



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS**



**“CONDUCTA DE DENSIFICACIÓN EN FRÍO DE MEZCLAS Cu-Al Y
Cu-Al-SiC PROCESADAS POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA”**

Tesis para optar al grado de:

MAESTRA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

DEISY RAMÍREZ VINASCO

ASESOR:

PhD. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO

Morelia, Michoacán, México, Noviembre, 2013

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Carlos Alberto León Patiño por guiarme en la realización de este trabajo. Gracias por su paciencia, apoyo, por darme la oportunidad de crecer profesionalmente y aprender nuevas cosas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la oportunidad y el apoyo económico que me brindó mediante la beca 392905.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por permitirme pertenecer al programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

Al Dr. Rafael García por invitarme a ingresar al instituto y por el apoyo durante los trámites de ingreso. Gracias a usted me anime a viajar a México y es algo de lo que no me arrepiento. También al Dr. Víctor Hugo López por todo el apoyo recibido.

Al Dr. Gerardo Barrera por brindarme los conocimientos y herramientas necesarios para desarrollar una parte fundamental de este trabajo. Muchas gracias por tantas enseñanzas.

A los miembros de la mesa sinodal por brindarme su colaboración y apoyo para la culminación de este proyecto.

A todo el cuerpo académico, a los técnicos y personal del instituto.

A mis compañeros que se convirtieron en mi familia durante este tiempo Susana Osorio, Jose Luis Valenzuela, Bayron Santoveña e Isabel Pintor.

Agradezco especialmente a Antonio Barrera Villatoro por todo el apoyo emocional recibido, gracias por acompañarme en esta importante etapa.

DEDICATORIA

Dedico especialmente este trabajo a mis padres *Gustavo de Jesús Ramírez López* e *Inés Vinasco Chiquito* quienes me han apoyado incondicionalmente y han sido de gran importancia para crecer como persona y profesionalmente. A pesar de la distancia han estado en todo momento para brindarme amor, cariño y confianza. Siempre serán un gran ejemplo para mí.

A quien ha sido mi apoyo incondicional y ha llenado de hermosos momentos mi vida, *Antonio Barrera Villatoro*.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	I
DEDICATORIA.....	II
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
RESUMEN.....	XII
ABSTRACT	XIII
Capítulo I.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación	3
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Hipótesis	5
Capítulo II.....	6
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Materiales compósitos de matriz metálica.....	6
2.2 Aplicación de CMM en control térmico y empaquetamiento electrónico.....	8
2.2.1 Características del cobre, aluminio y carburo de silicio en CMM.....	10
2.3 Tecnología de polvos	11
2.3.1 Molienda mecánica	12
2.3.2 Variables experimentales del proceso de molienda mecánica	18
2.4 Compresibilidad de una masa de polvos.....	23
2.4.1 Compactación axial en frío	23
2.4.2 Comportamiento de polvos metálicos y cerámicos en la compactación.....	25

2.4.3	Parámetros que afectan la compresibilidad de una masa de polvos.....	26
2.5	Sistemas base cobre preparados por molienda de alta energía	28
2.6	Modelos usados para el estudio de compresibilidad.....	33
Capítulo III	41
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
3.1	Materiales.....	42
3.2	Preparación de mezclas Cu-Al y Cu-Al-SiC	42
3.3	Compactación axial en frío y curvas de compresibilidad	43
3.4	Caracterización de polvos precursores y compactos en verde.....	45
3.4.1	Difracción de rayos X y microscopía.....	45
3.4.2	Distribución y tamaño de partícula	46
3.4.3	Área superficial	46
3.4.4	Densidad.....	47
3.4.5	Dureza	47
3.5	Desarrollo de un modelo de compresibilidad	48
3.5.1	Modelado por redes neuronales artificiales.....	48
3.5.2	Modelado por análisis de regresión múltiple	49
Capítulo IV	50
4.	RESULTADOS	50
4.1	Caracterización de los polvos precursores	50
4.2	Caracterización estructural y compresibilidad de mezclas Cu-5Al	55
4.2.1	Efecto del tiempo de molienda en la morfología de la matriz Cu-5Al	55
4.2.2	Efecto del tiempo de molienda en el tamaño de partícula.....	59
4.2.3	Efecto del tiempo de molienda en la estructura de la matriz Cu-5Al	62

4.2.4 Efecto del tiempo de molienda en el área superficial y densidad de la matriz Cu-5Al	65
4.2.5 Efecto del tiempo de molienda en la dureza de la matriz Cu-5Al.....	67
4.2.6 Compresibilidad de la matriz Cu-5Al	70
4.2.7 Morfología de los compactos en verde de matriz Cu-5Al	73
4.2.8 Aplicación de modelos de compresibilidad en compactos Cu-5Al.....	77
4.3 Caracterización estructural y compresibilidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC.....	79
4.3.1 Efecto de la adición de SiC en la morfología, tamaño, área superficial y densidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC.....	79
4.3.2 Caracterización microestructural de polvos compósitos Cu-Al-SiC.....	85
4.3.3 Compresibilidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC	87
4.3.4 Aplicación de modelos de compresibilidad a polvos compósitos Cu-Al-SiC	92
4.4 Modelación de la conducta de densificación de los polvos compósitos Cu-Al-SiC	94
4.4.1 Modelado por redes neuronales artificiales (RNA).....	96
4.4.2 Modelado por análisis de regresión multivariado (ARM)	98
4.4.3 Validación de los modelos RNA y ARM.....	99
Capítulo V	105
5. CONCLUSIONES.....	105
RECOMENDACIONES	107
APÉNDICE A	108
REFERENCIAS	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1: Principales CMM comerciales [7]	7
Tabla II.2 Propiedades de compósitos de matriz metálica para materiales de empaquetamiento electrónico [2].....	10
Tabla II.3 Propiedades fundamentales del Cu, Al y SiC [11]	10
Tabla II. 4 Microdureza de las partículas de polvo [29].....	22
Tabla III.1 Variables del proceso experimental.....	42
Tabla IV.1 Área superficial específica de polvos cobre, aluminio y carburo de silicio.....	53
Tabla IV. 2 Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de matriz Cu-5Al obtenida a diferentes tiempos de molienda.	61
Tabla IV.3 Tamaño medio de cristalito, microestrés y parámetro de red calculado por el método Rietveld para las mezclas Cu-5Al en función del tiempo de molienda.....	64
Tabla IV.4 Valores de densidad aparente para la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.	67
Tabla IV. 5 Densidad en bulto y porcentaje de porosidad de mezclas Cu-5Al en función del tiempo de molienda.	73
Tabla IV. 6 Constantes del ajuste lineal y coeficiente de correlación (R^2) para las ecuaciones de compactación aplicadas.	77
Tabla IV.7 Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de polvos compósitos Cu-Al-SiC obtenida a tiempo constante de 2 horas.....	83
Tabla IV.8 Densidad en bulto y porcentaje de porosidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC en función del contenido cerámico.....	89
Tabla IV.9 Conducta de la densificación estudiada por los modelos de Heckel y Panelli y Ambrozio-Filho.	92

Tabla IV.10 Valores de σ_g para mezclas Cu-5Al en función del tiempo de molienda y la composición.....	96
Tabla IV.11 Valores de mínimo, máximo, promedio y desviación estándar de las entradas y la salida del modelo RNA.	97
Tabla IV. 12 Especificaciones de entrenamiento de la red neuronal.....	97
Tabla IV. 13 Comparación del valor de densidad relativa experimental y pronosticada para Cu-Al-7SiC molida por 2h.	100
Tabla IV. 14 Valores estadísticos calculados para los modelos RNA y ARM en el pronóstico de la densidad relativa de mezclas Cu-Al-SiC.	102
Tabla IV.15 Datos de validación y pronóstico para el modelo procesado RNA y ARM para la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Comparación de materiales para control térmico [1].	9
Figura 2.2. Etapas del aleado mecánico en un material dúctil–frágil [16].	14
Figura 2.3 Evolución de la microestructura de partículas de Cu-W durante la molienda de alta energía de polvos de Cu con 20% peso de W. La fase oscura es el Cu y la fase clara es W [17].	15
Figura 2.4 Morfología de polvos compósitos de AA-6061-10% TiO ₂ en función del tiempo de molienda [18].	16
Figura 2.5 Distribución de tamaño de partícula de micro y nanocompósitos de AA-6061-TiO ₂ en función del contenido cerámico [18].	17
Figura 2.6 Esquema de un molino planetario [20].	18
Figura 2.7 Tamaño medio de partícula y tamaño de la cristalita de polvos Al-2024 molido con los parámetros optimizados [21].	19
Figura 2.8 Tamaño de grano y microdureza Vickers de Cu/4% SiC en función del tiempo de molienda [27].	21
Figura 2.9 Variación de la microdureza de polvos Al y Al-2.5Mg en función del porcentaje de las partículas nanométricas de SiC [28].	22
Figura 2.10 Secuencia de compactación axial en frío. a) Llenado; b) Compactación; y c) Eyección del compacto en verde [14].	24
Figura 2.11 Curva de densidad vs presión en la compactación de polvos [12].	25
Figura 2.12 Relación típica presión-densidad en compactación de polvos metálicos y cerámicos [14].	26
Figura 2.13 Efecto de la presión de compactación en la densidad relativa de polvos Cu-4% SiC molidos a diferentes tiempos de molienda [27].	30
Figura 2.14 Curvas de compresibilidad de Cu reforzado con SiC [3].	32
Figura 2.15 Comportamiento del modelo Heckel con la densidad relativa en la región densidad 0.30-0.95 [51].	34

Figura 2.16 Comportamiento de densificación del modelo de Panelli y Ambrozio-Filho para algunos materiales [46].....	35
Figura 2.17 Comportamiento del parámetro A para compósitos AA-6061 en función de a) la composición para polvos micro y nanocompuestos y (b) el tiempo de molienda [18].	36
Figura 2.18 Curvas de compresibilidad para (a) CP Al y (b) Al-2.5Mg reforzados con nanopartículas de SiC [28].	38
Figura 2.19 Variación de la densidad relativa en función del porcentaje de TiO ₂ en la matriz y la presión de compactación para polvos AA6061-TiO ₂ predicho por el modelo ANFIS [56].	39
Figura 2.20 Análisis de coeficientes de regresión para la densidad en la región de baja y alta presión [24].....	40
Figura 3.1. Diagrama esquemático del desarrollo experimental.	41
Figura 3.2. Configuración de los contenedores al interior del molino planetario.	43
Figura 3.3. Arreglo experimental para realizar los ensayos de compactación axial en frío.	44
Figura 4.1 a) Histograma de tamaño acumulativo y b) distribución de frecuencia de tamaño de partícula para los polvos precursores cobre, aluminio y carburo de silicio.....	51
Figura 4.2 Micrografías por microscopía electrónica de barrido de los polvos de (a) cobre, (b) aluminio y (c) carburo de silicio.....	52
Figura 4.3 Porosidad de las partículas de Cu con FE-SEM.....	53
Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos x de polvos precursores de: a) cobre, b) aluminio y c) carburo de silicio.	55
Figura 4.5 Morfología de las mezclas Cu-5Al obtenidas por molienda mecánica en función del tiempo.	57
Figura 4.6 Morfología de Cu-5Al preparada a 24 horas de molienda.....	58
Figura 4.7 Mapeo de distribución de elementos de mezclas Cu-5Al molidas por un tiempo de 6 horas.	59
Figura 4.8 a) Histograma de tamaño acumulativo y b) distribución de frecuencia de tamaño de aglomerado partículas en matrices Cu-5Al.	60
Figura 4.9 Patrones de difracción de la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda (0, 2, 6, 12 y 24 horas).	63

Figura 4.10 Difractograma refinado de la mezcla Cu-5Al preparada por molienda de alta energía a 6 horas donde se muestra el ajuste y el residuo entre el valor experimental y el calculado por medio de refinamiento Rietveld.....	64
Figura 4.11 Área superficial específica de la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.	66
Figura 4.12 Curvas carga-desplazamiento obtenidas mediante ensayos de nanoindentación para matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.	68
Figura 4.13 Dureza y módulo de elasticidad reducido de la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.	69
Figura 4.14 Relación H/E (dureza/ módulo de elasticidad reducido) en función del tiempo de molienda para la matriz Cu-5Al.	70
Figura 4.15 Curvas de presión vs. densificación de las mezclas de Cu-5Al sujetos a diferentes tiempos de molienda.	71
Figura 4.16 Curva de compresibilidad para mezclas Cu-5Al en el rango de presiones de 100 a 360 MPa.....	72
Figura 4.17 Microestructura de los compactados Cu-5Al a tiempos de molienda de a) 0 horas, b) 2 horas, c) 6 horas, d) 12 horas y e) 24 horas a 250x (lado izquierdo) y 1000x (lado derecho).	75
Figura 4.18 Distribución de fases Cu y Al procesadas por a) molienda convencional y b) molienda de alta energía.	76
Figura 4.19 Datos experimentales graficados por la ecuación de Heckel.	78
Figura 4.20 Microscopia electrónica de barrido de polvos compósitos Cu-Al-SiC molidas a 2h.	80
Figura 4.21 Matriz Cu-5Al con contenidos de 10% vol. SiC en modo de a) electrones retrodispersados y mapeo elemental de b) Cu, c) Al y d) SiC.....	81
Figura 4.22 a) Histograma de tamaño acumulativo y b) distribución de frecuencia de tamaño de partícula para los polvos compósitos Cu-Al-SiC.....	82
Figura 4.23 Variación del área superficial específica de polvos compósitos Cu-Al-SiC en función del contenido cerámico.....	84
Figura 4.24. Densidad aparente de polvos Cu-Al-SiC en función del contenido cerámico después de 2 horas de molienda de alta energía.	85

Figura 4.25. Patrones de difracción de polvos compósitos Cu-Al-SiC con contenidos de 1 a 10% vol. de SiC después de 2h de molienda.....	86
Figura 4.26 Variación del tamaño medio de cristalito y microestrés para las mezclas Cu-5Al/SiC en función del contenido de SiC a tiempo constante de 2 horas.	87
Figura 4.27. Relación entre la presión aplicada y el grado de densificación de los compactos Cu-Al-SiC.....	88
Figura 4.28. Microestructura de los compactados Cu-Al-SiC con adiciones de partículas cerámicas de SiC: a) 1% Vol., b) 5% vol. y c) 10% vol. a 250x (lado izquierdo) y 1000x (lado derecho).	90
Figura 4.29. Distribución de partículas cerámicas en la superficie de los compactos en verde de Cu-Al-SiC: a) 1% vol, b) 5% vol y c) 10% vol.	91
Figura 4.30. Datos experimentales de compactos Cu-Al-SiC después de 2 horas de molienda de alta energía graficados por la ecuación de Panelli y Ambrozio-Filho.	92
Figura 4.31 Parámetro A en función del contenido cerámico de mezclas Cu-Al-SiC.	93
Figura 4.32 Porcentaje de densificación de las mezclas Cu-Al-SiC en función del tiempo de molienda y el contenido de SiC.....	95
Figura 4.33 Comparación de datos medidos y pronosticados por RNA para la densidad relativa (D) de mezclas Cu-Al-SiC.....	98
Figura 4.34 Valores de los coeficientes obtenidos del análisis de regresión multivariado para mezclas Cu-5Al-SiC.	99
Figura 4.35 a) Comparación y b) análisis de regresión entre valores experimentales y pronosticados por RNA y ARM para Cu-Al-7SiC.....	101
Figura 4.36 Comparación de datos medidos y pronosticados por RNA para la densidad relativa (D) de mezclas Cu-5Al.	103
Figura 4.37 Análisis de regresión entre valores experimentales y pronosticados para la densidad relativa por RNA y ARM para la matriz Cu-5Al.	104

RESUMEN

Estudios de tecnología de polvos ofrecen modelos que definen el comportamiento de compactación de sistemas frágiles y/o dúctiles, pero no existen modelos que definan la compresibilidad de una mezcla metal-cerámico. El principal objetivo de este trabajo de investigación es proponer un modelo que explique la conducta de densificación en frío en el sistema Cu-Al-SiC. Este trabajo envuelve la preparación de mezclas Cu-5Al y Cu-Al-SiC por un proceso de molienda mecánica de alta energía y la evaluación del grado de densificación en frío por curvas de compresibilidad en la obtención de compactos densos. El propósito de usar molienda mecánica de alta energía es embeber las partículas cerámicas en la matriz metálica para mejorar la distribución de fases, condición importante para lograr propiedades isotrópicas en materiales consolidados por sinterización. La función de la fase cerámica es reducir la densidad y el coeficiente de disipación térmica del material, mientras que la matriz es modificada con aluminio para disminuir su densidad y la temperatura de sinterización. La conducta de densificación de mezclas Cu-Al-SiC se estudió usando tres cantidades de refuerzo y se compara con la matriz Cu-5Al.

Se encontró que el proceso de molienda mecánica de alta energía conduce a obtener compactos en verde Cu-Al-SiC con una distribución homogénea del refuerzo en la matriz. El tiempo de molienda reduce la deformación plástica de la matriz permitiendo la fractura y la soldadura en frío de agregados; el proceso de fractura es acelerado por la adición de la fase cerámica. Ensayos de compresibilidad muestran que la conducta de densificación de las mezclas depende de diferentes factores. La etapa de reacomodo de partículas es mejor cuando una amplia distribución de partículas es obtenida por molienda de alta energía mientras que el endurecimiento mecánico gobierna el comportamiento de la etapa de deformación plástica. Además, la densificación de las mezclas Cu-Al-SiC disminuye con el contenido de refuerzo. Así, un grado de densificación de 73.7% es posible en mezclas con 10% SiC comparado con 78.3% para la matriz Cu-5Al preparada a las mismas condiciones. Finalmente, se desarrolló con éxito un modelo para determinar el comportamiento de compactación de mezclas Cu-Al-SiC con base a las propiedades microestructurales y físicas determinadas con una precisión cercana a 0.99.

