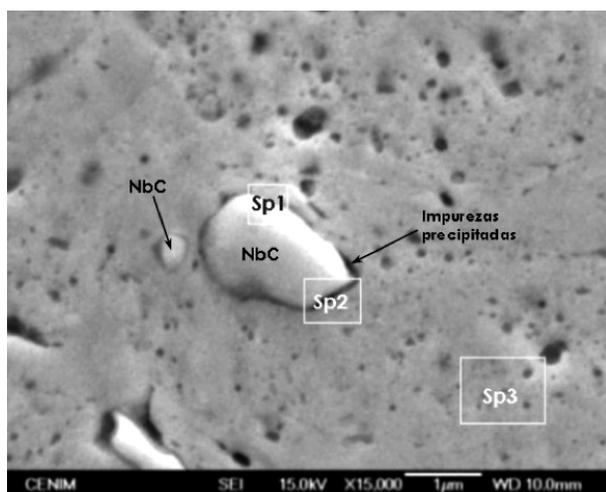


Figura 3. Imagen MEB de aleación reforzada Cu-0,5% vol NbC, 24 h molienda. a 153 rpm. Carburo de niobio con sitios de análisis Sp1(Cu, Nb y C); Sp2(Cu, C, O, Fe y Nb) ; Sp3(Cu, Fe, C y O).

Figure 3. SEM micrograph of Cu-0,5% vol NbC reinforced alloy, 24 h milled at 153 rpm. Niobium carbide with analysis spots Sp1(Cu, Nb y C); Sp2(Cu, C, O, Fe y Nb) ; Sp3(Cu, Fe, C y O).

tenedores para retirar el material reforzado en polvo. La presencia de cuproespineles es consecuencia de una reacción de precipitación de fases metaestables que ha ocurrido a la temperatura de consolidación de 923 K. Los espectros DRX obtenidos para los materiales reforzados a 153 rpm mostraron las mismas fases: cobre, NbC, $Cr_{23}C_6$ y $CuFe_2O_4$, sin la presencia de hierro libre residual, que se explica por el bajo contenido de hierro y cromo como impurezas atrapados en la matriz de cobre durante la molienda, impurezas que participan completamente en la reacción de precipitación.

El estudio de la microestructura de las aleaciones reforzadas, se realizó en las mismas muestras analizadas por difracción de rayos X, superficies preparadas mediante métodos convencionales de pulido, sobre las cuales se dio un pulido final con sílice coloidal para resaltar las fases precipitadas o partículas de segunda fase. En particular, para el material reforzado con 0,5% vol NbC, molido durante 24 h con la velocidad de molienda de 153 rpm, se observa que la microestructura está constituida por una distribución bastante homogénea de carburos de niobio con tamaños de partícula que varían entre 2 μm y 100 nm, como es posible observar con mayor magnificación (Fig. 3). No se observó, en ésta, una estructura bimodal formada por granos gruesos y granos finos, como se detectó en el material reforzado para tiempos menores de 8 h. Las zonas de grano grueso están constituidas, en este tipo de material reforzado, por granos equiaxiales de tamaño 5-10 mm que contienen maclas de co-

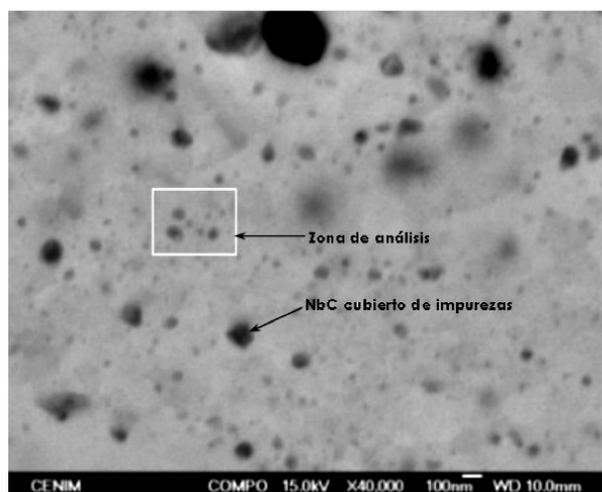


Figura 4. Imagen MEB de aleación Cu-0,5% vol NbC, 24 h molienda. a 153 rpm (40.000x). Recuadro blanco es zona de microanálisis EDS en partículas nanométricas.

