

Estudio estructural de polvos Cu-Cr aleados mecánicamente*

C. Aguilar**, J. Marín***, S. Ordóñez**, D. Celentano****, F. Castro*****
y V. Martínez**

Resumen

El presente trabajo estudia cambios de tamaño de grano, microdeformación, probabilidad de falla de apilamiento, energía de falla de apilamiento y densidad de dislocaciones en mezclas de polvos de cobre con adición de 1 y 3% peso de cromo, sometidas a molienda mecánica de alta energía. Los perfiles de difracción de rayos X, obtenidos de las muestras, se analizaron con la metodología de Williamson-Hall (W-H). El tamaño de grano disminuyó con el incremento del tiempo de molienda, hasta valores de 106 y 59 nm para 1 y 3% peso Cr, respectivamente. A su vez los valores de microdeformación aumentaron con el tiempo de molienda. La probabilidad de falla de apilamiento, de igual forma, aumentó en función del tiempo de molienda. Se obtuvieron valores entre 1×10^{-3} - 8×10^{-3} para Cu-1% peso Cr y 3×10^{-3} - 8×10^{-3} para Cu-3% peso Cr. La energía de falla de apilamiento disminuyó en función del tiempo de molienda y porcentaje de cromo. Finalmente, los valores de densidad de dislocaciones se encuentran en un rango de 1×10^{14} - 1×10^{15} m/m³.

Palabras clave

Aleado mecánico. Cu-Cr. Tamaño grano. DRX. Fallas de apilamiento.

Structural study of Cu-Cr mechanical alloying powders

Abstract

The changes of grain size, microstrain, stacking fault probability, stacking fault energy and dislocations density on powder mixtures of copper with 1 and 3 weight % after high energy mechanical milling. The X-ray diffraction profile was analysed by Williamson-Hall (W-H) method. Grain size decreased with the increase of milling time, until values of 106 and 59 nm for 1 and 3 weight % Cr, respectively. As well microstrain increased with milling time. Stacking fault probability increased in function of milling time to value between 1×10^{-3} - 8×10^{-3} for Cu-1 weight % Cr and 3×10^{-3} - 8×10^{-3} for Cu-3 weight % Cr. The stacking fault energy decreased with milling time and amount of chromium. Finally, the dislocations density is between a range between 1×10^{14} - 1×10^{15} m/m³.

Keywords

Mechanical alloying. Cu-Cr. Grain size. XRD. Stacking faults.

* Trabajo recibido el día 3 de octubre de 2005 y aceptado en su forma final el día 4 de abril de 2006.

** Departamento de Ingeniería Metalúrgica- Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Avenida Libertador Bernardo O'higgins 3363, Santiago, Chile. vdpmarti@usach.cl

*** Comisión Chilena de Energía Nuclear, CCHEN. Av. Amunátegui 95, Santiago, Chile.

**** Departamento de Ingeniería Mecánica- Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, Avenida Libertador Bernardo O'higgins 3363, Santiago, Chile.

***** Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa, CEIT. Pº de Manuel Lardizabal, 15 (Bº de Ibaeta). Apartado 1.555 - 20009 - San Sebastián, España.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la civilización es cada vez más exigente con los materiales, por tanto, es fundamental desarrollar los materiales requeridos con las propiedades necesarias. En materiales que se emplean en alta tecnología, tales como para usos electrónicos, es conveniente reducir el tamaño de las estructuras a niveles nanométricos y subnanométricos^[1], debido a que la estructura de los materiales cuando es reducida a la escala nanométrica presenta, en algunos casos, nuevas propiedades físicas que no son aparentes en el estado macroscópico.

En la era de la información, el cobre es un metal interesante aplicado en componentes electrónicos requeridos para un alto flujo de información. Es ampliamente sabido que, este metal, posee dos aspectos a los cuales debe su interés, buena conductividad eléctrica y térmica.

En este contexto, se hace atractiva la fabricación de piezas de cobre, tales como: contactos eléctricos, filamentos, electrodos para soldadura^[2] y componentes electrónicos con estructuras nanométricas. Existen varios métodos para lograr materiales con estructuras nanométricas, como son: solidificación rápida^[3], deposición física y química de vapor^[4] y aleado mecánico (AM)^[3 y 4].

En el AM, si las partículas son metálicas, sufren severas deformaciones mecánicas, repetidas fracturas y soldaduras en frío, debido a las colisiones entre los medios de molienda y/o con el contenedor. Debido a lo anterior, la cantidad de defectos cristalinos (densidad de dislocaciones, principalmente) y microdeformación aumentan hasta un valor límite^[5] y el tamaño de grano disminuye, produciéndose un refinamiento microestructural hasta obtener estructuras nanométricas.

Otra ventaja de AM es extender los límites de solubilidad en equilibrio al estado sólido. En este sentido, lograr aleaciones cobre-cromo con estructuras nanométricas usando AM se presenta como una alternativa atractiva debido a que el cromo presenta una baja solubilidad al estado sólido en cobre (0,8% at. de cromo en cobre a temperatura eutéctica^[6]) y porque se ha reportado en algunas aleaciones preparadas por molienda, que la adición de cromo tiene un efecto positivo sobre el límite elástico y resistencia^[7] en aleaciones cobre-cromo.

En el presente estudio, se analiza la evolución, en función del tiempo de molienda, de: refinamiento microestructural del tamaño de grano, D (tamaño de cristalitas), microdeformación ($\langle \epsilon^2 \rangle$), probabilidad de falla de apilamiento (α), energía de falla de apilamiento (γ ó EFA) y densidad de dislocaciones (ρ) en mezclas de polvos Cu-1 y 3% peso Cr obtenidas por medio de AM. Todos los defectos mencionados ante-

riormente elevan la energía interna del sistema, a valores tales, que se podría extender además la solubilidad de cromo en cobre, si se considera que para lograr una aleación de Cu-10% at. Cr la energía requerida que se reportada en literatura, es alrededor de $\approx 7,5$ kJ/mol^[6].

2. TEORIA

La evolución microestructural de mezclas de polvos puede ser seguida por una sencilla metodología propuesta por Williamson-Hall^[8]. Este método se basa, principalmente, en el análisis del ancho medio (w) de los perfiles de difracción de los planos cristalográficos. Cuando un material es sometido a deformación plástica en frío, como en el caso del AM, los perfiles de difracción experimentan variaciones^[8] debido a la disminución del tamaño de grano, aumento de microdeformaciones y fallas de apilamiento, etc. y modifican su forma, ancho medio y, además, los desplazan a ángulos diferentes.

Se ha demostrado^[8] que una deformación uniforme, ϵ , está relacionada con el ensanchamiento de los perfiles de difracción según la forma (a) $w_d = 4\epsilon tg\theta$, donde, θ es el ángulo de difracción de Bragg. El tamaño de grano también afecta el ancho medio del perfil según, (b) $w_p = \lambda / (D \cos\theta)$, donde, λ es la longitud de onda de radiación característica de rayos X. Sumando y arreglando los términos correspondientes de las expresiones (a) y (b), se puede deducir la ecuación (1) donde, c es una constante entre 0,89 y 0,94.