ABSTRACT

This work involves the preparation of Cu-Al-SiC composite powders by a high-energy milling process and the study of their densification behavior by cold compaction. The goal of the milling process is to get embedded the ceramic particles in the metal matrix to enhance the distribution of the metal and ceramic phases in the compacts, an important condition to derive in isotropic properties of consolidated materials. For comparison purposes, compressibility tests of a Cu-5Al matrix prepared by high energy milling were performed; while additions of 1, 5 and 10 wt.% SiC were added to the matrix. It was found that the high-energy milling process effectively leads to Cu-Al-SiC composite powders with a homogeneous distribution of the reinforcement in the matrix. Compressibility essays showed that densification of the powders decreased with the reinforcement content; a densification of 73.7% was obtained for composites with 10% SiC compared to 76.0% for samples with 1% SiC at the maximum load applied. Milling time reduced the plastic deformation capacity of the matrix leading to fracture of the cold welded aggregates; the fracture process was accelerated by the addition of hard reinforcement particles. Thus, morphology of the powders changed from laminar, to fine fragments and coarse aggregates, affecting the compaction behavior.

Capítulo I

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compósitos de matriz metálica (CMM) tiene su origen en la necesidad de materiales con características y propiedades superiores a las que presentan los metales, cerámicos y aleaciones convencionales. Los CMM son una atractiva clase de materiales que ofrecen una gran variedad de aplicaciones estructurales y funcionales que pueden ser diseñadas con una combinación de características físicas y mecánicas difíciles de lograr por cualquier material en forma individual.

Los materiales CMM pueden diseñarse para el control de propiedades como conductividad eléctrica y térmica, resistencia química a ambientes agresivos y resistencia mecánica a la fatiga y a la fractura. De este conjunto de características, los materiales CMM ofrecen mayor resistencia y rigidez que el elemento de la matriz, excelente resistencia al desgaste y bajo coeficiente de expansión térmica [1]. Las propiedades físicas y mecánicas se pueden variar en un rango muy amplio al seleccionar adecuadamente la compatibilidad de propiedades del sistema metal-cerámico, la fracción volumétrica del refuerzo y la forma del mismo (fibras o partículas). Una selección apropiada de los componentes puede derivar en materiales con excelente conductividad térmica y eléctrica, ligereza y bajo coeficiente de dilatación térmica, lo que los hace candidatos potenciales para aplicaciones en control térmico de dispositivos electrónicos y materiales de empaquetamiento electrónico. La matriz se basa en metales como aluminio, cobre, titanio, entre otros [2]. Generalmente el refuerzo es cerámico; los principales materiales usados son nitruros (AlN , Si_3N_4), óxidos (Al_2O_3 , BeO) y carburos (SiC , TiC).

El grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH ha realizado investigación en la síntesis de materiales compósitos de matriz metálica para aplicaciones funcionales y estructurales del tipo Al/SiC , $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$,

Al/TiC, Mg/TiC, Cu-Ag/AlN, Cu/Al₂O₃, Cu/TiC y Ni/TiC. Aun cuando el principal objetivo de este trabajo es estudiar la conducta de densificación en frío del sistema Cu-Al-SiC, el fin práctico que tiene este material en su potencial como compuesto de matriz metálica para aplicaciones de disipación térmica, condujo primero a estimar algunas de sus propiedades termofísicas empleado modelos propuestos en la literatura para matrices metálicas con rellenos particulados. Esto permitió establecer que las composiciones usadas en este trabajo se encuentran en el rango de aplicación. De manera particular, el rango de valores de conductividad térmica estimado para fracciones de 0 a 10% de SiC es de 344-366 W/mK, valor que cumple con las necesidades de materiales empleados en dispositivos de empaquetamiento electrónico.

En la preparación de materiales compósitos por tecnología de polvos es importante tener distribución homogénea de las partículas cerámicas en la matriz, lo que es esencial para alcanzar propiedades isotrópicas del compuesto [3]. La molienda convencional usualmente presenta problemas de segregación, por tal motivo es recomendable usar la molienda mecánica para la preparación de mezclas metal-cerámico con el fin de que el refuerzo quede embebido en la matriz y disminuyendo la segregación de fases [4, 5]. La densificación en frío se logra en la etapa de compactación de las mezclas preparadas por la molienda; la conducta de densificación es basada en la medida de la densidad relativa de la masa de polvos en función de la presión de compactación. La densificación de metales y cerámicos es frecuentemente estudiada por curvas de compresibilidad, pero existe muy poca información de un sistema metal-cerámico.

El presente trabajo estudia la conducta de densificación de dos series de mezclas por un método de tecnología de polvos. La primera serie consiste en la matriz Cu-5Al, mientras en la segunda se agregaron partículas de SiC a la matriz. Se investiga el uso de la molienda mecánica de alta energía en la capacidad de distribuir homogéneamente las fases metal-cerámico y su relación con las características microestructurales de las mezclas de polvos. Los ensayos de compactación se realizan con el fin de definir la conducta de densificación por compactación axial en frío que permitan obtener compactados de máxima densificación que permitieran lograr su consolidación en caliente por sinterización sin presión. El Capítulo 2 de la tesis resume los conceptos y aplicaciones de compósitos de metal metálica; conceptos de molienda mecánica y su importancia en el estudio de mezclas metal-cerámico; aspectos

importantes de la compactación axial en frío; y modelos de la literatura que permiten evaluar el comportamiento de una masa de polvos durante la compactación. El Capítulo 3 detalla la metodología experimental empleada en la preparación y caracterización de las mezclas. Finalmente, el Capítulo 4 de resultados y discusión describe las características de los polvos precursores, las propiedades microestructurales y la conducta a la compresibilidad de las mezclas Cu-5Al y Cu-Al-SiC procesadas por molienda de alta energía. El estudio representa un esfuerzo en la obtención de un modelo que prediga el grado de densificación de mezclas metal-cerámico en base a los estudios de compresibilidad y propiedades físicas de las mezclas preparadas por molienda de alta energía.

1.1 Justificación

En la síntesis de materiales por tecnología de polvos para aplicaciones en empaquetamiento electrónico, la conductividad eléctrica y térmica se maximiza a valores reducidos de porosidad, ya que los poros representan barreras térmicas y eléctricas. La etapa final de procesamiento de un compuesto vía tecnología de polvos es el proceso de sinterización, cuyo objetivo es la densificación por difusión de masa en un sistema térmicamente activado. Para incrementar la densificación de un sinterizado, es necesario tener compactados verdes de mínima porosidad residual que maximicen el número de contactos entre partículas en beneficio del transporte másico; de ahí la importancia de estudiar la conducta de densificación en frío de polvos compósitos en sistemas dúctil-frágil en base a la propiedades físicas, en aras de obtener compactados densos, libres de defectos laminares. Al emplear diferentes adiciones de relleno SiC, el proceso de molienda de alta energía de mezclas Cu-Al-SiC inducirá un producto de molienda con diferente tamaño de partícula, además de diferencias microestructurales como morfología y fases presentes al adicionar 5% peso de aluminio en la matriz de cobre. Estos fenómenos de molienda deben ser cuidadosamente estudiados en la propuesta de un modelo que represente el efecto de los parámetros microestructurales en la conducta de densificación en frío de mezclas Cu-Al y Cu-Al-SiC, donde las partículas de refuerzo queden integradas en el bulto de las partículas de la matriz.

1.2 Objetivos

Objetivo General

Estudiar la evolución microestructural y la conducta de densificación axial en frío de mezclas de polvos Cu-Al y Cu-Al-SiC obtenidas por molienda de alta energía en la preparación de compactos precursores de compósitos Al-Cu/SiC.

Objetivos particulares

- Estudiar el efecto del tiempo de molienda en la evolución microestructural de la matriz Cu-Al preparada por molienda mecánica empleando un molino planetario de alta energía.
- Estudiar el efecto de la adición de SiC en la distribución de las fases metal y cerámica en los polvos compósitos Al-Cu-SiC preparados por molienda de alta energía.
- Realizar refinamiento Rietveld por difracción de rayos X para determinar cambios microestructurales en las mezclas Cu-Al y Cu-Al-SiC después del proceso de molienda.
- Evaluar la conducta a la compresibilidad por medio de curvas de densificación en función de la presión de los diferentes polvos compósitos Al-Cu-SiC por compactación axial en frío.
- Establecer un modelo que prediga el grado de compactación de mezclas metal-metal Cu-Al y metal-cerámico Cu-Al-SiC en base a los estudios de compresibilidad y propiedades físicas de los polvos compósitos empleando redes neuronales artificiales.

1.3 Hipótesis

La adición del cerámico SiC en una matriz Cu-Al reduce la expansión térmica y densidad del material resultante en beneficio de las características termofísicas que debe ofrecer un material con aplicaciones en empaquetamiento electrónico. Modelos actuales en la literatura definen el comportamiento de densificación en frío de polvos metálicos o cerámicos por curvas de compresibilidad. La propuesta de un modelo que represente la conducta a la densificación de mezclas metal-cerámico del tipo Al-Cu-SiC, permitirá definir el efecto de las propiedades físicas en la obtención de cuerpos verdes altamente densificados que faciliten la consolidación en caliente de compósitos metal-cerámico de baja porosidad residual para aplicaciones en empaquetamiento electrónico y manejo térmico. La molienda mecánica de alta energía de mezclas Al-Cu-SiC permitirá la formación de partículas compósito, donde la matriz metálica que envuelva a la fase cerámica evitará los contactos verdaderos entre partículas duras, mejorando el grado de densificación respecto a mezclas convencionales en la obtención de compactados densos, precursores de sinterizados Al-Cu/SiC.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiales compósitos de matriz metálica

Un material compósito se define como la combinación de dos o más materiales distintos a nivel macroscópico, cada uno de los cuales conserva sus propiedades distintivas, para crear un material único con propiedades que no pueden lograrse con cualquiera de los materiales convencionales.

Los materiales compósitos consisten de una fase continua llamada matriz y otra dispersa denominada relleno. En función de las características del relleno los compósitos se clasifican como: reforzados con fibras cortas (*whiskers*, del idioma inglés), reforzados con fibras largas y reforzados con partículas. También se clasifican dependiendo de la naturaleza de la matriz que se utilice: cerámica, polimérica y metálica [6].

Importantes aplicaciones de compósitos de matriz metálica (CMM) en transporte terrestre, control térmico e industria aeroespacial, han sido posibles por las propiedades funcionales que incluyen alta eficiencia estructural, excelente resistencia al desgaste e interesantes características térmicas y eléctricas. Las principales ventajas de los CMM frente a otro tipo de compósitos son las siguientes:

- Alta resistencia y rigidez
- Mejores propiedades transversales
- Alta conductividad térmica y eléctrica

Los CMM son reforzados indistintamente con materiales cerámicos en forma de partículas, fibras o alambres. La Tabla II.1 muestra los sistemas de compósitos de matriz metálica más importantes de uso comercial [7].

Tabla II.1: Principales CMM comerciales [7]

Matriz	Refuerzo	Aplicaciones
Aluminio	Partículas de SiC y B ₄ C	Disco de frenos, pistones, componentes de automóviles
	Monofilamentos de C, B, SiC, Al ₂ O ₃	Palos de golf, bicicletas
	Fibras discontinuas de Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Componentes de maquinaria
	Fibras cortas de SiC	Palos de golf, bicicletas
Magnesio	Partículas de SiC, B ₄ C	
	Monofilamentos de C, Al ₂ O ₃	
	Fibras cortas de SiC	
Titanio	Partículas de TiC	Protectores térmicos
	Monofilamentos de SiC, Al ₂ O ₃ metalizado	Componentes de alta temperatura, componentes resistentes a la corrosión, material de piel para naves espaciales
Cobre	Partículas de SiC, B ₄ C, TiC	Disipadores de calor y empaquetamiento electrónico
	Monofilamentos de C, SiC	
	Alambres de Nb ₃ Ti, Nb ₃ Sn	Superconductores
Superalaciones	Alambres de Tungsteno	Ingeniería de turbinas de aviones que operan a temperatura de 900°C

Debido a las propiedades mecánicas que pueden ser conferidas a los materiales compósitos de matriz metálica, estos tienen un particular enfoque en aplicaciones estructurales, especialmente en la industria automotriz y aeroespacial. Sin embargo, los materiales compósitos son también de interés para aplicaciones funcionales cuando son diseñados con

óptimas propiedades termofísicas, además de mostrar baja densidad y resistencia a la fatiga, lo que los hace candidatos para ser usados como materiales de empaquetamiento electrónico. Actualmente, compósitos de Cu-Mo, Cu-W y Al-SiC son empleados en la fabricación de dichos componentes por su elevada conductividad térmica (CT) y su bajo coeficiente de expansión térmica (CET) [2].

En general, las aplicaciones funcionales de los CMM se fundamentan en tres propiedades:

- Bajo a moderado coeficiente de expansión térmica
- Conductividad térmica elevada
- Conductividad eléctrica elevada

2.2 Aplicación de CMM en control térmico y empaquetamiento electrónico

Los materiales de empaquetamiento electrónico cumplen la función de transmitir señales de circuito integrado a circuito integrado; proporcionan potencia a los circuitos integrados; generan interconexiones para formar un nivel jerárquico; y protegen tanto mecánicamente como ambientalmente a los mismos [8].

El control térmico es un aspecto importante en el diseño de equipos electrónicos modernos pues el desempeño es afectado significativamente por la temperatura. Para que un material compósito tenga aplicaciones en el área de control térmico debe tener alta conductividad térmica (λ) y alta conductividad térmica específica (λ/ρ); se recomienda valores de $4-7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ de coeficiente de expansión térmico (CET) para que coincida con los valores de sustratos semiconductores y cerámicos, evitando la acumulación de tensión residual en el área de contacto. La Figura 2.1 muestra aquellos materiales con alto rendimiento para el control térmico y que cuentan con buena relación (λ/ρ) [1]. Metales como cobre, aluminio y hierro muestran características de conductividad térmica adecuadas para ser considerados en aplicaciones de empaquetamiento electrónico, sin embargo tienen alto coeficiente de dilatación térmica.

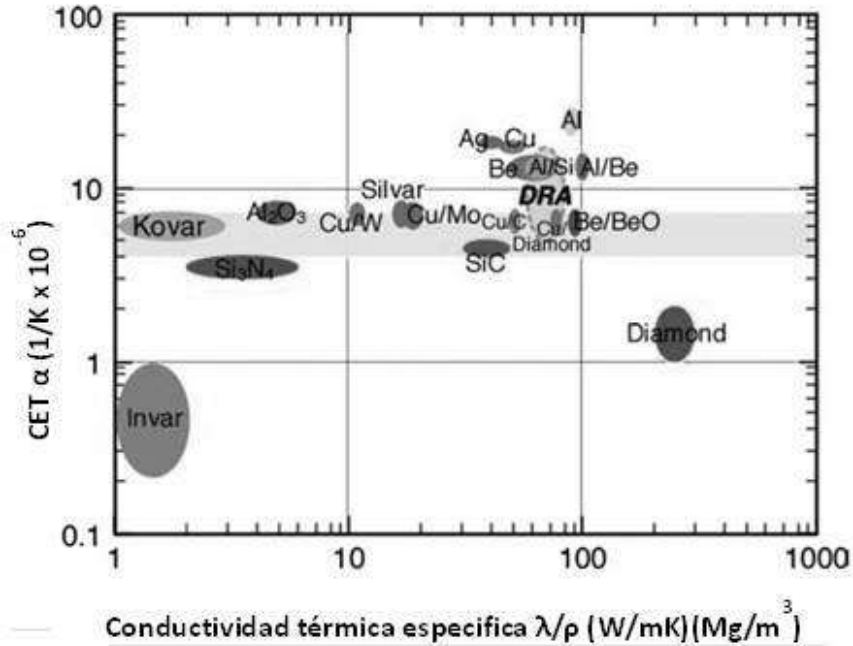


Figura 2.1 Comparación de materiales para control térmico [1].

En el estudio de materiales compósitos no ha sido posible una sincronización efectiva de todas las propiedades necesarias para empaquetamiento electrónico. De la Tabla II.2 se observa que a pesar que los compósitos base Cu presentan bajos coeficientes de expansión térmica, tienen densidades muy altas. Los compósitos de Al/SiC tienen baja densidad y bajo coeficiente de expansión térmica pero presentan menor conductividad que los compósitos base Cu. Sin embargo, estas características han sido aprovechadas en ciertas aplicaciones. Los materiales compósitos de Al/SiC se han utilizado en combinación con sustratos de Berilia como bases de placas para transistores IGBT gracias a la alta capacidad de disipar calor. Como resultado, se reducen las tensiones térmicas en la unión de soldadura sustrato-placa [9]. Compósitos de Cu/SiC han sido usados como disipadores térmicos; estos compósitos exhiben una conductividad térmica intermedia de 180-250 W/mK, coeficiente de expansión térmica de $7-9 \times 10^{-6} K^{-1}$, baja densidad de 5-5.2 g/cm³ y puntos de fusión de 1085°C. Propiedades como alta conductividad térmica, baja densidad y bajo coeficiente de expansión térmica se han reportado en materiales compósitos que utilizan diamante como refuerzo y Cu, Co, Ag, Mg y Si como matriz [10].

Tabla II.2 Propiedades de compósitos de matriz metálica para materiales de empaquetamiento electrónico [2].

Propiedad	15%Cu/ 85%W	10%Cu/ 90%W	15%Cu/ 85%Mo	30%Al/ 70%SiC	45%Al/ 55%SiC
Densidad (g/cm³)	16.2	16.9	9.6	3.01	2.95
CET (10⁻⁶ K⁻¹)	7.1	5.63	7.2	6.7	8.5
CT (W/mK)	200	130	14.5	170	160
CE (%IACS)	42	27	23	-	-
Modulo Young (GPa)	274	306	285	220	195

2.2.1 Características del cobre, aluminio y carburo de silicio en CMM

La selección de los materiales es un factor muy importante en el diseño de materiales compósitos de matriz metálica. En la presente investigación, se seleccionaron polvos metálicos de cobre (Cu) como el principal elemento de la matriz debido a que presenta elevada conductividad térmica (≈ 392 W/mK), así como el aluminio (Al) que presentan baja densidad (≈ 2.7 g/cm³) y bajo punto de fusión (660°C). Finalmente, como refuerzo se seleccionaron partículas cerámicas de carburo de silicio (SiC) que muestran bajo coeficiente de expansión térmica (5.4×10^{-6} K⁻¹), baja densidad (3.20 g/cm³) y alta conductividad térmica (120 W/mK).