Figure 4. SEM micrograph of Cu-0,5% vol NbC alloy, 24 h milled at 153 rpm.(40.000x). White board is microanalysis EDS zone on nanometric particles.

bre sin dispersión de carburos reforzantes. Las áreas macladas corresponden a zonas de cobre residual, donde el proceso de molienda no actuó sobre esa zona de las partículas de cobre y sólo están afectadas por la gran tensión residual del proceso de deformación plástica de ellas. El material compuesto, reforzado durante 24 h a 153 rpm, sugiere que la molienda fue completa con una efectiva reducción tanto de tamaño de partículas de cobre como de los carburos, como consecuencia de la alta dureza de estas cerámicas. En algunos tramos de borde de los carburos de niobio de mayor tamaño, se observa una fase oscura que concentra cantidades importantes de hierro, carbono y oxígeno asociadas a porcentajes variables de cobre, cuyos espectros muestran valores de los elementos detectados en los sitios de análisis "Sp1" y "Sp2", indicados en la figura 3.

Este fenómeno de óxidos compuestos, sin embargo, no se observa en otras zonas de borde muy fino y limpio que rodea a las cerámicas, lo que indica que la concentración de impurezas es selectiva. Con mayor magnificación (Fig. 4), es posible observar precipitados negros de tamaño nanométrico que varían de 10 a 20 nm, los cuales se concentran en límites de subgranos de la matriz de cobre, y que corresponden a precipitados compuestos de base hierro, carbono, oxígeno y niobio, como se determinó de los resultados del espectro EDS sobre recuadro (Fig. 4), cuyos porcentajes en peso son: carbono, 7,04; oxígeno, 0,42; hierro, 0,55; niobio, 0,90; cobre, Rem.

Microestructuras similares se observan para las aleaciones compuestas con 0,5% NbC con 24 h de mo-

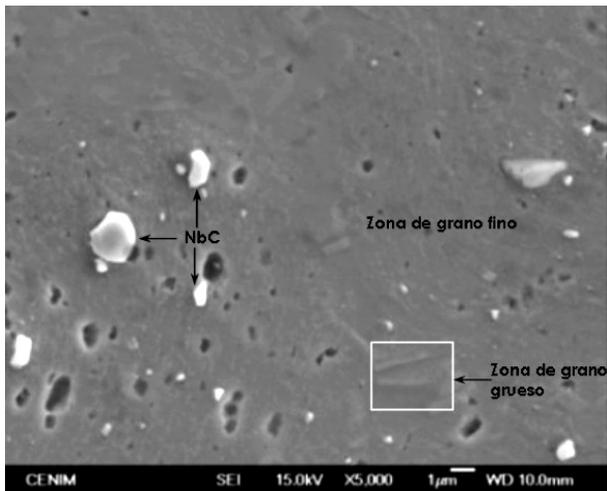


Figura 5. Imagen MEB de aleación Cu-1% vol NbC, 8 h mollienda, a 300 rpm. Estructura bimodal con zona de grano grueso (maclas de cobre) y zonas de grano fino.

Figure 5. SEM micrograph of Cu-1% vol NbC alloy, 8 h milled, at 300 rpm. Bimodal microstructure with coarse grained region (copper twins) and fine grained region.

lienda a 300 rpm, donde se aprecia una mayor densidad de óxidos alrededor de las cerámicas y también una mayor cantidad de partículas nanométricas de base hierro, arbono y oxígeno, resultado que está en concordancia con la mayor concentración de hierro atrapado correspondiente a 2,6% Fe.