El error instrumental debe ser restado de las mediciones experimentales. En caso que los perfiles de difracción sean tratados como una función de Lorentz queda como, $w = w_{exp} - w_{int}$ y, en el caso que sean tratados como una función de Gauss, $w^2 = w_{exp}^2 - w_{int}^2$, donde, w_{exp} es el ancho medio del perfil de difracción medido experimentalmente y w_{int} el ancho medio del perfil de difracción instrumental (error introducido por el equipo).

La ecuación (1), se resuelve gráficamente representando $w \cos(\theta)$ vs. $\text{sen}(\theta)$ y se denomina Williamson-Hall^[8]. Los datos representados se ajustan a una línea recta, en que la pendiente está relacionada con la microdeformación, ϵ , usando el valor de la intersección con la ordenada, se puede calcular el tamaño de grano.

$$w \cos\theta = \eta \text{sen}\theta + \frac{c\lambda}{D} \quad (1)$$

La pendiente de la grafica de Williamson-Hall (W-H) se relaciona con la microdeformación por medio de la siguiente expresión^[9]:

$$\eta = 2(2\pi)^{1/2} \langle \varepsilon^2 \rangle$$

La presencia de fallas de apilamiento en un material con estructura cúbica desplaza los perfiles de difracción de los planos cristalinos. Como no se puede determinar exactamente la posición de una falla se apilamiento por DRX, se introduce el concepto de probabilidad de falla de apilamiento (α). La expresión resumida que relaciona el desplazamiento de los perfiles de difracción con α , esta dada por la ecuación (2)^[10], para metales con estructura *fcc*. Donde θ_{111} y θ_{200} corresponden a los ángulos de Bragg de los planos {111} y {200}, respectivamente. El valor $D(2\theta)$ es la diferencia de ángulo del máximo de intensidad entre el material deformado (*def*) y un patrón, del mismo material, recocido (*rec*). Restando las ecuaciones (2a) y (2b) se obtiene una expresión (ec. (3)) para determinar el valor de α .

$$\Delta(2\theta)_{111}^0 = \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha \tan\theta_{111} \quad (2a)$$

$$\Delta(2\theta)_{200}^0 = -\frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha \tan\theta_{200} \quad (2b)$$

$$\begin{aligned} & (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{def}^0 - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{rec}^0 \\ &= \frac{-45\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha (\tan\theta_{200} + 1/2 \tan\theta_{111}) \end{aligned} \quad (3)$$

La presencia de fallas de apilamiento en materiales *fcc* desplaza los perfiles de difracción de los planos {111} hacia valores mayores de 2θ y la difracción de los planos {200} hacia valores menores de 2θ . El desplazamiento producido por fallas de apilamiento es pequeño y, por tanto, se puede confundir con otra fuente de desplazamiento (ej. cambio parámetro de red). Para evitar errores se eligen dos reflexiones que presenten desplazamientos opuestos, como las que se indicaron anteriormente.

Los valores de α ($\alpha = \alpha' + \alpha''$) corresponden a la probabilidad de falla de apilamiento intrínseca (α') y extrínseca (α''). Cuando se elimina un plano de átomos se denomina falla de apilamiento intrínseca y cuando se anexa un plano, extrínseca^[11].

Los perfiles difracción de rayos X de materiales deformados presentan ensanchamientos, desplazamientos y asimetrías, como se menciono anteriormente. Analizando esas características y con un adecuado tratamiento matemático, se puede calcular valores de densidad de dislocación (ρ). Con los datos de densidad de dislocaciones y microdeformación es posible

estimar la energía de falla de apilamiento (γ). Se ha demostrado que la energía de falla de apilamiento ejerce una importante influencia sobre las propiedades mecánicas de metales y aleaciones *fcc*^[12].

En general, se puede decir que, la probabilidad de encontrar una falla de apilamiento entre cualquier par de dos planos vecinos {111} en una estructura *fcc* es inversamente proporcional a γ . Esta energía es proporcional al área fallada del material y a la razón ρ/α , según la ecuación (4)^[13].

$$\gamma = \frac{Ga_0^3 w_0}{2\pi\sqrt{3}} \frac{\rho}{\alpha} \quad (4)$$

donde, G es el modulo de corte, a_0 es el parámetro de red y w_0 una cantidad que depende de la anisotropía elástica del cristal y el carácter de las dislocaciones. Por tanto, el problema para determinar γ se traduce, básicamente, en determinar los valores de ρ y α . El valor de α se calcula a partir de la ecuación (3). Existen varios métodos para determinar ρ ^[14], pero una expresión sencilla, propuesta en literatura a través de DRX es la ecuación (5)^[13]:

$$\rho = \frac{K_{hkl}}{a_0^2} \langle \varepsilon_L^2 \rangle' \quad (5)$$

donde, $\langle \varepsilon_L^2 \rangle' = \langle \varepsilon_L^2 \rangle - \langle \varepsilon_L \rangle^2$, (considerando que $\langle \varepsilon_L \rangle \approx 0$) y K_{hkl} una constante que depende del plano reflectante.

Al introducir la expresión (ec. 5) en la ecuación (4) y reducir los términos correspondientes, se logra una sencilla formulación para estimar γ , que se expresa con la ecuación (6)^[13]:

$$\gamma = \frac{GK_{hkl}}{a_0\sqrt{3}} \frac{\langle \varepsilon_L^2 \rangle'}{\alpha} \quad (6)$$

El valor de K_{hkl} se puede obtener a partir de la siguiente ecuación (7)^[13]:

$$K_{hkl} = \frac{24\pi E_{hkl}}{GF} \quad (7)$$

donde, E_{hkl} es la constante elástica en la dirección [khl] y F, una constante cuyo valor ha sido estimado del orden de 5^[13]. Valores típicos reportados en literatura para la constante elástica de Cu son, $E_{111} = 191,1$ GPa y $E_{100} = 66,7$ GPa^[15]. Se consideró solamente E_{111} para los cálculos realizados.