Las principales propiedades del Cu, Al y SiC se listan en la Tabla II.3.

Tabla II.3 Propiedades fundamentales del Cu, Al y SiC [11]

Propiedad	Unidades	Cu	Al	SiC
Densidad	g/cm ³	8.96	2.71	3.20 - 3.36
Punto de fusión	°C	1083	660	2600
Módulo elástico	GPa	110	70.6	400-500
Relación de Poisson		0.33	0.33	0.17
Conductividad térmica	W/(mK)	392	237	120
Coeficiente de expansión térmica	10 ⁻⁶ K ⁻¹	16.5	23.3	5.4
Resistividad eléctrica	nΩm	16.78	28.26	-

En cuanto a la estructura cristalina, el Cu y Al tienen estructura cúbica centrada en las caras mientras que el SiC presenta una gran variedad de estructuras llamadas politipos. Los politipos tienen igual cantidad de átomos de Si y C, se diferencian por la forma en que se agrupan estos átomos en capas. Las estructuras más comúnmente utilizadas son los politipos hexagonales 6H y 4H y la cúbica 3C.

2.3 Tecnología de polvos

Muchos de los procesos de metalurgia de polvos pueden ser extensivos a materiales particulados no metálicos. En tal caso, es correcto hablar de procesos de tecnología de polvos. La tecnología de polvos permite procesar polvos metálicos, aleaciones de metales o mezclas metal-cerámico, con el fin de obtener componentes útiles para la ingeniería. Esta ruta de procesamiento abarca las etapas de producción de polvos, mezclado, compactación y sinterizado. Los polvos se compactan en la forma deseada a través de dados y punzones rígidos dando lugar a la formación de compactos en verde que se consolidan en caliente para causar la unión de las partículas y mejorar la resistencia final de la pieza. En la producción de materiales la sinterización se realiza a una temperatura debajo del punto de fusión del metal, temperatura a la cual el refuerzo cerámico permanece inerte.

Existen algunas características que han contribuido al crecimiento de la tecnología de polvos, entre ellas [12]:

- Presenta un control dimensional muy exacto de las piezas fabricadas
- Implica un mínimo desperdicio de material; aproximadamente 97% de los polvos iniciales se convierten en producto
- Es posible formar materiales como los metales refractarios que son difíciles de conformar por otras técnicas
- Permite una producción económica de partes complejas
- Porosidad controlada
- Se obtienen propiedades únicas en microestructuras de metales porosos y materiales compósitos cerámicos y metálicos que no se pueden producir por otras técnicas

2.3.1 Molienda mecánica

En el caso de materiales compósitos por tecnología de polvos, la segregación de fases que induce el mezclado convencional se ve reducido con el uso de polvos compósitos metal-cerámico. Los principales métodos de producción son procesamiento mecánico a través de trituración y molienda, atomización, depositación electrolítica y reacción química y reducción. La elección del método de producción de polvos depende de las características deseadas de pureza y morfología.

Alrededor de 1966 John Benjamin y col. [13] desarrollaron el proceso de molienda mecánica de súper aleaciones base hierro y níquel fortalecidas con óxidos dispersos para aplicaciones en el sector aeroespacial. La técnica consiste en generar polvos compósitos donde la fase metálica contiene una serie de partículas cerámicas distribuidas aleatoriamente. La técnica propuesta por Benjamin y col. [13] se basa en los siguientes principios:

- La molienda de alta energía induce la deformación plástica necesaria para la soldadura en frío y reduce los tiempos de proceso
- Se parte de una mezcla de polvos de la aleación elemental
- Eliminación del uso de agentes activadores de superficie que pueden contaminar los polvos, y
- La interacción constante de soldadura y fractura produce un polvo con una estructura interna refinada, típica de polvos muy finos

El éxito de la técnica propuesta permitió ampliar su uso en la preparación de una gran variedad de aleaciones que incluye soluciones sólidas, cuasi-cristales, fases intermetálicas y fases cristalinas amorfas. De acuerdo a Suryanarayana [4] hasta 1994 se habían publicado alrededor de 4000 artículos relacionados con el tema.

En la síntesis de polvos compósitos metal-cerámico por molienda de alta energía, la molienda disminuye el tamaño de las partículas cerámicas y reduce la segregación y aglomeración del cerámico. Entonces, se logra una mejor homogeneidad del cerámico en los polvos metálicos. Esta característica es importante en el desempeño de materiales CMM, donde las propiedades físicas dependen de las propiedades de la matriz y el cerámico, la adhesión entre la matriz y el cerámico, y el tamaño y distribución del cerámico dentro de la matriz.

La mecánica de la fractura describe el fenómeno de reducción de tamaño en estado sólido por nucleación de grietas, seguido de la propagación de grietas y fractura, dando origen a la formación de nuevas superficies. La disminución de tamaño de partícula toma lugar solo cuando esos procesos concurren. La energía cinética provista del proceso de molienda es parcialmente transformada en esfuerzo para que el material sea desintegrado. La acción de las fuerzas causa principalmente esfuerzos de compresión y esfuerzos cortantes, aplicados como impacto o esfuerzos de acción lenta por las bolas de molienda durante la rotación del contenedor. En materiales plásticos, la formación y movimiento de dislocaciones, por ejemplo la deformación plástica, es inducida antes de que la fractura y la ruptura ocurran. En materiales cerámicos, la deformación plástica no toma lugar en partículas gruesas, pero se convierte en algo significativo para el tamaño promedio de partícula en el rango micrométrico. El límite del tamaño mínimo de partícula depende de las condiciones del proceso mecánico [14].

2.3.1.1 Mecanismos de molienda mecánica en sistema dúctil-dúctil

El mecanismo de molienda mecánica depende de la naturaleza de los componentes, ya sean sistemas: a) dúctil-dúctil, b) frágil-dúctil o c) frágil-frágil [4]. Para el presente trabajo es de interés describir los mecanismos para sistemas dúctil-dúctil y dúctil-frágil.

En la primera etapa de molienda de un sistema dúctil-frágil, los componentes quedan aplanados en forma de hojuelas por un proceso de microforja. Por lo general, una pequeña cantidad de polvo se suelda en la superficie de los medios de molienda; este recubrimiento es ventajoso ya que evita el desgaste excesivo de estos, además, el desgaste podría contaminar los polvos. En la siguiente etapa, las partículas aplanadas soldán entre si y forman una estructura laminar compuesta de los metales. Un aumento en el tamaño de las partículas es observado. Con el aumento del tiempo, las partículas del material compuestos se endurecen y consecuentemente la fragilidad aumenta por lo que las partículas fragmentan. Las partículas continúan soldando y fracturando hasta llegar a un punto conocido como estado estacionario donde la dureza y el tamaño de partícula no varían más.

2.3.1.2 Sistema dúctil-frágil

Los materiales metálicos se caracterizan por su ductilidad, por su parte, un material cerámico es frágil. En el aleado mecánico cuando se utilizan polvos dúctiles con polvos frágiles se produce un proceso rápido de dispersión y posterior difusión, donde las partículas frágiles conforme fracturan, se introducen dentro del material dúctil como se ilustra en la Figura 2.2. Esta difusión se ve favorecida por el calentamiento inherente de la técnica. Al final, la homogeneización del producto puede ser parcial o total, dependiendo de la dispersión y, en su caso, de la solubilidad del elemento frágil en la matriz del elemento dúctil [15].

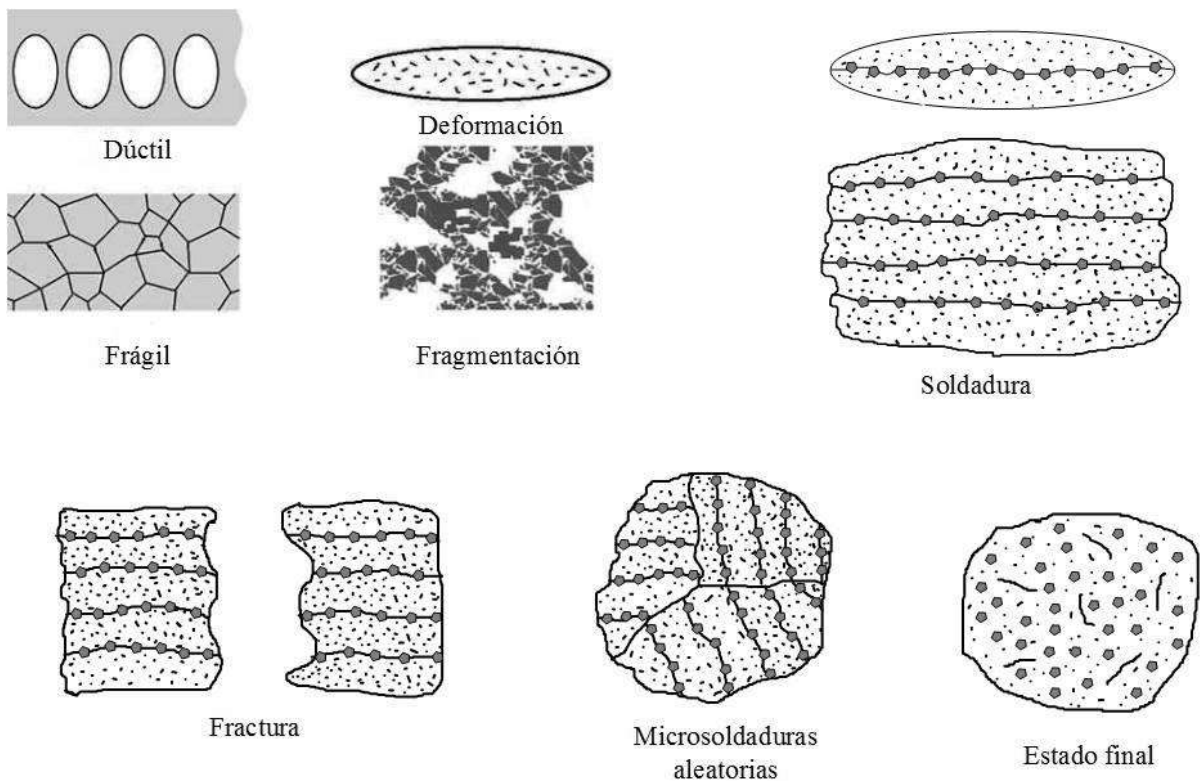


Figura 2.2. Etapas del aleado mecánico en un material dúctil-frágil [16].

Después de un análisis del proceso de molienda de alta energía Zhang [17] concluye que el proceso puede utilizarse para producir diferentes de materiales, que incluyen aleaciones de polvos amorfos y nanocristalinos, polvos intermetálicos compósitos y polvos de nanocompósitos. Para la síntesis de polvos compósitos metal-cerámico, la molienda de alta energía es un proceso muy efectivo que permite la incorporación de la fase del metal y del

cerámico en cada partícula de polvo, como se muestra en la Figura 2.2. En la etapa inicial, la microestructura de las partículas de polvo compuesto está en el nivel micrométrico. Con la acción de la molienda, la fase metálica se deforma, mientras que la fase cerámica es principalmente fracturada. Las partículas cerámicas son continuamente fracturadas en partículas más pequeñas, por lo que el tamaño de las partículas continúa disminuyendo hasta el punto que la resistencia a la fractura de las partículas pequeñas es igual o mayor que la tensión causada por la colisión.

La Figura 2.3 se muestra imágenes de compósitos Cu/W molidos a diferentes horas. En la etapa inicial de molienda solo unas pocas partículas de W están incorporadas en cada partícula de Cu. Se observa que con el aumento del tiempo de molienda, la mayoría de partículas de W se deforman, fracturándose y se incorporan en la matriz de Cu, formando compuesto Cu/W. Con el aumento de tiempo de molienda las partículas de W se fracturan hasta llegar a un tamaño donde ya no es posible la fractura. En este punto, la microestructura del compuesto dejará de cambiar [17].

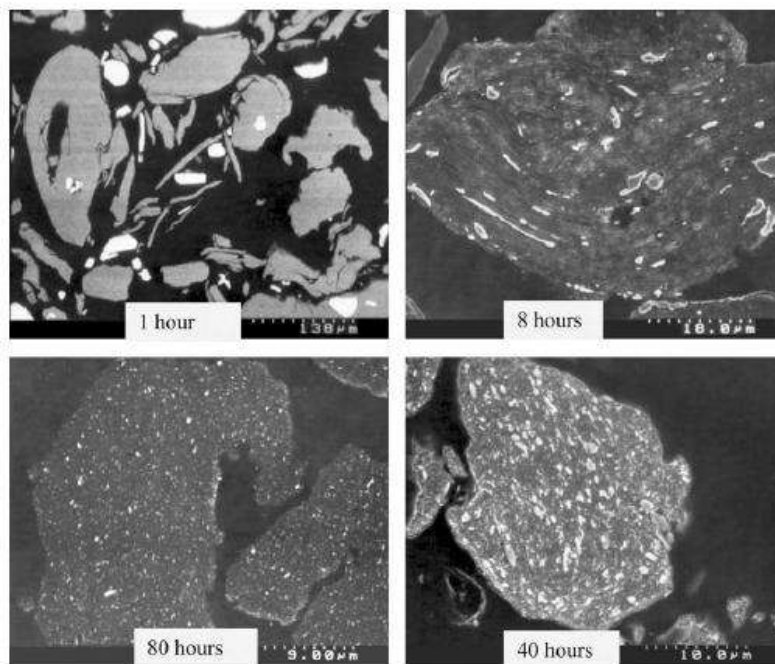


Figura 2.3 Evolución de la microestructura de partículas de Cu-W durante la molienda de alta energía de polvos de Cu con 20% peso de W. La fase oscura es el Cu y la fase clara es W [17].

La Figura 2.4 muestra la evolución microestructural de polvos compósitos de aluminio AA6061-10% TiO₂ preparados por Sivasankaran y col. [18] donde es posible ver como se presentan los mecanismos para un sistema dúctil-frágil. Después de 1 h de molienda se observa en la Figura 2.4 (a) la aglomeración de las partículas de TiO₂ en la matriz, para 5 h existe la presencia de partículas aplanadas y fracturadas (Figura 2.4 (b)) por los mecanismos de deformación plástica y fractura mientras que a 10 h existe el predominio de soldadura (Figura 2.4 (c)). Después de 40 h, existe la presencia de partículas equiaxiales indicando que el proceso de molienda alcanzó el estado estacionario (Figura 2.4 (e)) también se observa en la Figura 2.4 (f) que las partículas de TiO₂ se encuentran embebidas en la matriz.

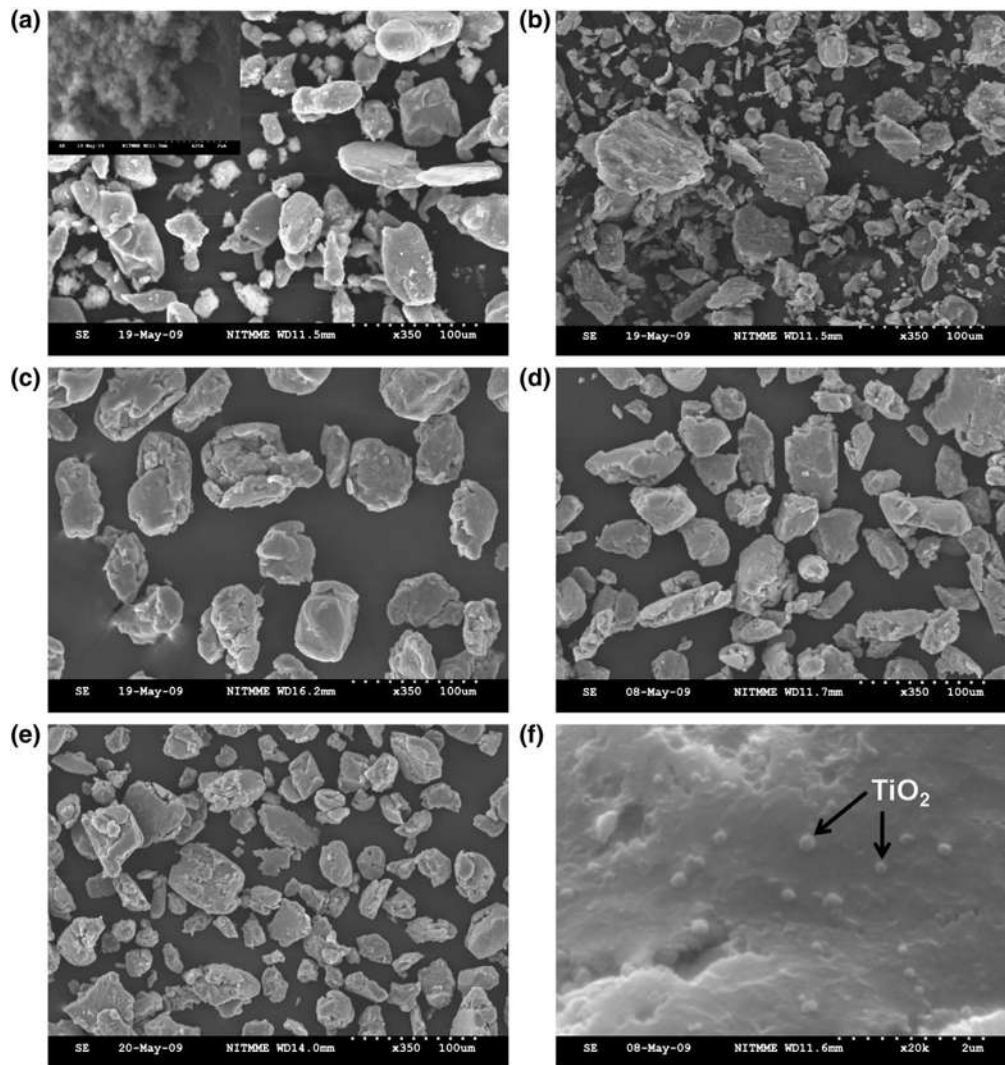


Figura 2.4 Morfología de polvos compósitos de AA-6061-10% TiO₂ en función del tiempo de molienda [18].