La precipitación de estas fases metaestables en límites de subgranos que rodean o cubren en forma parcial la superficie de las cerámicas de reforzamiento, permite interpretar y entender los resultados obtenidos del espectro de difracción de rayos X mostrado en la figura 2 con la formación de cuproespinelas de estequiometría CuFe_2O_4 y la formación de carburos del tipo Cr_{23}C_6 y de nanopartículas ricas en hierro del tipo Fe_3C para 300rpm, como ha sido observado en otras aleaciones compuestas de cobre reforzadas por ZrC y ZrB_2 , obtenidas y caracterizadas por similares procesos y microanálisis [7 y 8].

Para mayores contenidos de carburo de niobio, se observan algunas variaciones microestructurales importantes para la aleación compuesta con 1% NbC, sometida a sólo 8 h de mollienda y velocidad de 300 rpm. En la figura 5, se observa una estructura bimodal heterogénea constituida por granos finos y otras zonas de grano grueso. En las zonas de grano fino, se destaca la dispersión de los carburos de niobio de tamaño de partícula inferior a 2 μm . Las zonas de grano grueso, muestran “cobre residual” con la presencia de maclas de cobre, como se observa en el recuadro de la figura 5, cuyo espectro EDS indica 1,18% Fe, 0,95% O y 3,67% C, además de una pequeña cantidad de Nb de 0,17% en peso, por la presencia cerca-

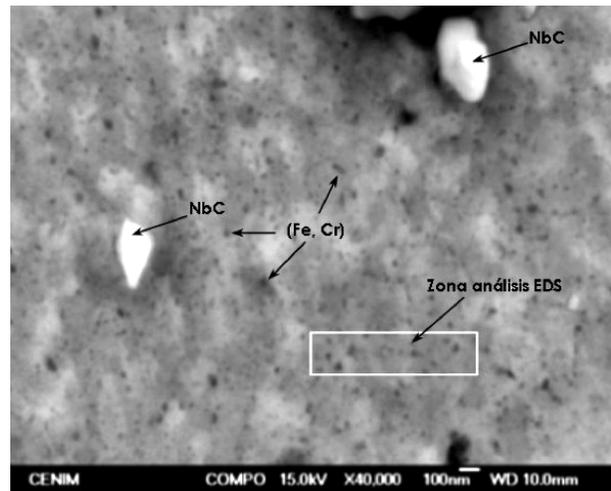


Figura 6. Imagen MEB de aleación Cu-1% vol NbC, 8 h mollienda, a 300 rpm. Zona cerca de macla de cobre. Se observan precipitados nanométricos. (40.000x). Cuadro blanco es de microanálisis EDS.

Figure 6. SEM micrograph of Cu-1% NbC alloy, 8 h milled at 300 rpm. Zone near the copper twins. Nanometric particles are observed. (40.000x). White panel is microanalysis EDS zone.

na de algún carburo de niobio bajo la superficie de análisis. Al examinar las zonas adyacentes con 40.000x de magnificación, como se observa en el recuadro de la figura 6, tomada en la zona cercana a las maclas de cobre, se observan múltiples partículas negras finamente dispersas de tamaño entre 10 a 30 nm, separadas entre ellas por distancias que más o menos varían entre 50 a 100 nm, cuyo espectro muestra contenidos importantes de carbono, oxígeno, hierro y cromo con contenidos (% en peso) de: 9,18% C, 1,62% O, 0,53% Cr, 2,51% Fe, 0,16% Nb y resto, cobre. Este y otros resultados similares medidos en la figura 6 indican que, sin duda, estamos frente a la presencia mayoritaria de precipitados de alguna fase metaestable, como CuFe_2O_4 , Cr_{23}C_6 , y Fe_3C , ubicados preferentemente en la frontera de grano de los subgranos de tamaño 100 a 200 nm, resultados en concordancia con los espectros DRX obtenidos, donde se detectó además hierro remanente. Un estudio detallado de las zonas de grano fino se realizó mediante microanálisis por MET al material reforzado con 1% vol NbC, molido a 153 rpm durante 24 h, como se observa en las figuras 7 y 8. Las imágenes de campo claro MET muestran partículas de NbC refinado de distintos tamaños, algunas de ellas ubicadas en límites de grano. Además, se observan partículas muy pequeñas de segunda fase de base (hierro, cromo y algo de carbono) de tamaño 10 a 20 nm ubicados en el grano fino de cobre. Como el tamaño de estas partículas es extremadamente pequeño para un análisis de precisión por EDS, no es posible definir si la fase metálica co-