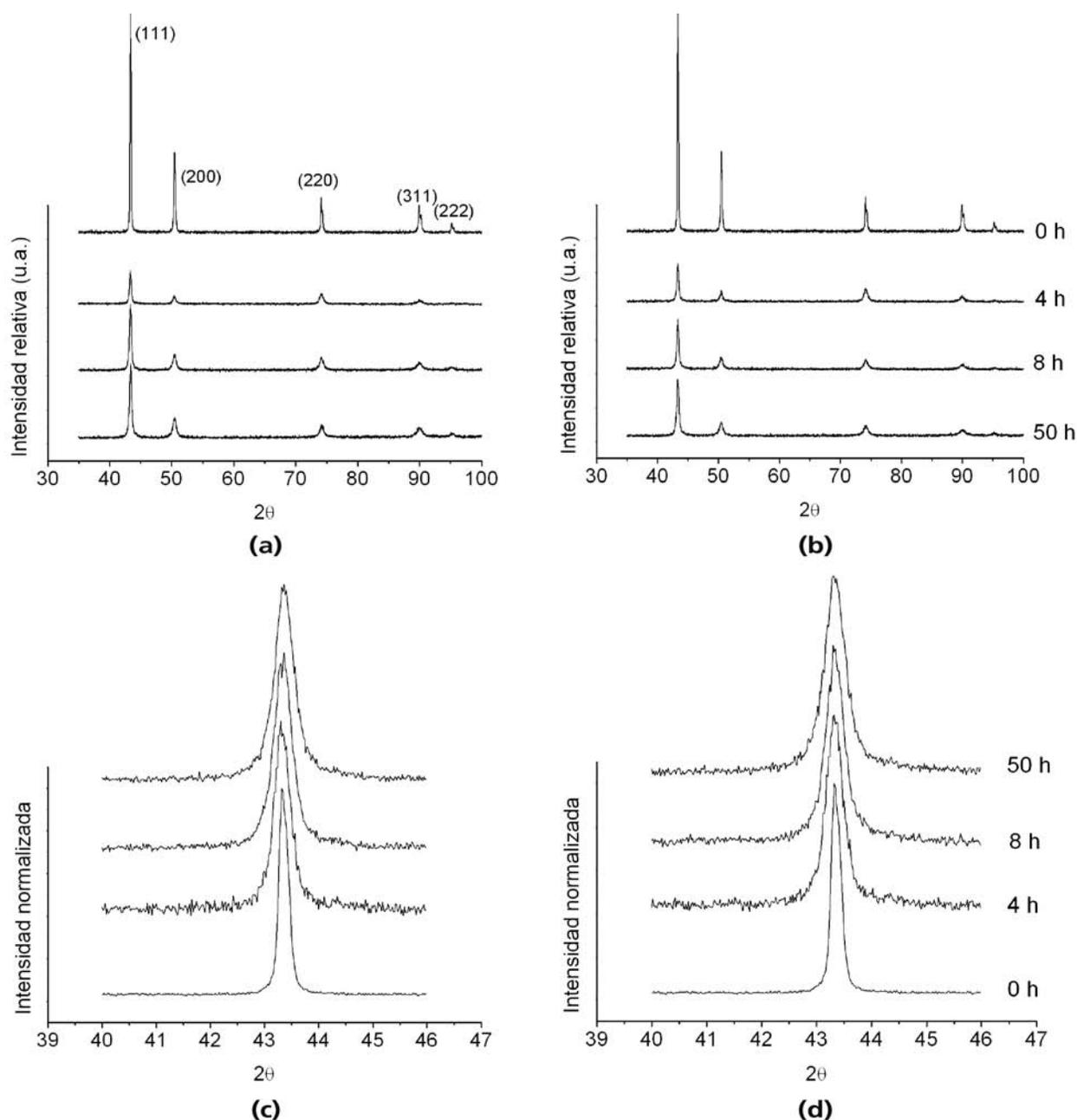


Figura 1. Cambio en los perfiles de DRX en función del tiempo molienda para mezcla Cu-1% peso Cr. (a) bolas de 8,0 mm; (b) bolas de 6,3 mm; (c) y (d) planos {111}, respectivamente.

Figure 1. Changes in the profiles of DRX with the milling time for Cu-1% wt. Cr (a) balls of 8.0 mm, (b) balls of 6.3 mm, (c) and (d) {111} planes respectively.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación de las mezclas de Cu-1 y 3% peso Cr se utilizaron polvos de cobre con un tamaño de partícula entre $-88 +33 \mu\text{m}$ con una pureza de 99,9% atómico, $\text{O}_2 < 1.000 \text{ ppm}$ y polvos de cromo con una granulometría de $-43 \mu\text{m}$ con pureza 99,0% atómico. Las pruebas se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D, con una velocidad de rotación de 1.725 r.p.m. Las mezclas de polvos fueron cargadas

en 2 contenedores de acero inoxidable (volumen de 25 ml), al interior de una cámara de guantes, Nitrogen Dry Box 850-NB con atmósfera controlada de argón. Un contenedor se cargó solamente con bolas de acero inoxidable de 6,35 mm y el otro con bolas de 8,00 mm de diámetro. Se utilizaron 8 ml de alcohol para evitar la soldadura en frío. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10. Los tiempos de molienda a que se sometieron los polvos estuvieron entre 4 y 50 h. Las difracciones de rayos X se llevaron a cabo

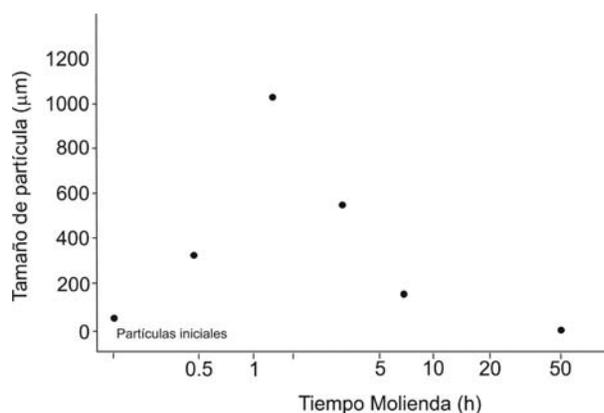


Figura 2. Evolución del tamaño promedio de partículas en función del tiempo de molienda.

Figure 2. Evolution of average size of particles with the milling time.

en un equipo Siemens D5000, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,15406$ nm y con paso de $0,02^\circ/\text{s}$. El rango de barrido de (2θ) fue entre 40 y 100° . Los perfiles de difracción se ajustaron a una curva tipo Lorentz.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1 a) y b) muestran un ejemplo de la evolución de DRX para la mezcla Cu-1% peso Cr en función del tiempo de molienda, para dos tipos de bolas 8,0 mm y 6,35 mm, respectivamente. Los números que se encuentran sobre cada perfil de difracción corresponden a los índices de Miller del plano correspondiente. Se observa que los perfiles de difracción a altos ángulos, prácticamente, han desaparecido a 50 h de molienda. A medida que aumenta el tiempo de molienda el ancho medio de los perfiles de difracción aumenta, presentando con ello el comportamiento típico de metales procesados por AM^[16], como se observa en las figuras 1 c) y d), con mayor claridad. Este ensanchamiento está asociado a la disminución del tamaño de grano nanocristalino y al incremento de la deformación plástica causada por el aumento en la densidad de dislocaciones y fallas de apilamiento, principalmente. Los perfiles de difracción, figuras 1 c) y d), han sido normalizados con respecto al máximo valor de intensidad para comparar el ensanchamiento producido.