Los mecanismos en un sistema dúctil-frágil también pueden ser observados en la distribución de tamaño de partículas. Por ejemplo, la Figura 2.5 muestra la distribución de tamaño/aglomerado de partícula de microcompósitos (0 h) y nanocompósitos (40 h) de aluminio AA6061-TiO₂ [18]. Para los polvos microcompósitos, la distribución de partícula es bimodal, debido a la morfología irregular de los polvos precursores. Para los polvos nanocompósitos la distribución de aglomerados de partículas es amplia y simétrica debido al predominio de la soldadura en frío después del estado estacionario y el tiempo largo de molienda de 40 h. Con la adición de partículas de TiO₂ se observa un desplazamiento considerable hacia el lado izquierdo con el porcentaje de refuerzo. Las partículas de TiO₂ actúan como agentes de molienda y por lo tanto el tamaño medio de aglomerado de polvo nanocompósito disminuye drásticamente por mayor presencia del mecanismo de fractura.

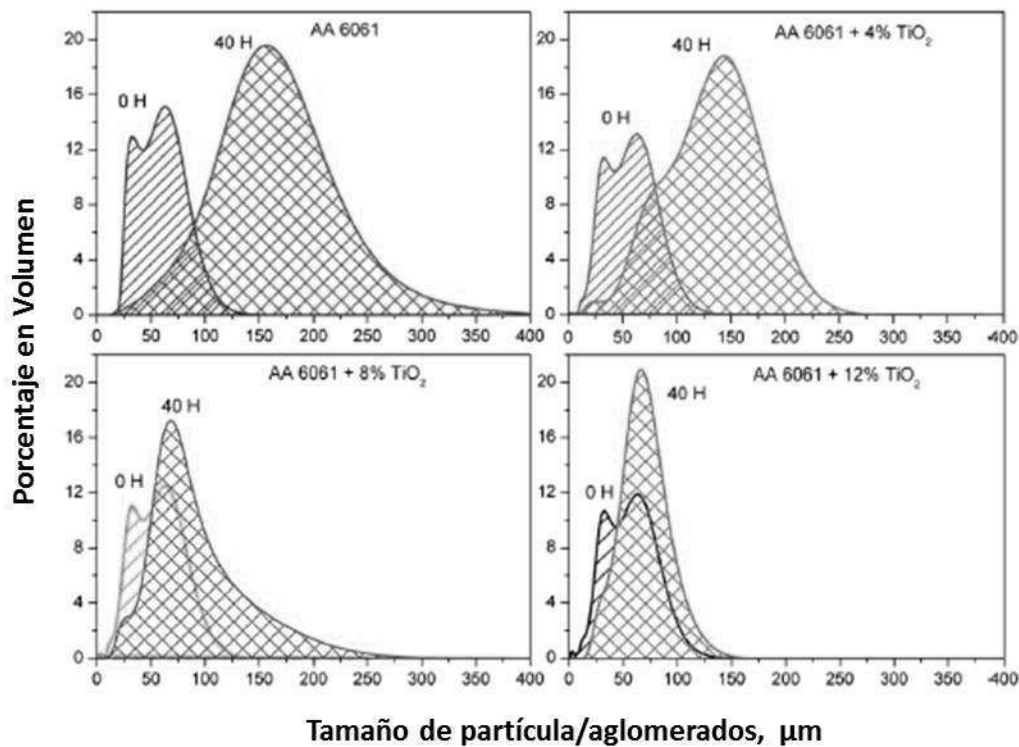


Figura 2.5 Distribución de tamaño de partícula de micro y nanocompósitos de AA-6061-TiO₂ en función del contenido cerámico [18].

2.3.2 Variables experimentales del proceso de molienda mecánica

De los parámetros a considerar durante la molienda mecánica el tiempo es la variable más importante. El tiempo óptimo es seleccionado para lograr el equilibrio entre la fracturación y el aleado en frío del polvo particulado. Existe un compromiso del tiempo de molienda seleccionado con la combinación de los parámetros relación de peso bolas-polvos, temperatura y tipo de molino que aseguren la obtención del producto deseado [19].

El molino de bolas planetario de alta energía es uno de los más populares en la molienda mecánica. Debido a la acción de la molienda, las bolas salen de la pared interna del contenedor con una fuerza centrífuga efectiva que alcanza hasta veinte veces la aceleración gravitacional. La fuerza centrífuga causada por la rotación del disco de soporte y el giro autónomo del contenedor actúa en la carga de molienda (bolas y polvo). Dado que el sentido de giro del disco de soporte y en el contenedor es opuesto, las fuerzas centrífugas alternativamente son sincronizadas y opuestas. Por lo tanto, los medios de molienda y los polvos ruedan alternativamente por la pared interior del contenedor y son levantados y expulsados a través del recipiente a alta velocidad, como se presenta esquemáticamente en la Figura 2.6. La fuerza centrífuga extremadamente alta hace que se genere una energía de trituración muy alta, la cual se traduce en tiempos muy cortos de molienda [4].

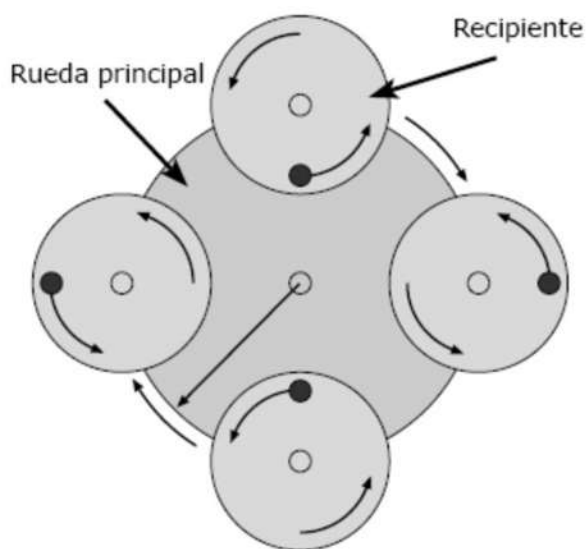


Figura 2.6 Esquema de un molino planetario [20].

Canakci y col. [21] establecieron los parámetros óptimos de molienda para obtener polvos nanoestructurados de Al-2024 aplicando el método estadístico-matemático de Taguchi. Los parámetros tiempo de molienda, agente controlador del proceso (ACP), relación peso:bolas (RPB) y la velocidad de molienda fueron variados para evaluar su efecto en el tamaño medio de partícula de los polvos. Los resultados experimentales indicaron que el efecto del agente controlador del proceso (84% de contribución) en el tamaño de partícula y la morfología de los polvos fueron más significativo que otros parámetros de molienda. Los principales parámetros de molienda fueron optimizadas como 6 h de tiempo, 500 rpm de velocidad, 2% en peso de ACP y RPB 1:10. La Figura 2.7 muestra el efecto de los parámetros optimizados en el tamaño de partícula medio y el tamaño de la cristalitas determinados para los polvos Al-2024. Los resultados indican que los parámetros de molienda seleccionados son altamente eficaces en la reducción de tamaño medio de partícula y tamaño de los cristalitas al aumentar el tiempo de molienda.

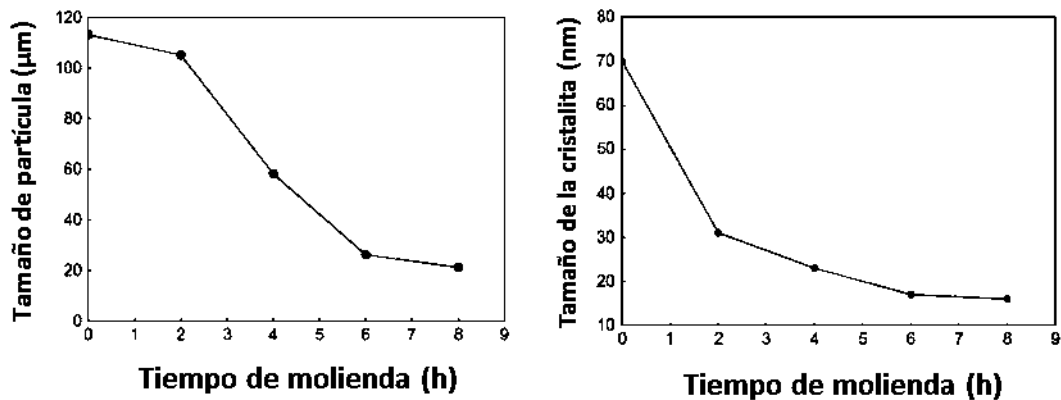


Figura 2.7 Tamaño medio de partícula y tamaño de la cristalita de polvos Al-2024 molido con los parámetros optimizados [21].

Corrochano y col. [22] estudiaron el efecto de la molienda mecánica en compósitos de Al-6061 reforzados con partículas intermetálicas de MoSi_2 . Para ello, usaron dos diferentes tamaños de MoSi_2 ($<3 \mu\text{m}$ y $10\text{--}45 \mu\text{m}$) y tiempos de molienda de 4 y 10 horas. Encontraron que la molienda mecánica es un proceso efectivo para reducir el tamaño de partícula del refuerzo y la matriz; la distribución de las partículas de refuerzo durante la molienda no sólo depende de parámetros de molienda, sino también del tamaño inicial de las partículas.

Después de 10 h de molienda planetaria la distribución es la misma independientemente del tamaño inicial del refuerzo.

La molienda mecánica también ha sido usada en reacciones sólido-gas; un ejemplo, es la infusión de nitrógeno en acero inoxidable Salahinejad y col. [23] muestran que el aleado mecánico prolongado bajo una atmósfera de nitrógeno intensifica el refinamiento de grano y permite una mejor incorporación de N_2 en la matriz. También, indican que la transformación de ferrita a austenita y amorfización durante el aleado mecánico, permitiendo el desarrollo de polvos amorfos nanoestructurados.

Farnoush y col. [24] prepararon mezclas de polvos de Al-AlN con 0, 0.5 y 10% en peso de AlN, los cuales fueron preparados en un molino de bolas planetario en atmósfera de argón hasta 25 h de molienda. Después de 15 h de molienda, el endurecimiento adquirido durante la molienda disminuye con la presencia de 10% de AlN. El estado estacionario fue alcanzado después de 15 y 25 h de molienda para Al-10AlN y Al-5AlN, respectivamente.

Como se ha mostrado, la molienda mecánica de alta energía mejora la distribución de la fase cerámica en la fase matriz. Sin embargo, en este proceso los polvos son muy sensibles a endurecimiento. Ruiz y col. [25] mostraron que la microdureza de dos tipos de compuestos de Al reforzado con partículas de VC y TiC aumenta con el tiempo de molienda debido al refinamiento del grano y la dispersión del refuerzo. Scudino y col. [26] explican que la molienda mecánica incrementa la energía de los componentes por la generación de desorden químico, defectos puntuales como vacancias, y defectos de red como dislocaciones. Este incremento de energía contribuye a la reducción del tamaño de grano a escala nanométrica y consecuentemente a un aumento de la dureza. La Figura 2.8 muestra la variación de tamaño de grano y la microdureza Vickers de polvos Cu-SiC preparados por Akbarpour y col. [27] a diferentes tiempos de molienda. El tamaño de grano disminuye con el aumento del tiempo de molienda, alcanzado un mínimo en la condición de estado estacionario. También, se observa que el tamaño de los cristalitos disminuyó rápidamente en la etapa inicial de molienda alcanzando el estado estacionario en un corto tiempo. De acuerdo a la Figura 2.8, la dureza de los polvos molidos mecánicamente aumentó con la disminución del tamaño de grano.

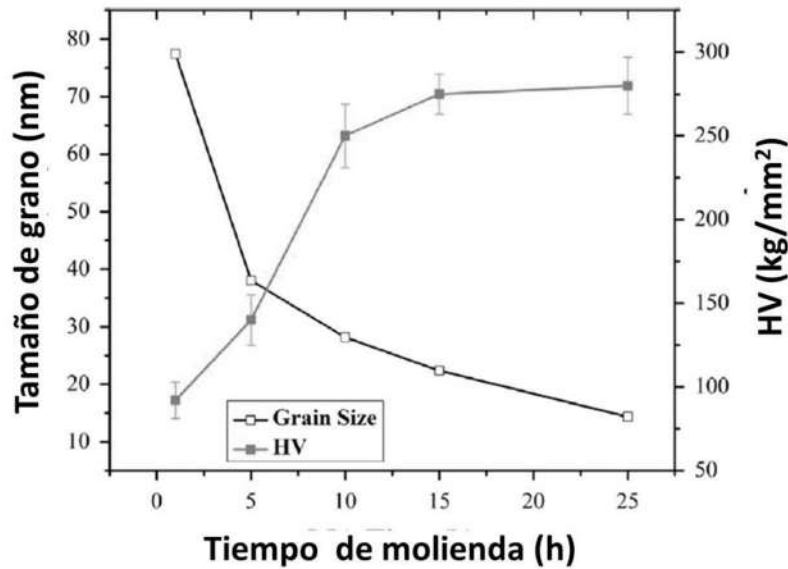


Figura 2.8 Tamaño de grano y microdureza Vickers de Cu/4% SiC en función del tiempo de molienda [27].

Otra causa del endurecimiento alcanzado por polvos preparados por molienda mecánica es la dispersión de la fase cerámica en la matriz dúctil. Moazami-Goudarzi y col. [28] estudiaron el efecto de la adición de partículas nanométricas (60 nm) de SiC a matrices de Al y Al-Mg. La Figura 2.9 muestra la variación de la microdureza de las diferentes muestras en función del porcentaje de partículas de SiC. Se observa que el aumento de las partículas de SiC de 0-2.5% conduce a un aumento repentino de la microdureza de los polvos Al-2.5Mg; un aumento adicional de partículas 7% conduce a un aumento gradual de dureza. Sin embargo, los polvos de Al exhiben valores de microdureza idénticas en todo el rango de nanopartículas de SiC. Este resultado indicó que las nanopartículas de SiC están embebidas en la matriz Al-2.5Mg contribuyendo a los valores de microdureza. De acuerdo a la Figura 2.9, la presencia de cualquier cantidad de nanopartículas de SiC libres en los polvos de Al no alteró los valores de dureza medidos. Se observa un valor de microdureza mayor para los polvos de Al-2.5Mg (sin SiC) en comparación de los polvos de Al que se atribuye a la formación de compuestos intermetálicos de Al-Mg en la aleación Al-Mg

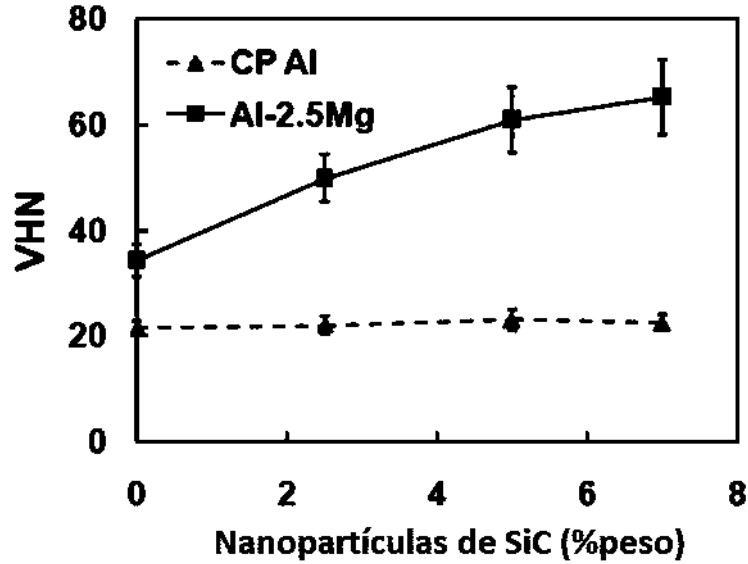


Figura 2.9 Variación de la microdureza de polvos Al y Al-2.5Mg en función del porcentaje de las partículas nanométricas de SiC [28].

Fogagnolo y col. [29] prepararon compósitos con una matriz de PM-6061 reforzada con partículas de AlN. De la Tabla II.4 se puede observar gran diferencia en el valor de microdureza entre la matriz PM-6061 sin moler (0 h) y molida (24 h), y una mínima diferencia entre los polvos molidos (5 y 10% AlN) lo que demuestra que el efecto del proceso de molienda de alta energía en la microdureza es mayor que cuando se adicionan partículas de relleno.

Tabla II. 4 Microdureza de las partículas de polvo [29]

Material	Tiempo de molienda (h)	Microdureza (HV ₁₀)	D.S
PM-6061	0	65	15
PM-6061	24	174	19
PM6061-5%AlN	12.5	192	15
PM6061-15%AlN	12.5	196	35

2.4 Compresibilidad de una masa de polvos

La compresibilidad o compactabilidad es una propiedad que caracteriza la conducta de densificación de una masa de polvos en términos de la densidad del compacto y la presión de compactación. La forma más simple de compactación es por carga axial en dados cilíndricos y rectangulares siendo la presión de compactación el cociente de la fuerza aplicada entre la sección transversal del compacto en dirección perpendicular a la carga. El gráfico de densidad vs. presión se conoce como curva de compresibilidad, y normalmente incrementa asintóticamente hasta el valor límite, siempre menor que la densidad teórica. La densidad de un compacto está determinada no solamente por la carga aplicada de compactación, sino también depende de la forma de llenado, las dimensiones del compacto, y la interacción dado-compacto.

2.4.1 Compactación axial en frío

La compactación axial en frío es uno de los métodos más importantes en tecnología de polvos. El polvo es compactado entre las caras de los punzones y las paredes del dado. La secuencia de compactación consiste de llenado del dado, compactación y eyección del compacto en verde (Figura 2.10) [14]. La pieza después de prensada se le llama compacto en verde; el término en verde significa que la pieza no está consolidada.