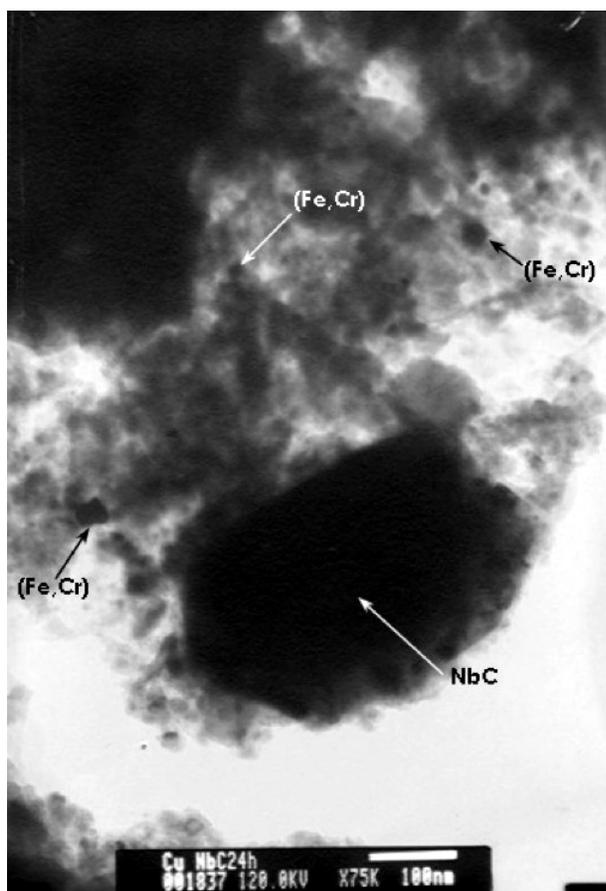


Figura 7. Imagen MET en campo claro de aleación reforzada Cu-1% vol NbC , 24 h a 153 rpm. Se observa partícula de NbC y partículas nanométricas precipitadas base (Fe, Cr).

Figure 7. Bright field TEM image of reinforced alloy Cu-1% vol NbC, 24 h at 153 rpm, showing a NbC particle and nanometric precipitated particles (Fe, Cr).

responde a un carburo del tipo Fe_3C , fase sigma (Fe-Cr) u otro compuesto. La presencia de estos precipitados nanométricos dispersos con una separación variable entre 50 a 100nm, sugiere un reforzamiento adicional del material compuesto por algún mecanismo del tipo Hall-Petch, como lo sugiere Arsenauld^[10], donde la mayor densidad de dislocaciones causada por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre las partículas y la matriz podría explicar el reforzamiento secundario observado y que estaría en concordancia con la resistencia a la tracción que presenta este compuesto.

3.3. Propiedades Mecánicas y Eléctricas

Los resultados de las propiedades mecánicas y eléctricas medidas, que incluyen resistencia máxima a la tracción ($s_{m\acute{a}x.}$) y dureza (HRB de los materiales reforzados Cu-NbC, consolidados en caliente) se muestran en la tabla II.