El proceso de AM se caracteriza porque se producen en las partículas metálicas repetidas soldaduras en frío, fracturas y resoldaduras entre ellas^[16]. Transcurrido un tiempo de molienda, se alcanza un balance entre la razón de fractura (que tiende a disminuir el tamaño promedio de partículas) y la razón de soldadura (que tiende a incrementarlo). La figura 2 muestra la evolución del tamaño de partícula en fun-

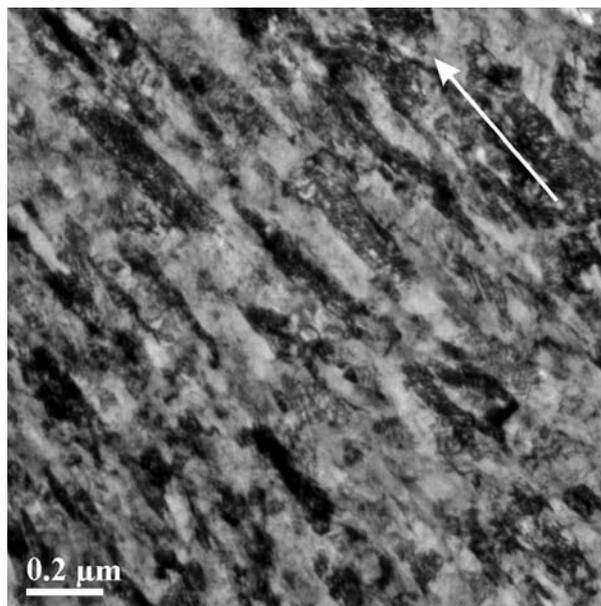


Figura 3. Estructura laminar obtenida por microscopía electrónica de transmisión de Cu-3% peso Cr, molida 0,5 h.

Figure 3. Lamellar structure obtained by transmission electronic microscopy of a Cu-3% weight Cr, with a milling time of 0.5 h.

ción del tiempo de molienda. Se observa que, para tiempos de molienda menores a 1 h, el tamaño promedio de partículas aumenta drásticamente, si se considera que las partículas iniciales de cobre y cromo poseen un tamaño aproximado de 43 nm. En esta etapa, (<1 h), la razón de soldadura entre partículas es superior a la razón de fractura, por ello, las partículas crecen. Este hecho está en acuerdo con lo que se ha expuesto en otros trabajos^[16]. El tamaño de partícula disminuye, aproximadamente como una función logarítmica, con el tiempo de molienda, como se observa en la figura; por tanto, el tamaño inicial de partícula es relativamente poco importante.

Para tiempos superiores a 1 h, comienza a producirse un refinamiento del tamaño de partículas, llegando a valores del orden de 1 µm para 50 h de molienda. El tiempo requerido para obtener un tamaño de partícula determinado depende, básicamente, de: tamaño inicial de partícula, características físicas de los polvos, tipo y características del molino, medios de molienda, agentes de control de proceso, etc., variables que también manejan otros autores^[2, 3 y 16]

En sistemas dúctil-dúctil, como cobre-cromo, en tempranos estados de AM, los componentes son aplanados, debido a que una cantidad de partículas son atrapadas cuando dos bolas de molienda colisionan. Este proceso se conoce como microforja. En el próximo estado, las partículas aplanadas se sueldan y forman la denominada estructura laminar de los componentes (en este caso cobre-cromo), como se observa

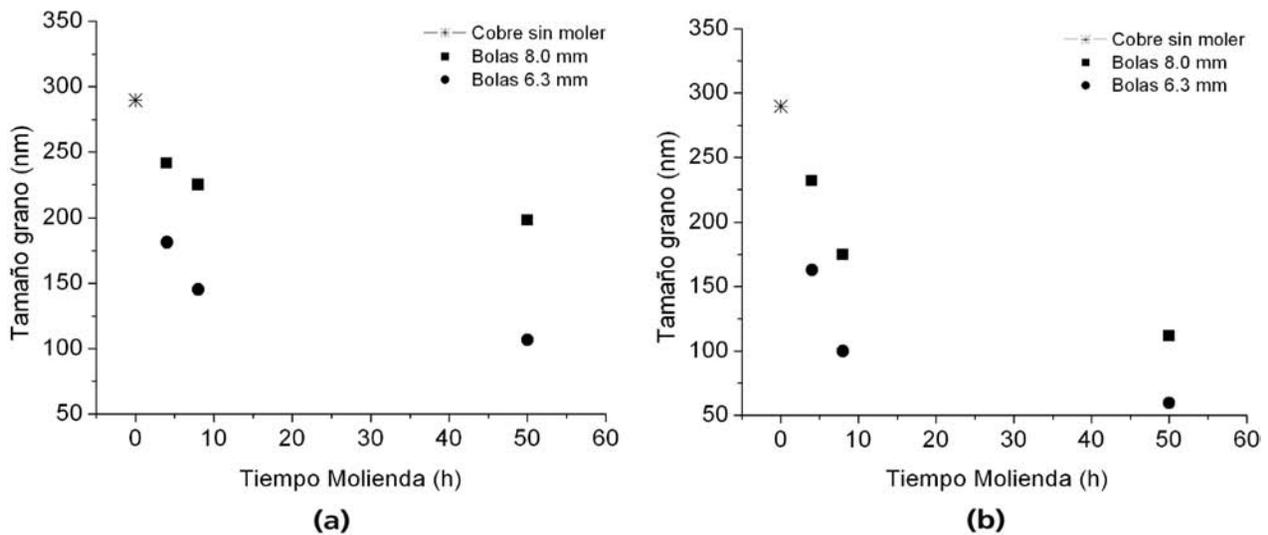


Figura 4. Evolución del tamaño de grano (D) en función del tiempo de molienda, (a) Cu-1% peso Cr y (b) Cu-3% peso Cr.

Figure 4. Evolution of grain size D) as function of the milling time, (a) Cu-1% weight Cr and (b) Cu-3% weight Cr.

en la figura 3, obtenida por microscopía electrónica de transmisión, para una mezcla Cu-3% peso Cr, molida 0,5 h. Se ha indicado en la parte superior derecha con una flecha, el sentido de la estructura laminar. Al continuar la molienda, el espesor de cada lámina va disminuyendo y la aleación mecánica comienza a producirse en este estado, debido a la disminución de la distancia de difusión o distancia interlamina y, también, por el incremento de los defectos cristalinos que aumentan la difusión de los componentes metálicos entre sí. Cabe señalar que no existen tiempos límites entre cada estado, si no que hay un gran traslape en cada uno de los estados.

Como se mencionó anteriormente, para estimar los cambios en el tamaño de grano nanocrystalino y los valores de microdeformación, se utilizó la metodología de Williamson-Hall. La evolución del tamaño de grano en función del tiempo de molienda se muestra en la figura 4. Se ha incluido en la gráfica, como referencia, el valor para polvos de cobre sin moler. Las tendencias para ambas mezclas y ambos medios de molienda son similares. Se observa que, a medida que se incrementa el tiempo de molienda, el tamaño de grano disminuye. Comparando ambas figuras (4a y b), se aprecia que los valores de tamaño de grano son menores en el caso de Cu-3% peso Cr. Este fenómeno se relaciona con la incorporación de una mayor cantidad de cromo en solución, ya que dentro de la dinámica de la molienda mecánica, además del incremento de la dureza por aumento en la cantidad de defectos cristalinos, se genera un endurecimiento por solución sólida de las partículas de cobre y, con ello, se facilita el proceso de fractura, con lo cual, el refinamiento nanoestructural se favorece. Otro factor expe-

rimental que permite validar la incorporación de soluto en solución esta relacionado con la disminución de EFA y del parámetro de red, a , lo que será discutido más adelante.