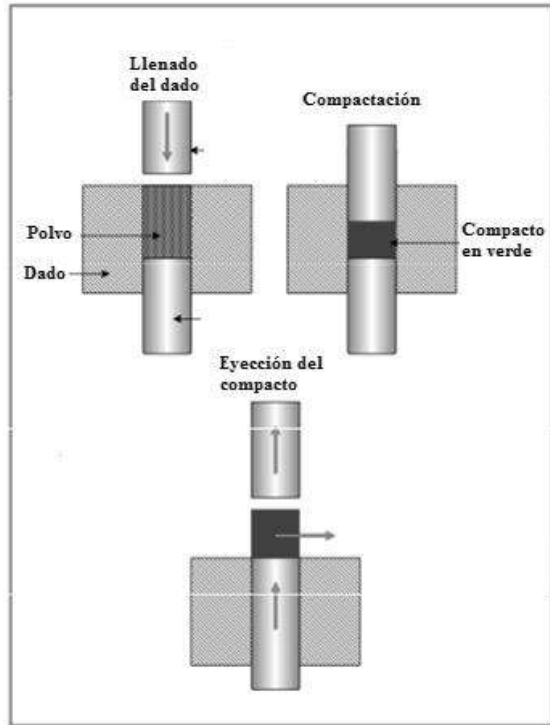


Figura 2.10 Secuencia de compactación axial en frío. a) Llenado; b) Compactación; y c) Eyección del compacto en verde [14].

La presión que se aplica en la compactación produce inicialmente reacomodo de partículas; se eliminan los puentes que se forman durante el llenado, se reduce el espacio de los poros e incrementa el número de puntos de contacto entre las partículas. Al incrementar la presión, las partículas se deforman plásticamente, ocasionando que el área de contacto interparticular aumente y entren en contacto partículas adicionales; esto disminuye el volumen de poros [12]. Un mayor grado de densificación requiere de un cambio de morfología de la partícula que puede ser por deformación plástica o fragmentación; los intersticios remanentes entre partículas pueden ser cubiertos por el flujo plástico del material entre los huecos, y la fragmentación de partículas permite también el llenado de los huecos por un tipo de reacomodo secundario. En la etapa final, se produce un proceso de endurecimiento en polvos metálicos, lo que hace que la densificación no incremente aunque aumente la presión de compactación. La Figura 2.11 muestra la secuencia de etapas de compactación en la curva densidad vs. presión.

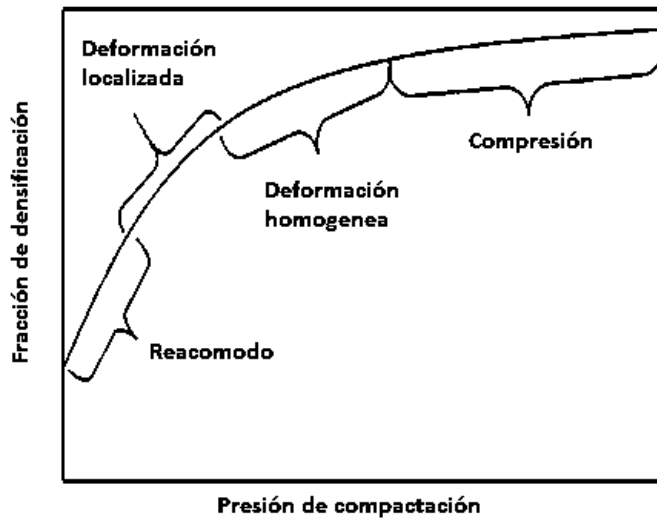


Figura 2.11 Curva de densidad vs presión en la compactación de polvos [12].

2.4.2 Comportamiento de polvos metálicos y cerámicos en la compactación.

El comportamiento típico de polvos cerámicos y metálicos durante la compactación expresado por su relación densidad/presión se muestra en la Figura 2.12. La densificación inicial es la densidad aparente, la cual es similar para polvos de hierro gruesos y finos, y corresponde a la densidad de empaquetamiento aleatoria, se observa que los polvos finos exhiben una densidad inicial significativamente baja debido a la dificultad de empaquetamiento. Con el incremento de la presión de compactación, el promedio de densidad de los compactos aumenta, la pendiente de las curvas difiere significativamente para polvos de hierro y alúmina no dúctil, además el incremento de la densidad siempre es alto para materiales dúctiles. En todos los casos, se presenta un incremento asintótico en el último nivel de densidad el cual es menor que la densidad teórica del material donde la diferencia de densidad entre partículas finas y gruesas no es reducida con el incremento de la presión mostrando que presiones altas son necesarias en polvos finos para alcanzar la misma densidad de polvos gruesos, la densidad máxima de polvos de hierro dúctil es mucho más alta, lo cual solo puede ser explicado por un llenado extensivo de partículas vacantes a través de la deformación plástica [14].

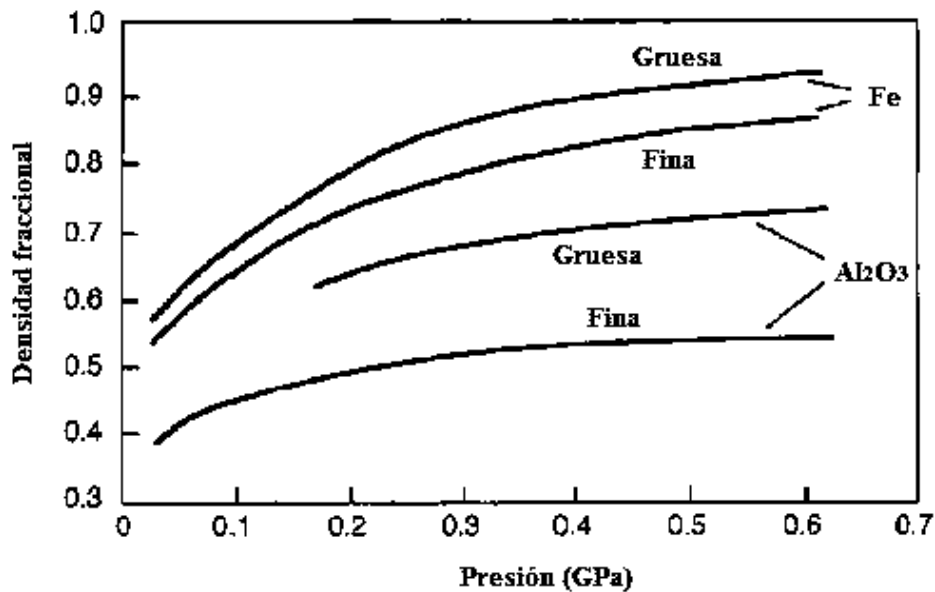


Figura 2.12 Relación típica presión-densidad en compactación de polvos metálicos y cerámicos [14].

2.4.3 Parámetros que afectan la compresibilidad de una masa de polvos

Las características de los polvos tales como microestructura, densidad aparente, dureza, morfología, tamaño y distribución de partícula tienen gran influencia en el comportamiento de los polvos durante la compactación. Estas características dependen de la naturaleza del material y los parámetros de procesamiento relacionados con la técnica de producción [30-32]. Un efecto particular de la microestructura de los polvos es inducido en mezclas preparadas por molienda de alta energía. Poquillon y col. [33] estudiaron el efecto de la morfología de polvos de hierro en la conducta de compactación empleando partículas esféricas y partículas similares a una esponja. Los compactos fueron preparados por compactación axial en frío en un rango de presiones de 100 a 350 MPa, observando una mayor capacidad para ser compactado para partículas esponjosas que para esféricas. A pesar que el deslizamiento de los granos es más fácil para las partículas esféricas en la etapa de reacomodo de partículas, las partículas esponjosas presentan una deformación plástica más grande.

Hafeez y col. [34] prepararon nanocompuestos de Al6063-Y₂O₃/Al₂O₃ mediante mezcla convencional y aleado mecánico por un tiempo de 40 horas. Las mezclas se denominan nanocompuestos microcristalinos y los polvos aleados mecánicamente se identifican como nanocompuestos de grano ultrafino. De acuerdo a los autores, la tasa de densificación del polvo ultrafino a altas presiones de compactación es más bajo que los polvos microcristalinos. Esto lo atribuyen al efecto de endurecimiento inducido por el proceso de molienda que aumenta la dureza de las partículas de polvo y en consecuencia limita la respuesta de la deformación plástica de aluminio. También reportan que la densidad disminuye ligeramente con la adición de la fase cerámica. Un resultado similar fue reportado por Hafizpour y col. [35] al estudiar el efecto del cerámico en Al/SiC; la agrupación del refuerzo y la necesidad para deformar las partículas suaves para llenar los vacíos entre los puntos de contactos de las partículas duras disminuye la compresibilidad en el sistema metal-cerámico Al/SiC. Por su parte Kim [36] coincide al señalar que mayor contenido cerámico requiere más tiempo para llegar a la consolidación debido a la tensión de flujo durante la deformación.

Fogagnolo y col. [31] reportaron que la molienda de alta energía afectó el grado de compresión de polvos Al-6061/AlN a través de la morfología de la masa de polvos. Cuando partículas con morfología esférica son sometidos a compresión, las fuerzas simétricamente opuestas actúan sobre los puntos de contacto, lo que no ayuda al deslizamiento y soldadura en frío. Durante la eyección del compacto en verde, las partículas no soldadas recuperan su deformación elástica, y colapsa la estructura. Esta es una explicación ampliamente aceptada de la mala compresión de las partículas esféricas mientras que la morfología irregular propicia la formación de fuerzas asimétricas opuestas en los puntos de contactos, lo que resulta en deformación por esfuerzo cortante y en consecuencia soldadura en frío de los polvos.

Moreno y col. [37] reportan la fabricación de un material compuesto con polvos de Al (Alfa 99) y Alumix 13 (Al-4.5 Cu 0.5 Mg 0.2 Si) con un diámetro de 18-20 μm y 95 μm, respectivamente, usando un refuerzo en fibras cortas de Saffil a un nivel de 15% en Alumix 13. Mediante el mezclado de Alumix 13 con un 15% en volumen de fibras cortas de Saffil durante una hora, con bolas de zirconia bajo un movimiento rotatorio dentro de un recipiente plástico, obtuvieron una reducción en la longitud promedio de fibra de 50-200 μm a 10-40 μm. Llegaron a la conclusión de que la presencia de 15% vol. de fibras cortas de Saffil reduce la

compresibilidad de los polvos de Al, lo que atribuyen a la deformación adicional necesaria para que las partículas metálicas puedan llenar la porosidad generada por las fibras cerámicas.

Hewitt y col. [38] estudiaron el efecto del tiempo de molienda en la síntesis de compósitos WC-10Co. Para esto, los polvos fueron molidos por tiempos de 30, 60, 180 y 300 min. La densidad en verde alcanzó un máximo valor de 64% de la densidad teórica para 30 min de molienda, comparada con 61% para 300 min, demostrando que la densidad en verde es altamente dependiente de las fuerzas de fricción entre las partículas de polvo, las cuales se vuelven más significativas a medida que disminuye el tamaño de partícula por el efecto de la molienda. El tamaño de partícula alcanzó un valor de 0.117 μm después de 300 min comparada con 0.148 μm a 30 min. Fogagnolo y col. [29] reportan también que la compresibilidad de matrices metálicas PM-6061 disminuye con el aumento del tiempo de molienda, por endurecimiento mecánico.

Sivasankaran y col. [18] reportan en la densificación de polvos de aluminio AA-6061 reforzado con 12% en peso de partículas de TiO_2 que a mayor tiempo de molienda (40h), la densificación axial en frío de los polvos disminuye hasta un 90% a 1250 MPa debido al aumento del número de partículas de TiO_2 que aparecen por fragmentación continua durante la molienda mecánica; el mayor número de contactos entre partículas cerámicas disminuye la densificación. También se atribuye este efecto al endurecimiento de la matriz AA-6061 ocasionado por la molienda mecánica.

2.5 Sistemas base cobre preparados por molienda de alta energía

Khitouni y col. [39] observaron la evolución estructural de polvos de Cu preparados por molienda mecánica de alta energía en tiempos de 2, 4, 6, y 10 h. De los resultados se observó la formación de una estructura nanocrystalina con alto nivel de estrés en la red y un tamaño de grano promedio de 18 nm después de 10 h de molienda. Adicionalmente, los difractogramas mostraron la presencia de fases de CuO y CuO_2 formadas al no tener un control sobre la atmosfera de trabajo. La evolución microestructural mostró que los polvos de Cu se fragmentaron y refinaron con el aumento del tiempo de molienda. Para el tiempo de 10 h existió una gran influencia del fenómeno de soldadura en frío que dio lugar a la aglomeración significativa de las partículas de Cu. Por otro lado, Ying y col. [40] prepararon mezclas de Cu

con 14% atómico de Al en un molino planetario de alta energía usando una relación peso:bolas de 4.4:1 bajo atmósfera de argón y tiempos de molienda de 2 a 8 h. A partir de los difractogramas los autores establecieron que después del tiempo de molienda de 2 h se dio la formación de una solución sólida del Al en el Cu al observar un aumento del parámetro de red.

Akbarpour y col. [27] reportan la preparación de polvos nanocompuestos de Cu reforzado con partículas de SiC de tamaño nanométrico homogéneamente distribuido por molienda mecánica de alta energía. La molienda se llevó a cabo en contenedores de acero inoxidable, con una relación peso:bolas de 10:1, velocidad de 300 rpm, atmosfera de argón y tiempos de 0 a 25 h. El Cu fue reforzado con bajos contenidos cerámicos que van de 0, 2, 4, y 6 % SiC. Se observó que con el aumento de la fracción en volumen de SiC, se obtienen polvos compuestos más finos con una distribución de tamaño de partícula uniforme. Después de 25 h de molienda, el SiC se encuentra embebido en la matriz. El tamaño de partícula (D_{50}) del Cu puro disminuye de 41.22 μm a 21.39 μm con la adición de 4% de partículas de SiC. Las partículas frágiles de SiC tienden a ser atrapadas por la fase dúctil y quedan atrapadas dentro de las partículas de Cu durante la etapa de soldadura. La Figura 2.13 muestra como en la compactación axial los cambios de morfología de los polvos y la dureza al incrementar el tiempo de molienda hasta 25 h afectan la capacidad de deformación plástica de los polvos. Por otro lado, la adición de partículas de SiC muestra una ligera disminución de la densificación por los cambios inducidos por el reacomodo de partículas debido a la reducción del tamaño de partícula y los cambios en la morfología.

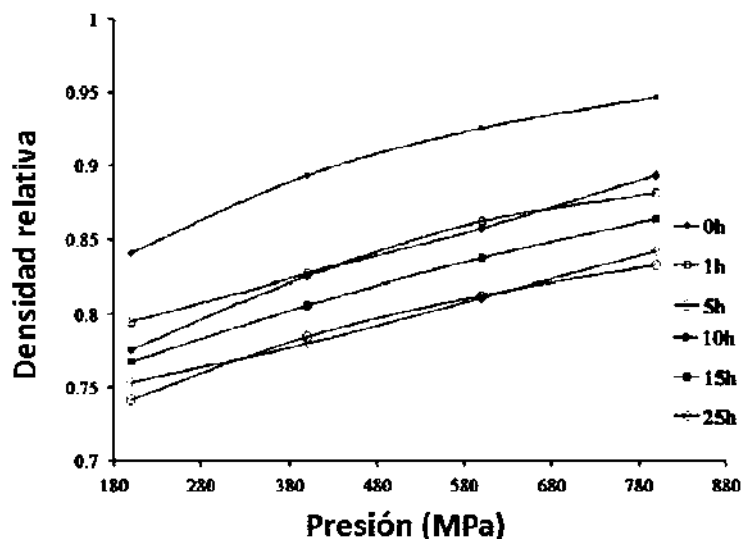


Figura 2.13 Efecto de la presión de compactación en la densidad relativa de polvos Cu-4% SiC molidos a diferentes tiempos de molienda [27].

En materiales compósitos de Cu/SiC_p preparados por el método de tecnología de polvos, Shu y col. [11] encontraron una microestructura uniforme en la que las partículas SiC se distribuyen uniformemente en la matriz de Cu. Por medio de curvas dilatométricas encontraron la generación de esfuerzos residuales en la interfaz matriz-cerámica, los cuales se atribuyen a la diferencia de coeficiente de expansión térmica entre la matriz y el refuerzo. Estos esfuerzos térmicos generan deformación plástica en la matriz. Los esfuerzos residuales pueden ser removidos mediante un tratamiento térmico.

Por medio de tecnología de polvos, Celebi y col. [41] fabricaron materiales compósitos de Cu-SiC a partir de mezcla de polvos de Cu con tamaño de partícula de 10 μm y polvos de SiC de diferente tamaño de partícula (1, 5 y 30 μm). La cantidad de refuerzo de SiC fue variada con una relación en porcentaje en peso de 1, 2, 3 y 5%. Los polvos fueron mezclados mecánicamente y prensados en frío bajo una carga uniaxial de 280 MPa. La densidad fue reducida con el incremento de partículas de SiC. Así, para compósitos de Cu/SiC con tamaño de partícula de 1 μm disminuyó de 97.3% a 91.8% mientras que para compósitos Cu/SiC con tamaño de partícula de 5 μm la densidad relativa disminuyó de 97.5% a 95.2%. Esto es debido a que la densidad de las partículas de SiC es menor que la densidad del cobre. Adicionalmente, la dureza incrementa con el contenido y tamaño de partícula de SiC, ya que

el incremento del contenido de partículas SiC impide fuertemente el flujo plástico. La razón para el aumento de la dureza puede ser también atribuida al área de contacto del indentador con el SiC. La conductividad eléctrica de los compósitos disminuye con el contenido de SiC debido a que este material forma barreras que evitan el flujo de los electrones de Cu. En cuanto al incremento del tamaño de partícula de SiC, la conductividad eléctrica aumenta. Con el incremento del tamaño de partícula de SiC agregadas al cobre puro, menos electrones son dispersados y así la movilidad y la conductividad eléctrica incrementan.

En el estudio de compresibilidad de polvos de Cu/SiCp realizado por Gan y Gu [3] se mezclaron polvos de Cu con una fracción volumétrica de 30% SiC utilizando como medio de molienda un molino de alta energía a una velocidad de 600 rpm. El tiempo de molienda varió para valores de 0, 1, 3, 5 y 10 horas, donde fueron comprimidos cada uno a 100, 400, 600 y 800 MPa. Las partículas de Cu inicialmente dendríticas se volvieron más esféricas con el tiempo de molienda. El análisis realizado por medio de microscopía electrónica de barrido mostró una distribución homogénea de partículas finas de SiC en polvos de Cu esféricos después de 10 horas de molienda por los procesos de fractura y soldadura en frío. En la etapa inicial, el polvo de Cu se convirtió en laminar y algunas partículas de SiC se refinaron. Debido a la diferencia de dureza entre el cobre y el SiC, las partículas de SiC más finas pueden entrar en el polvo de cobre blando para formar un polvo compuesto laminar. Con un tiempo de molienda prolongado, los polvos de compuesto laminar forman un polvo compuesto de partículas esféricas por los procesos de fracturación y soldadura en frío. Al final, un polvo con partículas esféricas con una distribución uniforme de las partículas finas de SiC es formado. De acuerdo a las curvas de compresibilidad mostradas en la Figura 2.14, Gan y Gun [3] concluyen que la densidad en verde de los compósitos decrece con el incremento del tiempo de molienda debido a efectos de endurecimiento por molienda; la morfología de las partículas tiene influencia en la compresibilidad de los polvos, ya que los cambios morfológicos interfieren en su empaquetamiento.