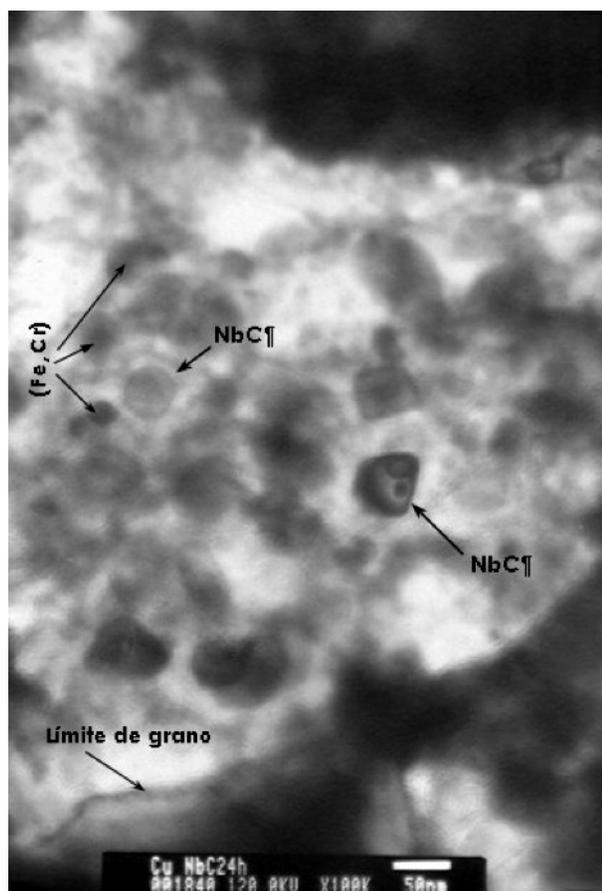


Figura 8. Imagen MET en campo claro en otra zona de aleación reforzada Cu-1% vol NbC , 24 h a 153 rpm. Se observan: límites de subgrano, partículas de NbC y partículas nanométricas precipitadas base (Fe, Cr).

Figure 8. Bright field TEM image of another zone of reinforced alloy Cu-1% vol NbC, 24 h at 153 rpm, showing : subgrain boundary, NbC particles and nanometric precipitated particles (Fe, Cr).

De los resultados de las propiedades mecánicas obtenidas, se desprende que la resistencia a la tracción de las aleaciones reforzadas Cu-NbC, experimenta un incremento importante con el aumento de la fracción de volumen de carburo de niobio. Se observó, al mismo tiempo, que la ductilidad decrece con el aumento de la fracción de cerámica, alcanzando porcentajes de alargamiento reducidos, del 1% para 300 rpm y 24 h de molienda. Aumentos en la velocidad de molienda y el tiempo también producen un incremento de la resistencia máxima pero, en menor proporción, resultados que concuerdan con los obtenidos para aleaciones reforzadas con otras cerámicas y de otros investigadores^[6, 7, 13, 14 y 17]. Por otra parte, se observa un ligero aumento en la dureza de los compactos (98 a 103 HRB) con el incremento del tiempo, la velocidad de molienda y la fracción de volumen de partículas de NbC. El material con menor fracción de

Tabla II. Resultados de las propiedades mecánicas y eléctricas de aleaciones Cu-NbC reforzadas y compactadas en caliente*Table II. Mechanical and electrical properties results of reinforced copper alloys hot consolidated*

	rpm	h	smáx. (MPa)	Dureza (HRB)	Cond. Eléctrica % IACS
Cu-0,5%NbC	153	8	270	74	82
		24	320	75	68
Cu-0,5%NbC	300	8	325	98	65
		24	350	100	63
Cu-1%NbC	153	8	378	97	60
		24	405	100	58
Cu-1%NbC	300	8	450	102	52
		24	500	103	50
Cobre puro	300	8	208	26	78