El cambio de la probabilidad de falla por apilamiento junto a los valores de microdeformación, se muestran en la figura 5. El símbolo de asterisco que aparece en todas las gráficas, representa la microdeformación de polvos de cobre sin moler. Se observa que en la medida que se incrementa el tiempo de molienda, α y $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ aumentan, debido a que ambos términos son función de la energía de impacto sufrida por los polvos metálicos durante la molienda. Esta figura muestra que los valores de $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ aumentan hasta un valor límite, alcanzado, aproximadamente, a 8 h de molienda. Los valores de microdeformación obtenidos para cobre deformado usando este mismo método (W-H) son similares a los reportados en la recopilación sobre materiales nanoestructurados fuertemente deformados plásticamente (*severe plastic deformation, SPD*), realizado por Valiev *et al.*^[17]. Ellos señalan que al interior del grano nanométrico existe un gradiente de deformación, alcanzando, ésta, un valor máximo en la zona cercana a la junta de grano misma y disminuyendo hacia el centro del grano.

Por otra parte, el incremento de $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ no es proporcional con el tiempo de molienda como podría esperarse, incluso en algunos casos, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ presenta una leve disminución, que está en acuerdo con lo que han expresado otros autores^[18] cuando se obtienen aleaciones por AM. Este comportamiento puede asociarse a dos fenómenos: por una parte, las dislocaciones, en materiales altamente deformados pueden arreglarse en configuraciones en las que son aniquiladas,

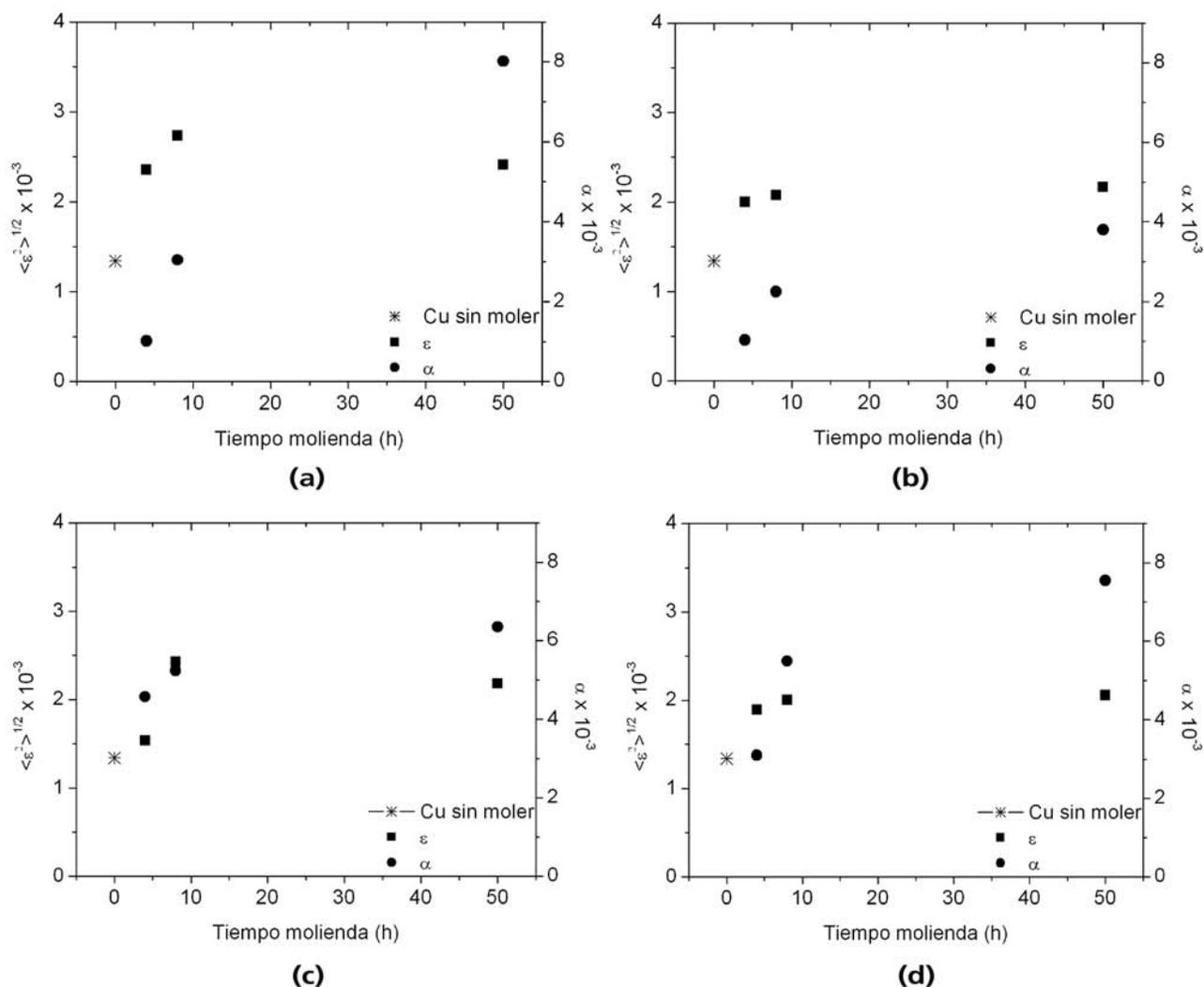


Figura 5. Cambio de probabilidad de falla de apilamiento y microdeformación en función del tiempo de molienda. (a) Cu-1% peso Cr, bolas 8,0 mm; (b) Cu-1% peso Cr, bolas 6,3 mm; (c) Cu-3% peso Cr, bolas 8,0 mm; y (d) Cu-3% peso Cr, bolas 6,3 mm.

Figure 5. Change of stacking fault probability and microstrain as function of the milling time (a) Cu-1% weight Cr, balls 8.0 mm; (b) Cu-1% weight Cr, balls 6.3 mm; (c) Cu-3% weight Cr, balls 8.0 mm; and (d) Cu-3% weight Cr, balls 6.3 mm.

disminuyendo con ello la microdeformación y, por otra parte, la ocurrencia de fenómenos de recristalización dinámica, ya que los polvos al deformarse plásticamente en una gran cantidad, promueven un descenso de la temperatura de recristalización del cobre, lo que sumado al incremento de la temperatura del sistema molienda-partículas, permite fenómenos de ablandamiento y endurecimientos continuos. Respecto a la temperatura, se puede decir que la temperatura externa de un contenedor usado en AM, después de un tiempo, alcanza un valor constante. Así, los valores medidos en diferentes experiencias con ambos contenedores fue, aproximadamente, 70°C. Se encontró una leve diferencia de temperatura medida (alrededor de 2°C) entre el contenedor con bolas de 6,3 y 8,0 mm. Pustov *et al.*^[19], publicaron valores similares usando un molino equivalente. Por lo tanto, considerando el

valor externo de temperatura, es posible pensar que, necesariamente, la temperatura interna debe ser mayor, con lo cual es factible que exista la posibilidad de procesos de recristalización dinámica de los polvos metálicos deformados.