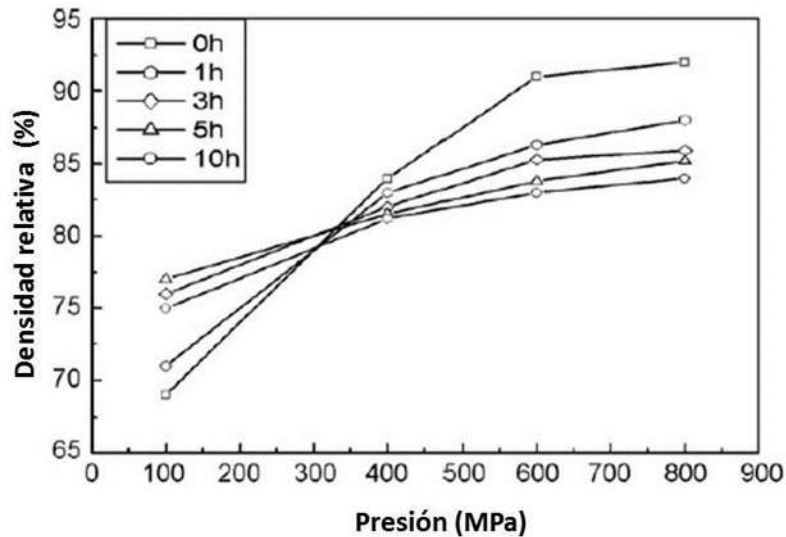


Figura 2.14 Curvas de compresibilidad de Cu reforzado con SiC [3].

León y col. [42] realizaron un estudio de compresibilidad de polvos Cu-Al₂O₃ a través de dos métodos: una técnica de metalurgia de polvos y mezcla convencional; y un método modificado de deposición química y metalurgia de polvos. Los autores evaluaron el efecto del contenido cerámico (30, 40, 50 y 60% vol.) sobre la densificación axial en frío utilizando partículas de alúmina recubiertas de Cu con tamaño D_{50} de 58.3 μm , y dos tamaños de polvos de cobre de 17.6 μm y 60 μm para lograr las relaciones Cu: Al₂O₃ propuestas. La curva de compresibilidad mostró una disminución de la porosidad con el aumento de contenido de metal, pero ningún efecto con el tamaño de las partículas de cobre. La densificación fue ligeramente superior (76.8%) cuando se utilizó material de relleno metalizado; el tratamiento de la superficie también eliminó los contactos entre partículas y redujo la cantidad de huecos proporcionando interfaces limpias, lo cual es benéfico para las propiedades térmicas de materiales compósitos de Cu/Al₂O₃ para aplicaciones funcionales.

La investigación de Mostaed y col. [43] de nanocompósitos de Al-4.5%Cu/SiC concluye que la molienda mecánica es efectiva para sintetizar nanocompositos, ya que el tamaño de partícula de SiC ($\approx 15.3 \mu\text{m}$) después de 5 horas de molienda con una relación peso-bola de 20:1 fue menor a 100 nm. La presencia de fases secundarias como AlCu₃, Al₂Cu y AlCu indican la formación de una solución súper saturada de Cu en Al durante la molienda

mecánica. La presencia de precipitados de Al-Cu indican que la solubilidad de Cu en Al puede incrementar hasta 50% atómico por el proceso de molienda mecánica.

2.6 Modelos usados para el estudio de compresibilidad

Autores como Heckel [44], Ge [45], Panelli y Ambrozio-Filho [46], y otros [47-49], han propuesto diferentes modelos con el fin de evaluar el comportamiento de una masa de polvos sujeta a compactación. Los modelos son basados en la relación que existe entre la presión aplicada y la densidad relativa de polvos, y permiten predecir la presión requerida para obtener cierto grado de densidad en verde.

Uno de los modelos más usados para evaluar la compresibilidad de una mezcla de polvos es el propuesto por Heckel [44] en 1961. Este modelo se limita al estudio de sistemas dúctiles. El autor consideró que la compactación de polvos es análoga a una reacción química de primer orden. Los poros son el reactivo y la densificación de la mayor parte del bulto es el producto. La cinética del proceso puede ser descrita como una proporcionalidad entre el cambio de densidad con la presión (P) respecto de la fracción de poros ($1-D$):

$$\frac{dD}{dP} = K(1 - D) \quad (2.1)$$

donde K es una constante. La forma final de la ecuación de Heckel se obtiene integrando la ecuación (2.1) y se puede escribir como:

$$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = KP + B \quad (2.2)$$

Donde P es la presión aplicada, D es la densidad relativa y K y B son constantes. B es evaluada de la constante de integración y representa el grado de empaquetamiento alcanzado a bajas presiones como resultado del reordenamiento entre partículas. La constante K ha sido

relacionada con la inversa de la presión de deformación requerida para inducir la deformación elástica durante la compactación [50]:

$$K = \frac{1}{3\sigma} \quad (2.3)$$

La Figura 2.15 muestra el comportamiento de la densidad de acuerdo al modelo Heckel. Como se observa, a bajas presiones la ecuación es lineal debido a la falta de ajuste, por esto, no es apropiado usar el modelo para el rango de bajas presiones. La ecuación de Heckel tiende al infinito; la curvatura hacia arriba se presenta cerca de la porosidad cero.

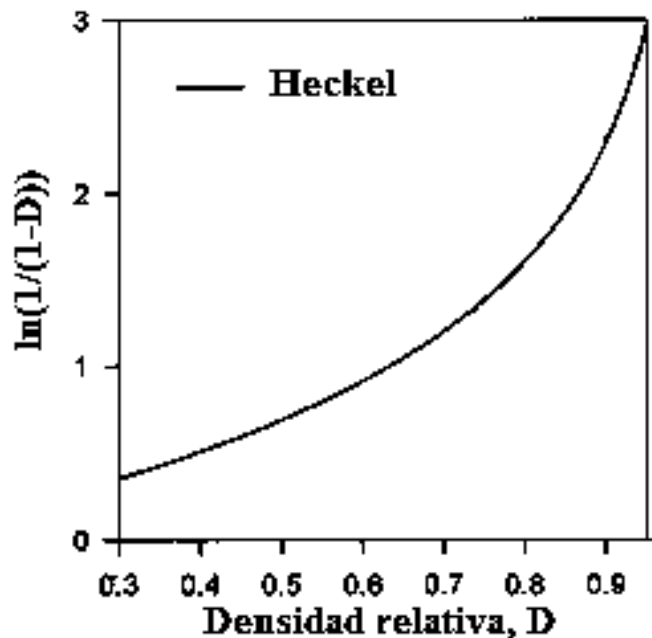


Figura 2.15 Comportamiento del modelo Heckel con la densidad relativa en la región densidad 0.30-0.95 [51].

Panelli y Ambrozio-Filho [46], basados en observaciones de curvas típicas de compactación, propusieron la siguiente ecuación diferencial para representar tales curvas:

$$\frac{\partial q}{\partial P} = \frac{Aq}{P^m} \quad (2.4)$$

donde $q=(1-D)$ es la porosidad relativa, P la presión aplicada y A , m son constantes.

Mediante la integración de la ecuación (2.4) se obtiene la ecuación general:

$$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = AP^m + B \quad (2.5)$$

Los coeficientes de correlación lineal, R , dan valores mayores que 0,99 cuando $m=0.5$. Así que el valor 0.5 fue adoptada por m en la ecuación (2.5). En la mayoría de casos en los que se usa este modelo, el coeficiente de correlación lineal es cercano a la unidad [34, 38]. Los parámetros A y B son constantes y están relacionadas con características de los polvos; el parámetro B proviene de la constante de integración y puede ser usado para determinar la densidad relativa a $P=0$, y el parámetro A es usado para evaluar la capacidad de deformación plástica de los polvos.

En la Figura 2.16 se muestra el comportamiento de densificación realizado por los autores para algunos materiales usando la ecuación (2.5). Valores altos del parámetro A son obtenidos cuando metales suaves como cobre y estaño son usados y valores bajos para A son encontrados cuando se usan polvos duros, como los cerámicos.

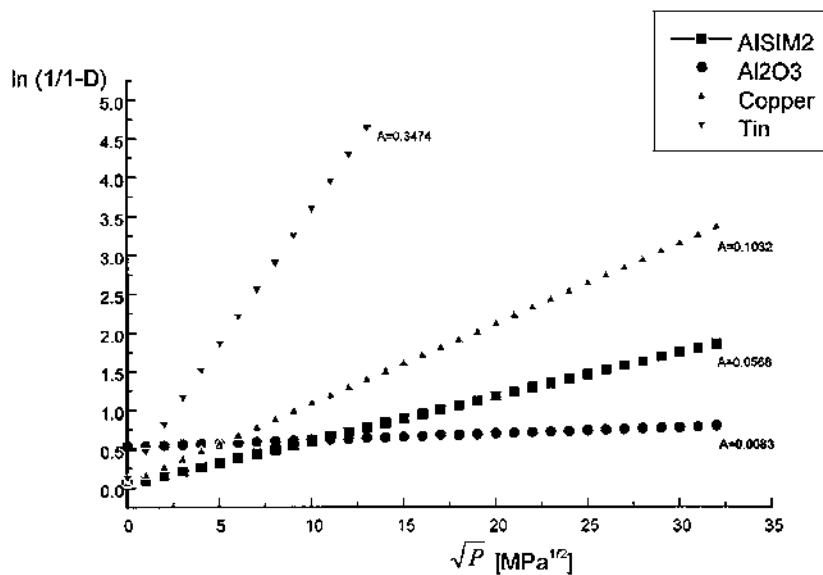


Figura 2.16 Comportamiento de densificación del modelo de Panelli y Ambrozio-Filho para algunos materiales [46].

Diversos autores han tratado sus datos experimentales con las ecuaciones de compactación formuladas por Heckel [44], Panelli y Ambrozio-Filho [46] y otros autores [45, 52]. Por ejemplo, Sivasankaran y col. [18] sintetizaron polvos micro y nanocompuestos de AA 6061 reforzados con partículas de TiO_2 usando un molino planetario de alta energía. Según los autores, el modelo que mejor se ajustó a los datos de compactación fue el de Panelli y Ambrozio-Filho para los compósitos obtenidos en función de la composición y el tiempo de molienda. Se puede observar de la Figura 2.17 (a) que para los polvos microcompósitos existe una disminución del parámetro A a diferencia de los polvos nanocompuestos, esto se debe a la formación de aglomerados durante la molienda convencional; los polvos nanocompuestos presentan un valor más alto de este parámetro debido a que las partículas de TiO_2 se encuentran embebidas en la matriz. En la Figura 2.17 (b) se observa como el parámetro A aumenta con el tiempo de molienda y alcanza un máximo en 30 h debido a la incorporación de TiO_2 en la matriz y los cambios en la morfología de los polvos, luego el parámetro disminuyó en cierta medida a las 40 h de molienda por el endurecimiento mecánico.

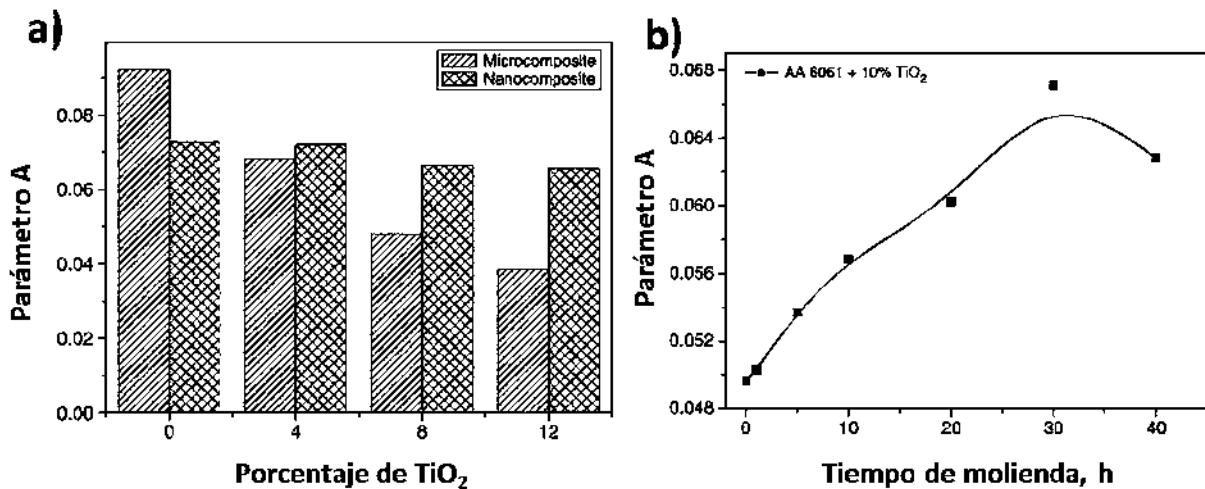


Figura 2.17 Comportamiento del parámetro A para compósitos AA-6061 en función de a) la composición para polvos micro y nanocompuestos y (b) el tiempo de molienda [18].

Abdoli y col. [53, 54] estudiaron la densificación de polvos compósitos Al/AlN aplicando los modelos de Heckel, Panelli y Heckel modificado (ecuación 2.6) [52]:

$$\ln\left(\frac{1}{1-D}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-D_0}\right) + \frac{1}{3k_1} \ln\left(1 + \frac{k_1 P}{\sigma_0}\right), \quad k_1 = \frac{2\nu^2}{1-2\nu} \quad (2.6)$$

La mejor correlación se encontró con este último, el cual permitió determinar el efecto de la presión aplicada sobre la resistencia a la deformación. Según los autores, el modelo Heckel modificado podría dar lugar a predicciones más aceptables en la conducta de densificación debido a la consideración de la restricción causada por partículas vecinas afectadas por factores como la relación de Poisson (ν) y el límite elástico (σ) [54].

Razavi y col. [55] analizaron los resultados experimentales por la ecuación de Heckel, Panelli y Ambrozio-Filho y Ge de polvos de Al y Al-5% vol Al₂O₃ molidos. El análisis realizado a partir de la ecuación (2.4) mostró que el polvo de aluminio tiene el mayor valor del parámetro A, lo que indica una mayor la capacidad de deformación plástica. La adición de las nanopartículas duras disminuyó el valor de A debido al efecto de partición de carga. Una mayor reducción en la capacidad de deformación plástica de los polvos se observó cuando se produjo molienda mecánica. Esto se puede atribuir al efecto de la molienda mecánica en la morfología y la dureza de los polvos.

Fogagnolo y col. [31] usaron el modelo de Panelli en el estudio de compresibilidad de polvos Al-6061 reforzado con AlN. De acuerdo al ajuste lineal realizado para los datos experimentales, los autores reportan un valor del parámetro A menor para el polvo precursor Al 6061 en consecuencia de su morfología equiaxial. Para tiempos de molienda cortos, se observaron los valores más altos del parámetro A, lo que indica que la morfología aplanada de las partículas proporciona una capacidad de deformación mayor durante la compactación del polvo. El parámetro A disminuye después de 16 h de tiempo de molienda debido a un doble efecto: uno está relacionado con la morfología del polvo, que se ha transformado de aplanado a equiaxial; y otro relacionado con un mayor endurecimiento debido al tiempo más largo de molienda. Moazami-Goudarzi y col. [28] analizaron los datos experimentales de polvos compósitos Al y Al-2.5Mg preparados con igual cantidad de refuerzo usando la ecuación de Heckel [28]. De la Figura 2.18 se puede observar que existe una disminución de la pendiente por un aumento en el contenido de partículas de SiC. Este efecto es especialmente pronunciado para los compuestos que contienen polvos de Al mezclados con nanopartículas de

SiC, lo que indica una menor capacidad de deformación de estos polvos. Estos resultados implican que a pesar de la dureza más alta de los polvos compuestos que contienen partículas de cerámica incrustadas, es más favorable la densificación a través de deformación plástica en comparación con la mezcla convencional de polvos metal-cerámico.

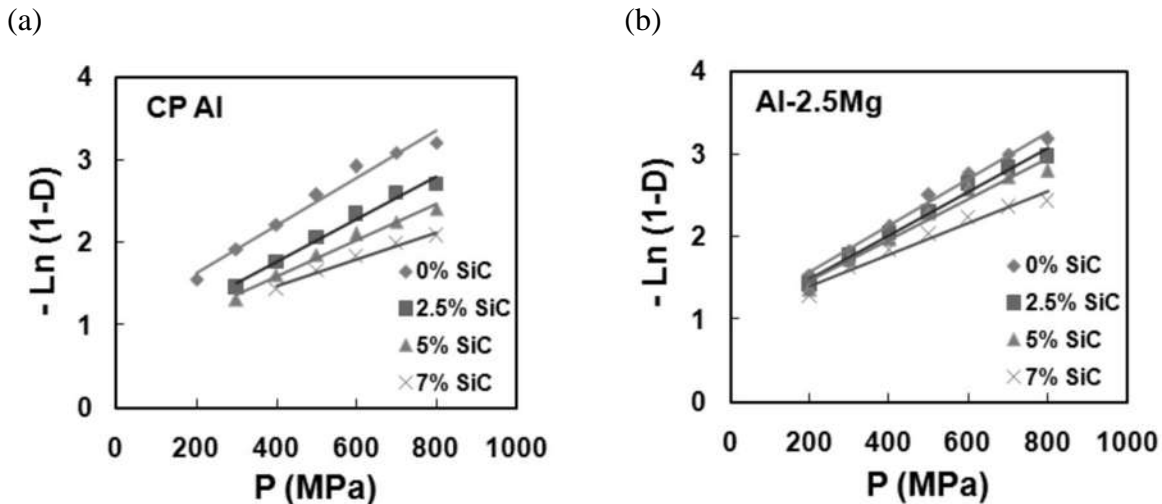


Figura 2.18 Curvas de compresibilidad para (a) CP Al y (b) Al-2.5Mg reforzados con nanopartículas de SiC [28].