volumen de NbC molido a la menor velocidad, exhibe valores de dureza de 75 HRB, valor muy inferior a los otros resultados y que no varía con el tiempo de molienda. La baja dureza alcanzada se atribuye al escaso contenido en hierro y cromo incorporado durante la molienda (0,5% peso de hierro y 0,07% peso de cromo). En todas las aleaciones reforzadas, el incremento de la resistencia máxima y la dureza están relacionados con el mayor contenido de hierro, cromo, oxígeno y carbón atrapado durante el proceso de molienda, que explica el aumento de la resistencia máxima de 208 MPa para cobre puro a resistencias de 450-500 MPa, para el material reforzado con 1% vol NbC a 300 rpm, como se corrobora con los resultados del análisis químico de los polvos de cobre reforzados. Las variables de molienda, tiempo y velocidad, tienen un efecto particular y muy similar en el reforzamiento de los materiales compuestos, donde ambos aumentan principalmente el contenido de hierro por el mayor desgaste de las paredes del contenedor de acero inoxidable martensítico.

Combinando los resultados de propiedades mecánicas con la microestructura descrita previamente, se puede asegurar que el reforzamiento de los materiales compuestos Cu-NbC, está vinculado con la precipitación de partículas finas de carburos y óxidos compuestos formados durante los procesos de molienda y consolidación en caliente.

Son dos los mecanismos que actúan en conjunto, entre el carburo de niobio como cerámica reforzante con la presencia de estas partículas de segunda fase precipitadas como han sido postulados por otros autores [15-17 y 19]. Las partículas nanométricas como carburos de hierro y óxidos compuestos producen un refinamiento microestructural del grano, anclando los límites de grano que refuerza el material por el

mecanismo HALL-PETCH. El otro mecanismo está asociado a las partículas del refuerzo NbC, de tamaño menor a 5 μm , conocido como mecanismo de reforzamiento de OROWAN. Las partículas de cerámicas NbC, refinadas a tamaño menor que 5 μm durante la molienda, se dispersan en todo el volumen del grano de cobre. Como la unión entre cerámicas y matriz de cobre es incoherente, las dislocaciones sólo pueden avanzar a través de estas partículas por un mecanismo de OROWAN, incrementando así la densidad de dislocaciones con el consiguiente reforzamiento de la estructura.

Por último, de las propiedades eléctricas de las aleaciones reforzadas estudiadas, se observa que la conductividad eléctrica disminuye de 82 a 50% IACS (International Annealed Copper Standard), (100% IACS equivale a 58,0 m/ W mm²), a medida que aumenta la fracción de volumen de cerámica reforzante empleada y aumenta la cantidad de impurezas con el incremento de la velocidad y tiempo del proceso de molienda, como se deduce de los resultados, en la tabla II. Sin embargo, los resultados obtenidos para material reforzado con 1% vol NbC a baja velocidad de molienda ó material con 0,5% vol NbC a 300 rpm son muy satisfactorios puesto que las conductividades eléctricas son similares y en algunos casos superiores al de aleaciones (Cu-Al-Ti-C-O) comercializadas hoy en día [1] con propiedades como 48-50% IACS y 95 HRB de dureza para la fabricación de puntas de contactores en soldaduras MIG y soldaduras bajo inmersión. Otras aleaciones base cobre reforzadas con boro por molienda mecánica, utilizadas para componentes de contacto en circuitos de trenes, donde se requieren conductividades eléctricas superiores a 80% IACS, muestran concordancia con los resultados obtenidos para estas aleaciones reforzadas de cobre con la menor fracción de volumen de NbC.

4. CONCLUSIONES

El material compuesto de base cobre reforzado con carburo de niobio obtenido por molienda mecánica de polvos de cobre y NbC presenta impurezas de hierro, cromo, carbono y oxígeno. La contaminación por hierro y cromo se atribuye al desgaste del acero de bolas y paredes del contenedor por la fricción con NbC durante el proceso de molienda, contaminación que aumenta con el incremento de la fracción de volumen de carburo de niobio, tiempo y velocidad de molienda. La presencia de carbono y oxígeno como impurezas se relacionan con el dispersante utilizado.