Al comparar a igual porcentaje de cromo, los polvos molidos con bolas de mayor diámetro alcanzan valores superiores de $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, producto de una mayor energía de impacto. Si se considera el coeficiente de restitución η como constante^[20], se puede afirmar que la eficiencia promedio de transferencia de energía bola/polvos es constante. Por tanto, desde ese punto de vista, la energía transferida para deformación plástica con bolas de mayor diámetro es superior.

Respecto al cálculo de probabilidad de falla por apilamiento, α , se observa en la figura 5 que, para la mezcla Cu-1% peso Cr, se logran valores de α mayo-

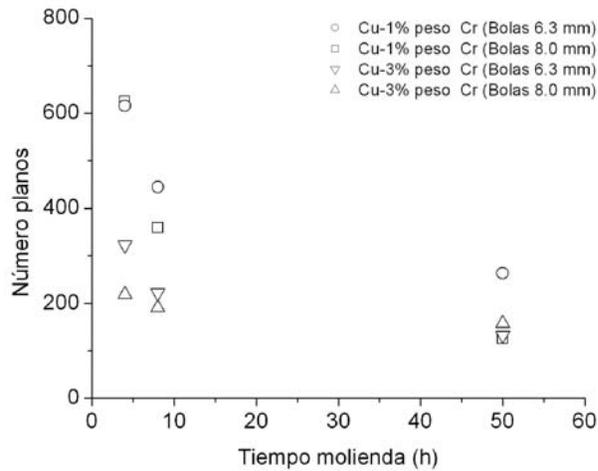


Figura 6. Cambio número promedio de planos {111} entre fallas de apilamiento en función del tiempo de molienda.

Figure 6. Change of average number of planes {111} between stacking fault as function of the milling time.

res cuando los polvos han sido molidos con bolas de mayor diámetro, (Fig. 5 a) y b)). Estos, varían entre 1×10^{-3} – 8×10^{-3} para bolas de 8,0 mm y 1×10^{-3} – 4×10^{-3} para 6,3 mm. Este hecho está relacionado con la cantidad de deformación plástica sufrida por los polvos durante la molienda, como se manifestó anteriormente. En cambio, este efecto, en la mezcla Cu-3% peso Cr no se aprecia tan claramente ya que los valores son similares. Se encuentran en el rango de 3×10^{-3} – 8×10^{-3} . Esta situación puede ser atribuida a que el porcentaje de soluto (cromo) que entra en solución afecta los valores de probabilidad de falla de apilamiento, energía de falla por apilamiento y parámetro de red del cobre, como ha sido verificado por diversos autores en trabajos anteriores^[13 y 21].

El valor recíproco de probabilidad de falla de apilamiento ($1/\alpha$ =capas) representa una falla de apilamiento sobre n capas de átomos del plano {111} en la dirección [111]^[10] en estructuras cristalinas fcc^[10]. En el presente trabajo se ha calculado este valor para ambas mezclas y tamaños de bolas y los resultados encontrados se presentan en la figura 6. En ella, se observa claramente que, por una parte, cuando se incrementa el tiempo de molienda para ambas mezclas y medios de molienda, el número de capas o distancia promedio entre fallas de apilamiento disminuye. Por otra parte, cuando se compara el número promedio de capas entre las dos mezclas, para un mismo tiempo de molienda, se encuentra que este número es menor para las mezclas con 3% peso de cromo, para tiempos bajos. Pero en la medida que el tiempo de molienda va aumentando, esta diferencia se hace cada vez menor, hasta llegar a ser prácticamente comparables para tiempos de 50 h. Es indudable que, a

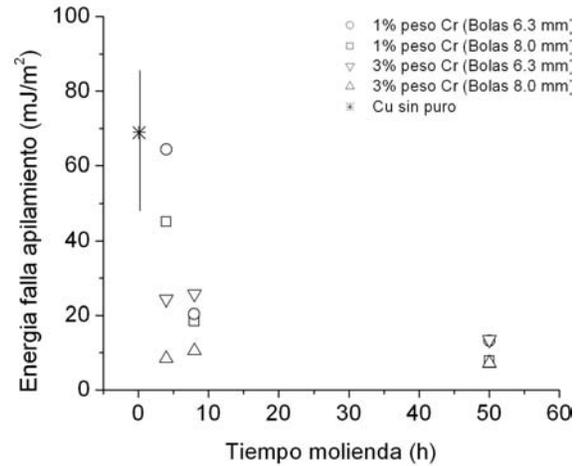


Figura 7. Evolución en la energía de falla de apilamiento en función del tiempo de molienda.

Figure 7. Evolution stacking fault energy as function of the milling time.

tiempos mayores de molienda, comienza a primar el mecanismo de endurecimiento por deformación sobre el de solución sólida, con lo cual, el efecto de la incorporación de soluto se minimiza. Esto es concordante con resultados encontrados en la literatura. Así por ejemplo, Kapoor *et al.*^[22] concluyen que el número promedio de capas disminuye en el cobre puro cuando se agrega 1% en peso de cromo y 0,1% en peso de circonio.

Los resultados anteriores también pueden ser analizados desde el punto de vista de la energía de falla de apilamiento y, al respecto, se encuentra que en aleaciones con estructuras fcc los valores de EFA dependen de la deformación plástica inducida por la molienda mecánica y de la composición química. Así, la literatura reporta que cantidades pequeñas de átomos soluto en solución generan descensos en los valores de EFA^[13 y 23]. Se ha demostrado que EFA ejerce una importante influencia en la estructura y propiedades mecánicas de metales y aleaciones con estructuras fcc^[24]. Para materiales con baja EFA, la separación entre dislocaciones parciales es grande y la fuerza requerida para la recombinación es alta. Al contrario, cuando EFA es alta, la fuerza necesaria para recombinar es pequeña. La variación de EFA en función del tiempo de molienda para ambos medios de molienda y ambos porcentajes de cromo, se muestra en la figura 7. Se ha puesto el valor de EFA para cobre puro sin moler en la figura, señalado con asterisco. A 0 h de molienda se ha puesto una línea vertical, para señalar el rango aproximado de valores de EFA que se han descrito en literatura para cobre puro^[22 y 25]. De la figura, se observa una disminución de EFA en función del tiempo de molienda y porcentaje de

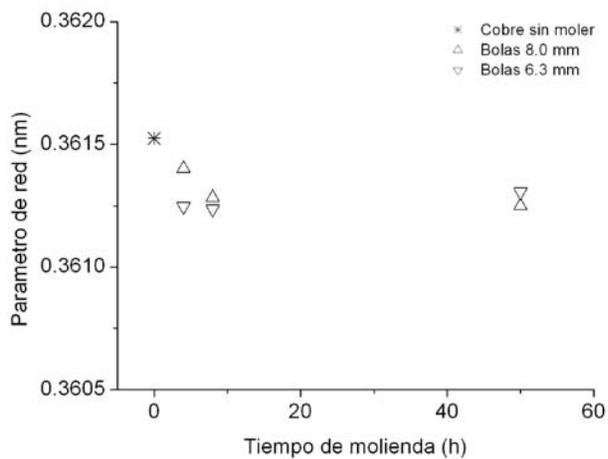


Figura 8. Cambio parámetro de red en función del tiempo de molienda para Cu-3% peso Cr.