Sivasankaran y col. [56] desarrollaron un sistema de inferencia adaptativo de redes difusas (*Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System, ANFIS*) basado en un modelo no lineal para predecir el comportamiento de compactación del polvo nanocompuesto AA-6061-TiO₂ preparado por molienda mecánica de alta energía. Evaluaron el efecto de la adición de partículas de TiO₂ y la presión de compactación en el grado de densificación alcanzado por los compactos en verde. El modelo *ANFIS* fue desarrollado con éxito para predecir e investigar el comportamiento de compactación de los polvos nanocompuestos fabricados. El rendimiento del modelo *ANFIS* se comprobó en términos de máximo, mínimo, promedio de porcentajes de error y el coeficiente de correlación. El valor de error de la densidad relativa predicha por *ANFIS* es sólo 0.17%, alcanzando una precisión tan alta como 99.83%. De la Figura 2.19 se observan los resultados predichos por *ANFIS*, donde se muestra que la presión de compactación es el parámetro más influyente en la densidad relativa en comparación con el porcentaje de contenido de TiO₂ en la matriz. A partir de la Figura 2.19 se observó claramente que una mayor tasa de

densificación se obtuvo para los polvos con 12% en peso de contenido cerámico en la matriz en comparación con la matriz sin refuerzo

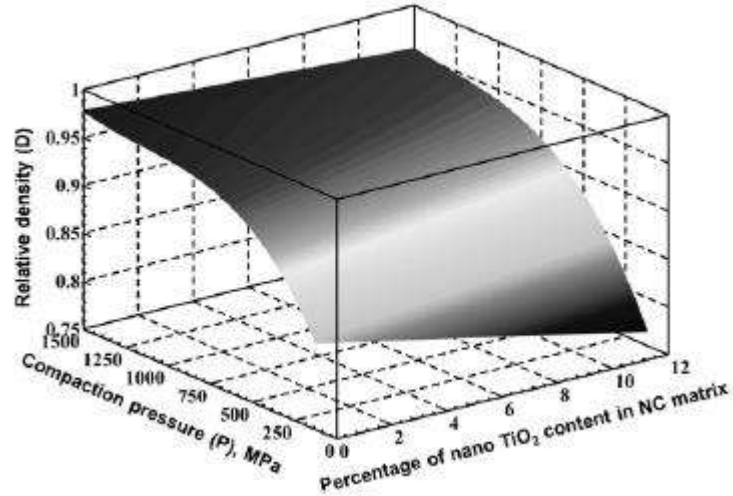


Figura 2.19 Variación de la densidad relativa en función del porcentaje de TiO_2 en la matriz y la presión de compactación para polvos AA6061- TiO_2 predicho por el modelo ANFIS [56].

Farnoush y col. [24] propusieron un polinomio de segundo orden (ecuación 2.7) en los rangos de baja (125-375 MPa) y alta (625-875 MPa) presión para evaluar el efecto de la adición de partículas de AlN, el tiempo de molienda y la presión de compactación en la compresibilidad de compósitos de Al-AlN. De manera particular, se demostró que para la densidad los parámetros tienen significancia estadística.

$$D = A_0 - A_1\text{AlN} - A_2\text{tiempo} + A_3P + A_{11}\text{AlN}^2 + A_{22}\text{tiempo}^2 + A_{12}\text{AlN} * \text{tiempo} \quad (2.7)$$

La Figura 2.20 muestra los valores de los coeficientes de regresión calculados para la densidad, en una representación gráfica de la importancia de cada una de las variables en los rangos de alta y baja presión de compactación. Se observa una reducción de la densidad con el contenido de AlN y el tiempo mientras que esta aumenta con la presión como es resumido en los coeficientes A_1 , A_2 , y A_3 , (ecuación 2.7). Los coeficientes cuadráticos (A_{11} , A_{12} y A_{22}) conducen a densidades más altas. De acuerdo a la Figura 2.20, una mayor densificación (A_0) aparece inicialmente en la región de alta presión. Finalmente, los autores concluyen que los

efectos de AIN, el tiempo y la presión en la ecuación (2.7) permiten compactos en verde fortalecidos.

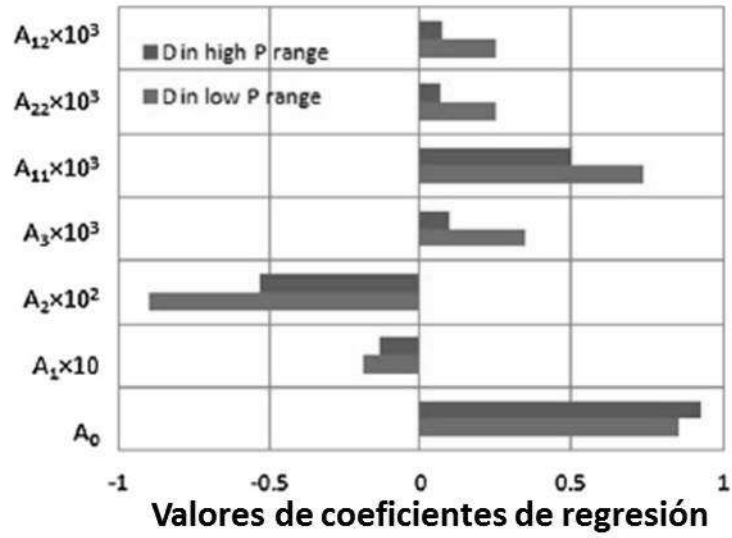


Figura 2.20 Análisis de coeficientes de regresión para la densidad en la región de baja y alta presión [24].

Capítulo III

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología empleada en la preparación y caracterización de las mezclas Cu-Al y Cu-Al-SiC obtenidas mediante los procesos de molienda mecánica y compactación. Se describen también los materiales, procedimientos y técnicas bajo las cuales fueron caracterizadas las propiedades microestructurales, físicas y mecánicas de las mezclas. La Figura 3.1 muestra un diagrama que esquematiza el procedimiento experimental.

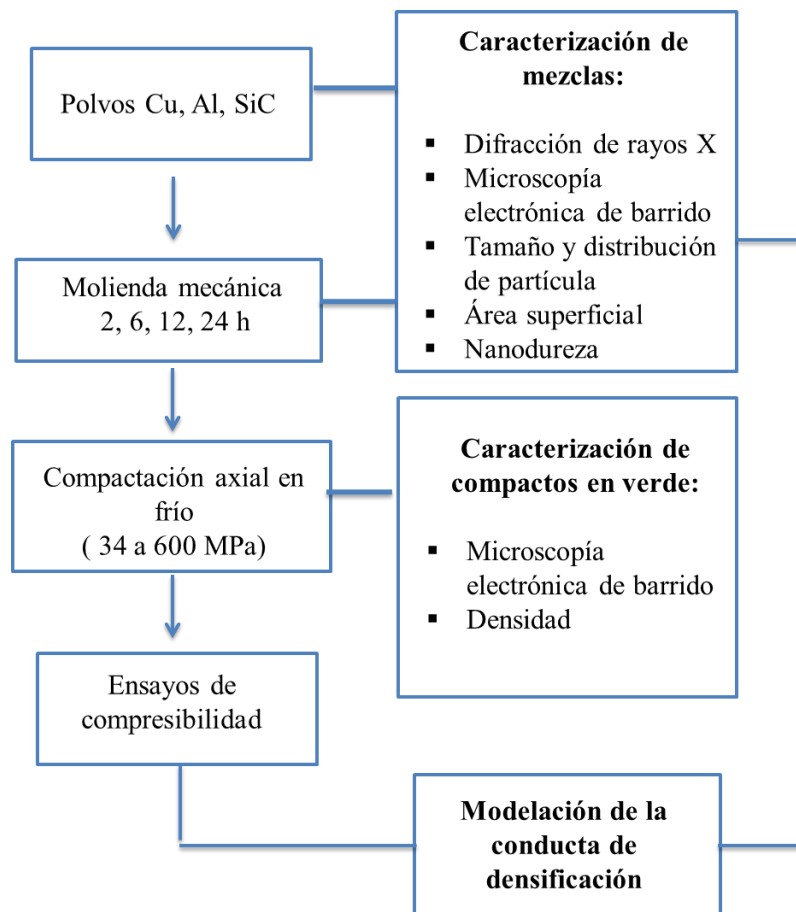


Figura 3.1. Diagrama esquemático del desarrollo experimental.

3.1 Materiales

Polvos comerciales de carburo de silicio (SiC, Electrofused minerals), aluminio (Al, Alfa Aesar) y cobre (Cu, Atlantic Equipment engineers) fueron adquiridos en función del tamaño de partícula y pureza provistos por los fabricantes. Las características generales de los polvos precursores empleadas son: SiC 98%, malla 1200; Al 99.5%, malla -325; Cu 99.9%, malla -325.

3.2 Preparación de mezclas Cu-Al y Cu-Al-SiC

La matriz del compósito está constituida por 95% peso Cu y 5% peso Al. El contenido de SiC se varió en porcentaje en volumen de 1%, 5% y 10%.

Los polvos compósitos se procesaron por molienda mecánica de alta energía en un molino planetario *Retsch PM-400* empleado contenedores de ágata con capacidad de 50 mL y bolas del mismo material de aproximadamente 9.21 mm de diámetro. Como agente controlador del proceso se empleó ácido acético. La molienda se realizó a una velocidad de 250 rpm con una relación peso:bolas de 1:8.

Se varió el tiempo de molienda a 2, 6, 12 y 24 horas como se muestra en la Tabla III.1 con el fin de evaluar el efecto de este parámetro en la conducta de densificación de la matriz Cu-Al. Para evaluar el efecto de la adición del refuerzo cerámico en la conducta de densificación del compósito Cu-Al-SiC se estableció un tiempo de molienda constante de 2 horas para todas las composiciones.

Tabla III.1 Variables del proceso experimental.

Composición	Tiempo de molienda (h)			
	2	6	12	24
Cu-5Al	x	x	x	x
Cu-Al-1%SiC	x			
Cu-Al-5%SiC	x			
Cu-Al-10%SiC	x			

Una vez pesados los polvos de acuerdo a la composición deseada, se agregan los polvos a cada contenedor junto con 3 gotas de ácido acético, luego los contenedores son ubicados al interior del molino en extremos opuestos y son asegurados con arañas de acero, tal como se muestra en la Figura 3.2. Es muy importante realizar una buena limpieza antes de una nueva molienda, en este caso la limpieza se realizó con acetona en una tina ultrasónica.



Figura 3.2 Configuración de los contenedores al interior del molino planetario.

3.3 Compactación axial en frío y curvas de compresibilidad

Debido a que el principal objetivo de este trabajo es estudiar la conducta de densificación de las mezclas producto de la molienda bajo una carga aplicada, se elaboraron curvas de compresibilidad presión vs. densificación para cada composición y tiempo de molienda. Para esto, los polvos fueron compactados en una prensa hidráulica *Carver* usando compactación axial en frío en un dado cilíndrico de 1.3 cm de diámetro interno (Figura. 3.3). El dado está fabricado de acero inoxidable.

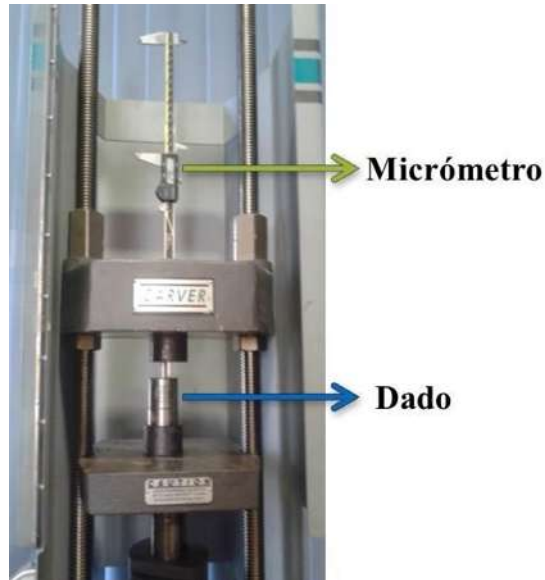


Figura 3.3 Arreglo experimental para realizar los ensayos de compactación axial en frío.

La curva de compresibilidad se elaboró en el rango de presión de 34 a 600 MPa en intervalos de 37 MPa, que es la presión equivalente a intervalos de carga de media tonelada; el tiempo de permanencia entre cargas fue de un minuto. En la parte superior del émbolo de carga se implementa un arreglo con un micrómetro como se muestra en la Figura 3.3 para medir el desplazamiento del émbolo y así determinar la altura de la muestra con la carga. Se obtuvieron compactos de aproximadamente 0.5 cm de espesor a la presión máxima. Para facilitar la eyección del compacto las paredes del dado y el punzón fueron lubricados con estearato de zinc.

Las curvas de compresibilidad se construyeron a partir del promedio de dos pruebas de compactación, observando buena reproducibilidad. El porcentaje de densificación se calculó usando la ecuación (3.1), se consideraron los valores de densidad teórica de 8.96 g/cm³, 2.70 g/cm³ y 3.22 g/cm³ para el cobre, aluminio y carburo de silicio, respectivamente.

$$\% \text{ Densificación} = \left(\frac{D_r}{D_t} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

donde D_r y D_t son la densidad real y la densidad teórica, respectivamente.

3.4 Caracterización de polvos precursores y compactos en verde

3.4.1 Difracción de rayos X y microscopía

Se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos X usando radiación monocromática de Cu con longitud de onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, voltaje de aceleración de 30 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA, en un equipo marca *Siemens D500*. El rango de barrido fue de 30 a 100°, con un tiempo de 3 segundos por paso y pasos de 0.01°. Las fases presentes se identificaron por medio de las tarjetas PDF reportadas por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [57].

Una vez obtenido el difractograma, se utilizó el método de Rietveld usando el software GSAS para determinar el efecto del tiempo de molienda y la adición de partículas de SiC en el tamaño medio de cristalito y el microestrés de las mezclas Cu-5Al y Cu-Al-SiC.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que permite determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental mediante el método de mínimos cuadrados [58]. El modelo teórico incluye factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones.

El software ajusta el valor del tamaño medio de cristalito (p) y el porcentaje de microestres (s) con el valor ajustado para el ensanchamiento del perfil en término de la lorentziana (L_x) usando las siguientes ecuaciones:

$$p = \frac{18000k\lambda}{\pi L_x} \quad (3.2)$$

$$s = 100\% \frac{\pi L_x}{18000} \quad (3.3)$$

$k=0.9$ (Constante de Scherrer), $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$.

Para efecto de estudiar la morfología, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca *Jeol JSM-6400* a un voltaje de aceleración de 15 kV. La preparación de las mezclas consistió en dispersar los polvos en alcohol etílico utilizando una tina ultrasónica, luego se

colocó una gota de esta solución en un porta muestra de zinc y se secó usando una lámpara. Dado el contenido metálico de los polvos compósitos estudiados no fue necesario realizar metalizado para su observación. Se obtuvieron imágenes en configuración de electrones secundarios y se efectuaron mapeos de composición de elementos para las mezclas preparadas por molienda mecánica de alta energía con el objetivo de observar la distribución del refuerzo en la matriz metálica a través de estudios de EDS (*BRUKER 4010*). También se obtuvieron imágenes usando un microscopio *Jeol JSM-700f FE-SEM*.

3.4.2 Distribución y tamaño de partícula

El tamaño y distribución de partícula de los polvos precursores y de las mezclas producto de molienda se determinó por medio de un analizador centrífugo automático de partícula *LS 1000 Beckman Coulter*. El principio de funcionamiento de este equipo está basado en la sedimentación de sólidos; las mediciones se hacen usando un método de transmisión óptica.

Las características de tamaño de partícula son mostradas como funciones de distribución acumulativa. Esta función representa la cantidad en masa de partículas pertenecientes a un tamaño dado. El tamaño medio de partícula D_{50} , se define como el tamaño de partícula para el cual la cantidad de partículas corresponde al 50%.

3.4.3 Área superficial

El área superficial de las partículas se midió con un analizador de área superficial BET por la técnica de adsorción de una monocapa de gas nitrógeno en la superficie empleando un determinador marca *Horiba 9600*.

Antes de realizar la prueba la superficie de los polvos se sometió a un proceso de desgasificación que consiste en colocar una cantidad de muestra conocida en una celda de vidrio y calentarla con flujo de gas inerte. Las mezclas Cu-Al y Cu-Al-SiC fueron calentadas a 150°C por una hora en atmosfera de nitrógeno. La adsorción se realizó con una relación de gases de 70N₂-30He.

3.4.4 Densidad

La densidad de las mezclas producto de la molienda se midió con un densímetro *Micrometrics Accupyc 1330* por el método del picnómetro empleando gas helio como fluido para calibrar el volumen de la celda y determinar el volumen de muestra.

Densidad en bulto

Para calcular la densidad en verde del bulto a partir del peso y dimensiones, los compactos fueron pesados en una balanza marca *Ohaus* con una exactitud de 0.01 g y medidos con un micrómetro marca *Mitutoyo* a 0.00011 mm.

3.4.5 Dureza

La dureza de las partículas producto de molienda se determinó con un nanoindentador de punta piramidal *Hysitron Ubi1* con el propósito de establecer el grado de endurecimiento adquirido por las partículas durante la molienda mecánica de alta energía. Para la indentación las muestras fueron montadas en resina conductora y pulidas con pasta de diamante de 0.1 μm. Esta técnica está basada en la medida de la deformación plástica producida en la superficie del material después de aplicar una carga a través de un indentador (generalmente una punta de diamante).

Método de Oliver y Pharr

El método para calcular la dureza y módulo elástico reducido propuesto por Oliver y Pharr en 1992 [59], viene incorporado en el software de los equipos de nanoindentación. Este método realiza un análisis que tiene en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga que se obtiene en la mayoría de indentaciones y provee un procedimiento físicamente justificable para determinar la profundidad de indentación plástica alcanzada.