El reforzamiento de estos materiales compuestos Cu-NbC, se obtiene por mecanismos combinados como la dispersión fina y homogénea de los carburos de niobio, que producen el refinamiento del tamaño de partícula y, adicionalmente, por una precipitación de partículas nanométricas de carburos de cromo y oxocarburos de hierro, en perjuicio de la conductividad eléctrica y la ductilidad de estos materiales compuestos.

Los mejores resultados, con una adecuada combinación de resistencia a la tracción que varía entre 378 a 405 MPa, dureza y conductividad eléctrica del orden de 100 HRB y 60% IACS, respectivamente, se obtienen para la aleación reforzada con 1% vol NbC sometida a molienda con velocidad de 153 rpm y tiempos variables entre 8 y 24 h.

Las propiedades mecánicas y eléctricas obtenidas para estos materiales reforzados son similares a las de otras aleaciones actualmente en producción y suficientes para estudiar la viabilidad de desarrollar alguna de ellas en forma masiva y comercializar su uso como material base para puntas de electrodos o contactores eléctricos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico otorgado al proyecto de cooperación internacional CONICYT-CSIC N° 2002-3-141 y al proyecto MAT 97/07/00 del CENIM, CSIC de España.

REFERENCIAS

- [1] M. HOFMOCKEL, *Proc. EURO PM2004*, vol. 1, Viena, Austria, 2004, pp. 231-236.
- [2] V. DOVYDENKOV y E. SHALUNOV, *Proc. 1998 PM World Congress*, Vol 1, pp. 373-377.
- [3] S.E. BROYLES, K. R. ANDERSON, J.R. GROZA, J.C. GIBELING *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 1.217-1.227.
- [4] S. NAGARJUNA y K. BALASUBRAMANIAN, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 3.375-3.385
- [5] M.A. MORRIS y D.G.MORRIS, *Mater. Sci. Eng.* A111 (1989) 115-127.
- [6] K.R. ANDERSON, J.R.GROZA, R.L. DRESHFIELD y D.ELIS, *Metall. Mater. Trans. A*, 26 (1995) 2.197-2.206.
- [7] M.L. LOPEZ, V. VERGARA, C. CAMURRI, J.A. JIMENEZ y O.RUANO, *EURO PM2004*, vol. 4, Viena, Austria, 2004, pp. 737-742.
- [8] M. LÓPEZ, D. CORREDOR, C. CAMURRI, J.A. JIMÉNEZ, *Mater. Characterization* 55 (2005) 252-262.
- [9] D.L.ELLIS y G.M.MICHEL, *Scr. Metall. Mater.* 24 (1990) 885-890.
- [10] M.LOPEZ, C.CAMURRI, V.VERGARA and J.A.JIMENEZ, *Rev.Metal. Madrid* 41 (2005) 308-312.
- [11] R. F. SINGER, W.C.OLIVER y W.D.NIX, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 1.895-1.905.
- [12] D. J. LLOYD, *Int. Mat. Rev.* 39 (1994) 1-23.
- [13] J.GARCIA, G.GARCES, P.PEREZ y P.ADEVA, *Rev.Metal. Madrid* 41(2005) 286-291.
- [14] R. PALMA y A. SEPULVEDA, *J. Mater. Sci. Forum* 416-418 (2003) 162-167.
- [15] R.J. ARSENAULD y N. SHI, *Mater. Sci. Eng. A* 81 (1986) 175-187.
- [16] I.E. ANDERSON y J.C. FOLEY, *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 599-608.
- [17] T.J. DOEL y P.BOWEN, *Composites A* 27 (1996) 655-665.
- [18] S.W.MILLER y F.J.HUMPHREYS, *Scr. Metall. Mater.* 25 (1991) 33-38.