Figure 8. Change lattice parameter as a function of the milling time for Cu- 3 wt.% Cr.

soluto en la mezcla. Así, para una mezcla de 3% peso de Cr los valores de EFA son menores, en relación a las mezclas de 1% peso de Cr, lo cual, se visualiza claramente para tiempos menores de 8 h de molienda. En la medida que el tiempo se incrementa, este comportamiento ya no se aprecia de forma tan clara, lo que está indicando que la incorporación del soluto no es la única variable que ejerce un efecto sobre la disminución de EFA. Lo que si está claro, es que la disminución de EFA trae consigo dos aspectos importantes: por una parte, que el área fallada entre planos compactos es mayor debido a que las dislocaciones parciales están más separadas y, por otra parte, las dislocaciones tienden a disociarse porque el deslizamiento cruzado se ve restringido, producto de los obstáculos al movimiento de las dislocaciones que permanecen con un alto nivel de tensión, de acuerdo a lo esperado^[15]. Así, por tanto, el coeficiente de endurecimiento se incrementa.

No se dispone de análisis químicos para la cantidad de cromo que ha entrado en solución, pero desde la figura 8 se aprecia que hay una disminución del parámetro de red del cobre. El parámetro de red fue calculado con el método propuesto por Cohen^[26]. En una primera aproximación, podría pensarse en usar la ley de Vegard para estimar la cantidad de cromo que ha entrado en solución, pero su uso genera incertidumbre, debido a que, ella, considera una variación lineal del volumen de la celda unitaria con respecto a la composición. Se sabe que en materiales fuertemente deformados las contribuciones a los cambios en el valor del parámetro de red son varias. Entre ellas, se destacan: porcentaje de soluto en solución, anisotropía, presencia de fallas de apilamiento, esfuerzos

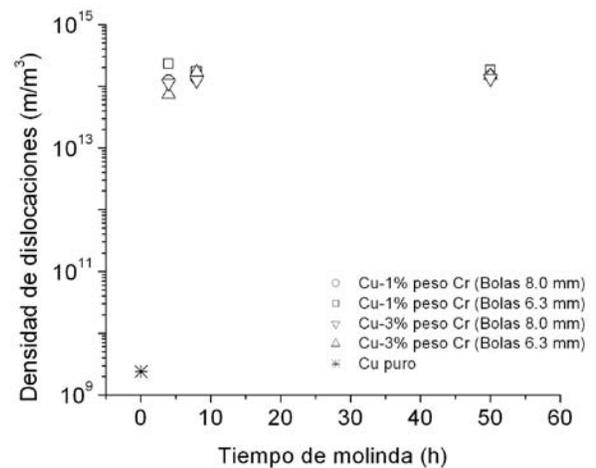


Figura 9. Densidad de dislocaciones de las mezclas de polvos en función del tiempo de molienda.

Figure 9. Dislocations density of the different powders mixtures as function of the milling time.

residuales y error instrumental en la medida de difracción^[13 y 25]. Se observa, en la figura 8, que el parámetro de red calculado (a) disminuye cuando se incrementa el tiempo de molienda. Los radios atómicos de cobre y cromo son cercanos, por tanto, cuando átomos de cromo entran en solución sólida, lo hacen de forma sustitucional. El radio atómico de cobre es mayor, por ello, al entrar átomos de cromo en solución, el parámetro de red de cobre experimenta una disminución. En la figura, se ha puesto el valor de a de los polvos puros de cobre sin moler utilizado en las moliendas, como un valor referencial.

La figura 9 presenta los cambios en la densidad de dislocaciones de las partículas de cobre en función del tiempo de molienda. En la gráfica se observa que, para ambas mezclas, los valores de ρ se encuentran entre 10^{14} y 10^{15} m/m³. Estos resultados están de acuerdo con los expuestos en otros trabajos con cobre deformado^[27] y dan cuenta de la gran cantidad de deformación plástica a que son sometidos los polvos durante el proceso de AM. Para tiempos largos de molienda el valor de ρ se va haciendo asintótico, lo cual, demuestra que se alcanza un estado de saturación de defectos cristalinos. Se observa, además, algunas variaciones en los valores determinados, lo que puede estar relacionado al fenómeno de recristalización dinámica que se ha comentado anteriormente. Por ejemplo, se ha encontrado en el sistema Ni-Zr, que dependiendo de la energía entregada por las bolas, el calor generado es suficiente para superar la temperatura de recristalización durante la molienda^[28].

Finalmente, en la figura 10 se muestran los valores de energías para diferentes fenómenos físicos que permiten individualizar y cuantificar sus efectos. Así,

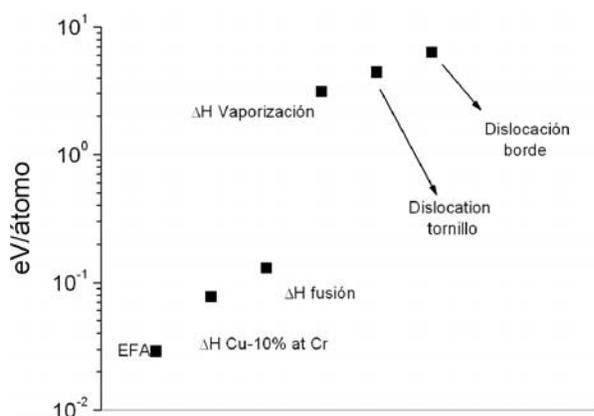


Figura 10. Diferentes tipos energías en cobre para diferentes fenómenos físicos y químicos.

Figure 10. Different types of energies for the copper related with the different physics and chemicals phenomena.

por ejemplo, los resultados encontrados en el presente trabajo han mostrado que la energía interna de las partículas de cobre ha aumentado debido a la presencia de defectos cristalinos principalmente, tamaños de granos nanométricos, fallas de apilamiento y dislocaciones. Usando la clásica expresión para estimar la energía elástica de una dislocación ($\xi = Gb^2 / (4\pi) \ln(R/5b)$ [29], donde, b es el vector de Burger, G el módulo de corte, R la dimensión del cristal considerado que es afectado por la presencia de una dislocación y asumiendo $G=48,3$ GPa [13], se verifica que los valores aproximados de energía elástica están entre 3 y 4 eV/átomo para una dislocación perfecta y entre 0,1 y 0,2 eV/átomo para una dislocación parcial. Por otra parte, si se consideran los valores extremos (mayor y menor) de EFA para cobre puro, de la figura 7, expresados todos ellos en unidades eV/átomo, se halla que son 4×10^{-2} y 1×10^{-3} eV/átomo, respectivamente. Por lo tanto, la energía total necesaria por la presencia de dos dislocaciones parciales (energía elástica dislocación parcial + EFA) es menor que la energía elástica de una dislocación perfecta. Así, en sistemas metálicos fuertemente deformados, se espera que éste baje su energía interna al generar dislocaciones parciales. Por tanto, así aumenta la probabilidad de falla de apilamiento. A modo de comparación, además, se han puesto los valores de $\Delta H_{\text{fusión}}$ y $\Delta H_{\text{vaporización}}$ [26].

5. CONCLUSIONES

- El tamaño grano disminuye para ambas mezclas Cu-1 y 3% peso Cr al aumentar el tiempo de molienda y la cantidad de cromo afecta el tamaño de grano final obtenido.
- La microdeformación aumenta hasta un valor límite en función del tiempo de molienda y luego

decrece levemente, compartimiento que se observa para ambas mezclas.

- En la medida que aumenta el tiempo de molienda, la probabilidad de fallas de apilamiento aumenta. La cantidad de cromo en la mezcla inicial afecta la probabilidad de falla de apilamiento en el sistema estudiado.
- La energía de falla de apilamiento disminuye para ambas mezclas y medios de molienda cuando se incrementa el tiempo de molienda. Mayor disminución se observa a bajos tiempos para una mezcla cobre-3% peso cromo.
- El parámetro de red disminuye para ambas mezclas y medios de molienda cuando se incrementa el tiempo de molienda.
- El número promedio de planos {111} entre fallas de apilamiento (para ambos medios de molienda) es menor cuando se incrementa el tiempo de molienda en ambas mezclas.
- Se produce solución sólida entre cobre y cromo por cuanto se verifica una disminución de parámetro de red y energía de falla de apilamiento.
- Los valores determinados de densidad de dislocaciones por medios de DRX, se encuentran entre 1×10^{14} - 1×10^{15} m/cm³.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo económico a CONICYT, Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico de Chile, FONDECYT, proyecto N° 1-03-0653, Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo, Universidad de Santiago de Chile y Programa para el Mejoramiento de la Calidad en la Educación Superior, MECESUP, proyecto UCH 0205.

REFERENCIAS

- [1] T.T. TSONG, *Mat. Sci. Eng. A* 286 (2000) 87-90.
- [2] D.G. MORRIS, M.A. MORRIS, BENGHALEM Y C. BISELLI, *Proc. 2nd Int. Conf. Structural Applications of Mechanical Alloying*, editado por F.H. Froes, American Society Metals, (1994) pp. 353-360.
- [3] T.R. ANANTHARAMAN Y C. SURYANARAYANA, *J. Mater. Sci.* 6 (1971) 11-35.
- [4] C. SURYANARAYANA, *Non-equilibrium processing of materials*, Pergamon Press, Primera Edición, Oxford, U.K., 1999, p. 10.
- [5] C. AGUILAR., S. ORDÓÑEZ, J. MARIN, F. CASTRO Y V. MARTÍNEZ, Artículo en revisión.
- [6] E. MA. *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 413-509.
- [7] J. GARCÍA-BARRIOCANAL, G. GARCÉS, P. PÉREZ Y P. ADEVA, *Rev. Metal. Madrid* 41 (2005) 281-290.
- [8] G.K. WILLIAMSON Y W.H. HALL, *Acta Metall.* 1 (1953) 22-31.

- [9] R.L. SNYDER, J. FIALA Y H.J. BUNGE, *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. IUCr, Oxford University Press Inc., Primera Edición, New York, USA, 1999. pp. 114-115.
- [10] B.E. WARREN, *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., New York, USA, 1990, pp. 289-290.
- [11] R.W. CHAN Y P. HAASEN, *Physical Metallurgy*. North-Holland. Cuarta Edición. Holanda, 1996, p. 1.710
- [12] P.J. FERREIRA Y P. MÜLLNER, *Acta Mater.* 46 (1998) 4.479-4.484.
- [13] R. ADLER, H. OTTE Y C. WAGNER, *Met Trans.* 1 (1970) 2.375-2.382.
- [14] T. UNGÁR, S. OTT, P. G. SANDERS, A. BORBÉLY Y J.R. WEERTMAN, *Acta Mater.* 46 (1998) 3.693-3.699.
- [15] R.W. HERTZBERG. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. Jhon Wiley & Sons. Tercera Edición, EE.UU., 1989, pp. 15-17.
- [16] C. SURYANARAYANA, *Mechanical Alloying and Mill*, Marcell Dekker. Primera Edición. USA, 2004, pp. 59-173.
- [17] R.Z. VALIEV, R. K. ISLAMGALIEV E I.V. ALEXANDROV, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
- [18] I. LUCKS, P. LAMAPARTER, E. J. MITTEMEIJER, *Acta Mater.* 49. (2001) 2.419-2.428.
- [19] L. YU. PUSTOV, S. D. KALOSHKIN, V. V. TCHERDYNTSEV, I. A. TOMILIN, E. V. SHELEKHOV, I. A. SALIMON. *Mater. Sci. For.* 360-362. (2001) 373-378.
- [20] H. HUANG, MP. DALLIMORE, J. PAN, P.G. MCCORMIK, *Mater. Sci. Eng. A.* 241 (1998) 38-47.
- [21] C. N. J. WAGNER Y J. C. HÉLION, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 2.830-2.837.
- [22] K. KAPOOR, D. LAHIRI, I. S. BATRA, S. V. R. RAO Y T. SANYAL, *Mater. Charact.* 54 (2005) 131-140.
- [23] P.C. J. GALLAGHER, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2.429-2.461.
- [24] A. M. CUITIÑO, *Mat. Sci. Eng. A* 216 (1996) 194-116.
- [25] R. P. REED Y R. E. SCHRAMM. *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 4.705-4.711
- [26] B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Second Edition. USA 1978, pp. 363-368.
- [27] T. UNGAR, S. OTT, P. G. SANDERS, A. BORBÉLY Y J. R. WEERTMAN, *Acta Mater.* 46 (1998) 3.693-3.699.
- [28] J. ECKERT, L. SCHULTZ, E. HELLSTERN Y K. URBAN, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 3.224-3.228.
- [29] J. WEERTMAN Y J. WEERTMAN, *Elementary Dislocation Theory*, McMillan Series in Materials Science, First edition, USA, 1966, pp. 49-50.