La dureza (H) en función del desplazamiento del indentador se mide de la curva carga y descarga. La dureza es determinada a partir de la máxima carga del indentador dividido el área (A) proyectada de la huella generada por la indentación y es descrita como:

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (3.4)$$

El módulo de elasticidad reducido (E) es calculado por:

$$E = \frac{\pi S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (3.5)$$

S es la rigidez medida a partir de la pendiente de la curva de descarga y β es una constante asociada a la punta.

3.5 Desarrollo de un modelo de compresibilidad

Las propiedades físicas de las mezclas Cu-5Al y Cu-Al-SiC fueron usadas como información para plantear un modelo de compresibilidad. Para esto, se utilizó una metodología basada en redes neuronales artificiales (RNA) usando el software *Neuroshell* al igual que análisis de regresión múltiple (ARM) por medio del programa estadístico *SYSTAT 11*. Para modelar la conducta de densificación se construyó una base de datos normalizados donde se tuvieron en cuenta los valores de área superficial específica, la distribución de tamaño de partícula, el endurecimiento mecánico, la presión y la densidad relativa de mezclas Cu-Al-SiC preparadas en un rango de tiempo de 2 a 24 h y con contenidos de SiC de 0 a 10% Vol. Con el fin de validar el modelo se preparó una mezcla Cu-5Al-7SiC.

3.5.1 Modelado por redes neuronales artificiales

Mediante el uso de un procedimiento de aprendizaje, las redes neuronales artificiales pueden construir pares de datos de entrada-salida. La estrategia básica para el desarrollo de modelos RNA para el estudio del comportamiento de un material es formar una base de datos con los resultados de una serie de experimentos utilizando el material. Si los resultados experimentales contienen la información relevante sobre el comportamiento del material, entonces los sistemas RNA contendrán suficiente información sobre el comportamiento.

Las RNA están basadas en tres capas con conexión estándar, la primera capa contiene las entradas, la segunda las neuronas ocultas y la tercera las salidas. El tipo de aprendizaje usado en este proyecto se basa en la técnica de propagación hacia atrás o “Back Propagation”. En esta técnica se compara la salida real con la salida deseada. La diferencia entre ambas

constituye un error que se propaga hacia atrás desde la capa de salida hasta la de entrada permitiendo así la adaptación de los pesos de las neuronas intermedias mediante una regla de aprendizaje.

3.5.2 Modelado por análisis de regresión múltiple

El análisis de regresión múltiple se realizó con el propósito de desarrollar una expresión de la forma de la ecuación (3.6) para hacer la predicción de la variable dependiente basado en los valores observados de las variables independientes.

El modelo de regresión tiene el aspecto:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n \quad (3.6)$$

donde Y representa la variable dependiente, los términos X_i representan las variables independientes y β_i son los coeficientes de ajuste calculados por el programa estadístico, de modo que los residuos sean minimizados.

Capítulo IV

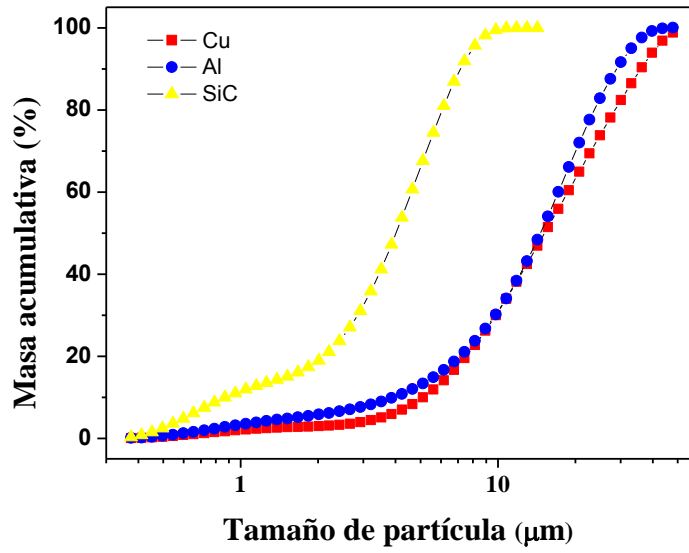
4. RESULTADOS

4.1 Caracterización de los polvos precursores

La densificación de materiales depende en gran medida del tamaño y forma de partículas, por tal motivo es importante caracterizar la morfología de los polvos precursores cobre, aluminio y carburo de silicio. La Figura 4.1 (a) muestra las curvas de distribución de tamaño acumulativo. Se observa que las partículas de SiC son de menor tamaño que las partículas Cu y Al las cuales son de tamaño similar con valores D_{50} de 15.6 μm y 14.6 μm , respectivamente. Esta característica de los polvos metálicos que componen la matriz es importante pues polvos con tamaño de partícula similar conducen a mayor homogeneidad de la mezcla resultante como fue reportado por Gan y Gun [3] en la preparación de compósitos Cu/SiC al partir de polvos de Cu y SiC de igual tamaño de partícula (15 μm). El tamaño medio de SiC es $D_{50}=4.4 \mu\text{m}$; el motivo de seleccionar partículas cerámicas de menor tamaño es facilitar que puedan ser embebidas en la matriz metálica durante la molienda como lo mostro Fogagnolo y col. [31] al usar refuerzos de Si_3N_4 y AlN de con tamaños de partícula de 8.6 y 8.0 μm , respectivamente en una matriz PM-6061.

De la Figura 4.1 (b) se encontró que existe una distribución amplia para el Cu y Al en un rango aproximado de 0 a 49 μm , además que la distribución del SiC es más estrecha de 0 a 10 μm , aproximadamente. Las micrografías de la Figura 4.2 corroboran la distribución de tamaño de partícula de los polvos. En cuanto a la forma de las partículas se aprecia de la Figura 4.2 (a) que los polvos de Cu presentan una morfología esférica y son relativamente porosos mientras que los polvos de Al (Figura 4.2 (b)) tienen una morfología globular. Por último, los polvos de SiC (Figura 4.2 (c)) muestran una morfología angular con superficies planas características de un material frágil que ha sido acondicionado a su tamaño final por acción mecánica.

a)



b)

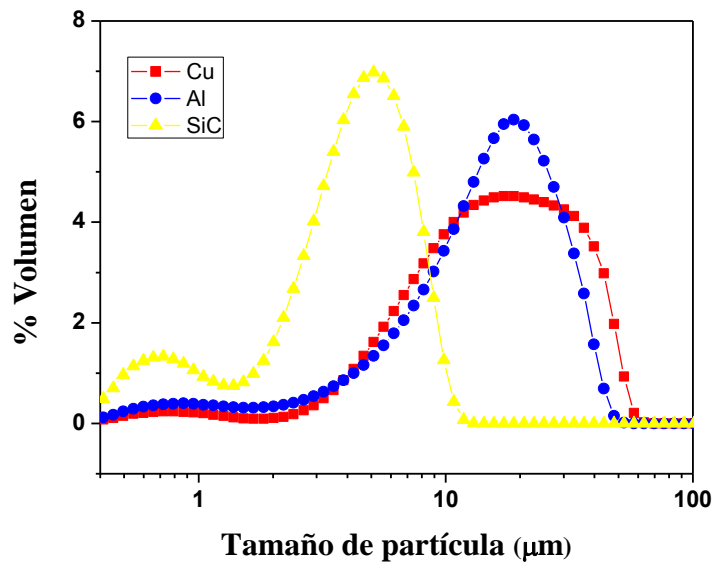


Figura 4.1 a) Histograma de tamaño acumulativo y b) distribución de frecuencia de tamaño de partícula para los polvos precursores cobre, aluminio y carburo de silicio.

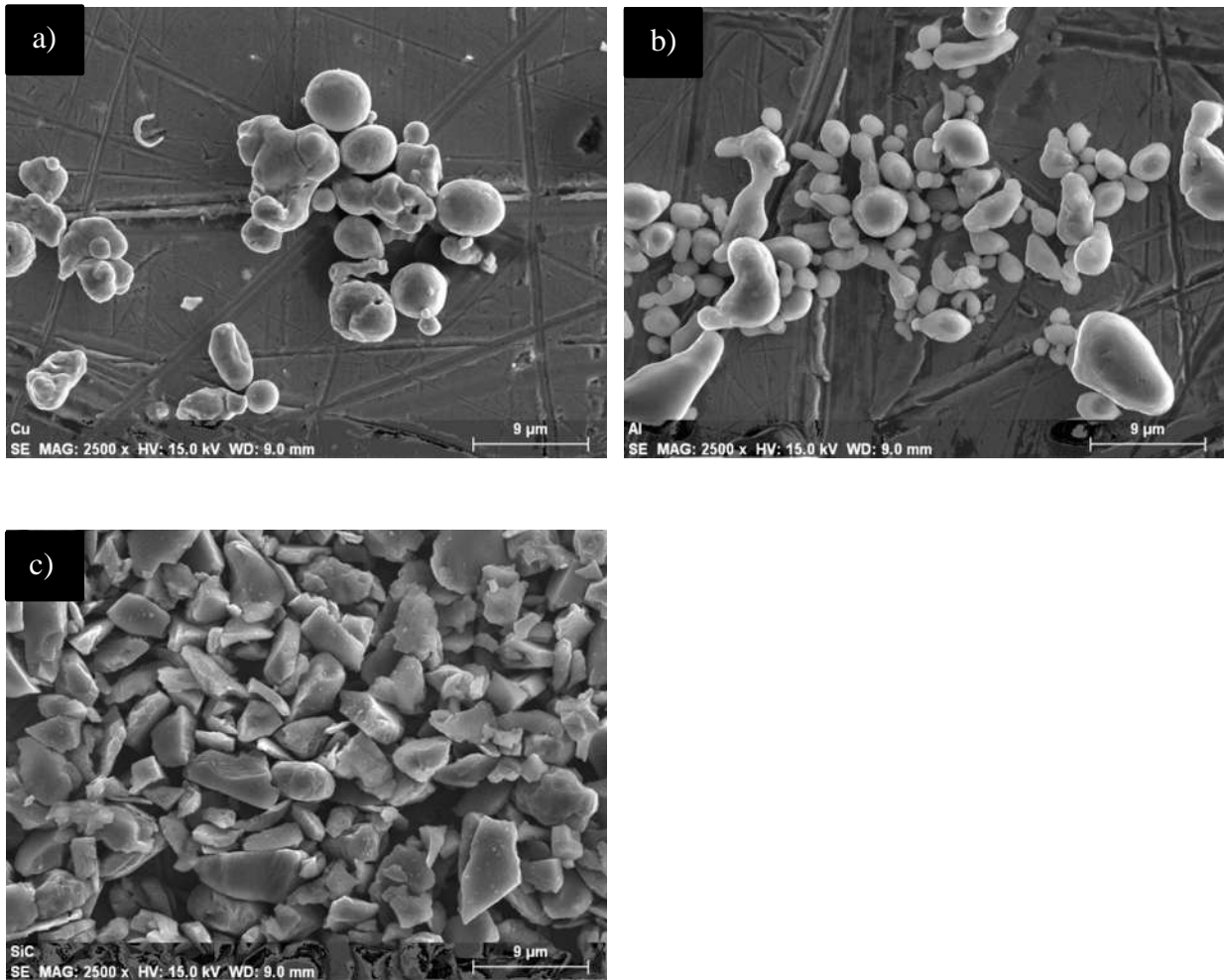


Figura 4.2 Micrografías por microscopía electrónica de barrido de los polvos de (a) cobre, (b) aluminio y (c) carburo de silicio.

Se determinó el área superficial específica y la densidad aparente para los polvos de cobre, aluminio y carburo de silicio; los resultados son mostrados en la Tabla IV.1. Debido a la irregularidad de forma y tamaño de los polvos de SiC presentan un valor mayor de área superficial igual a $1.17 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que los polvos esféricos de Cu y los globulares de Al presentan valores de $0.12 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.56 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. A pesar de que los polvos de Cu y Al tienen tamaño de partícula similar, la diferencia entre el valor de área superficial es grande y se debe principalmente a la morfología.

Tabla IV.1 Área superficial específica de polvos cobre, aluminio y carburo de silicio.

Polvos	Área superficial específica (m ² /g)	Densidad aparente (g/cm ³)	Densidad teórica (g/cm ³)
Cu	0.12	8.34	8.96
Al	0.56	2.70	2.70
SiC	1.17	3.23	3.22

Los valores de densidad obtenidos para el Al y SiC están acordes con el valor teóricos. Sin embargo, el valor de densidad aparente para el Cu está por debajo del valor teórico (8.9 g/cm³). Los polvos empleados son grado electrolítico, entonces la única razón para que sea menor la densidad es que las partículas tengan huecos en el interior. Esto fue comprobado a por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (Figura 4.3). La densidad aparente incluye la porosidad cerrada y es determinada a través del volumen total de la muestra; al efectuar la medición con el picnómetro de helio, el gas no tiene la capacidad de llegar dentro de la porosidad cerrada que existe en el material, y por tanto no sustrae el volumen de los huecos en el cálculo, lo que provoca la disminución del valor de densidad aparente. Esto puede afectar el grado de densificación a la hora de aplicar la carga ya que al existir partículas porosas la resistencia a la deformación es mayor en comparación cuando se tienen partículas totalmente densas.

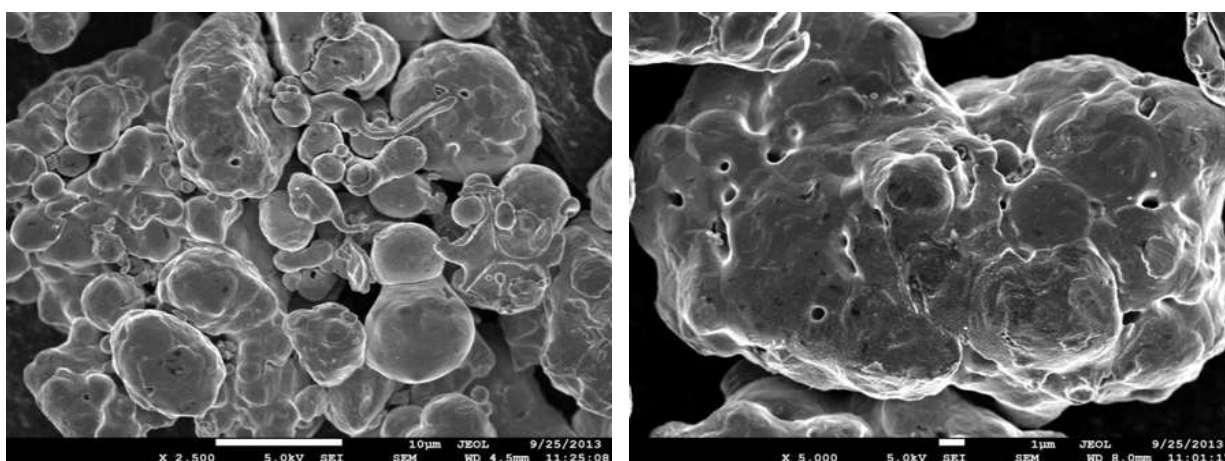
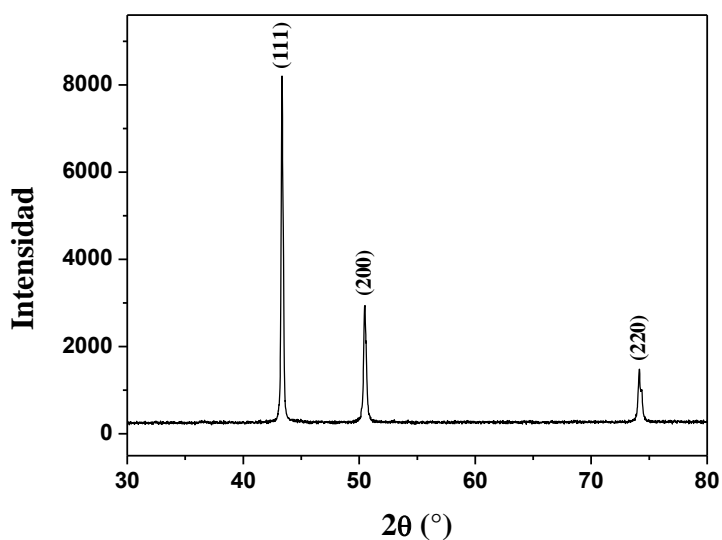


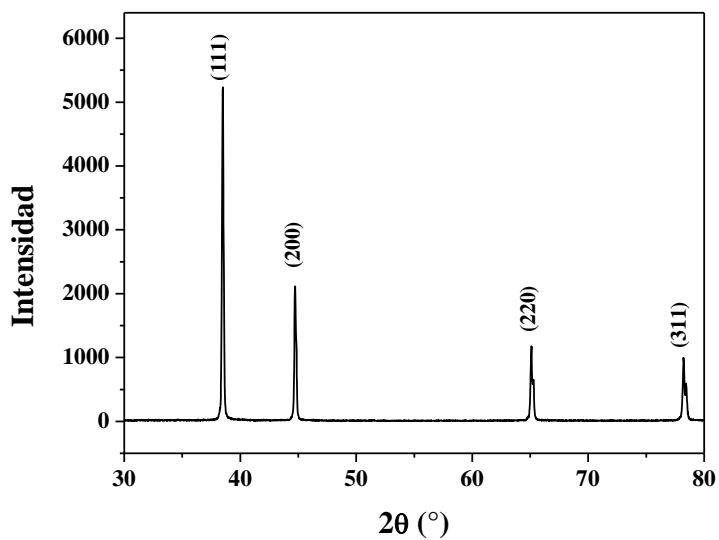
Figura 4.3 Porosidad de las partículas de Cu con FE-SEM.

Las fases presentes en los polvos Cu, Al y SiC se determinaron por difracción de rayos X; los patrones de difracción correspondientes se muestran en la Figura 4.4. La indexación se realizó en base a las tarjetas JCPDS 004-0836, 004-0787 00-031-1332 para el cobre, aluminio y carburo de silicio, respectivamente. No se observó la presencia de fases adicionales a las mencionadas anteriormente; de existir oxidación debe ser mínima pues no está en el rango de detección por la técnica de rayos X.

a)



b)



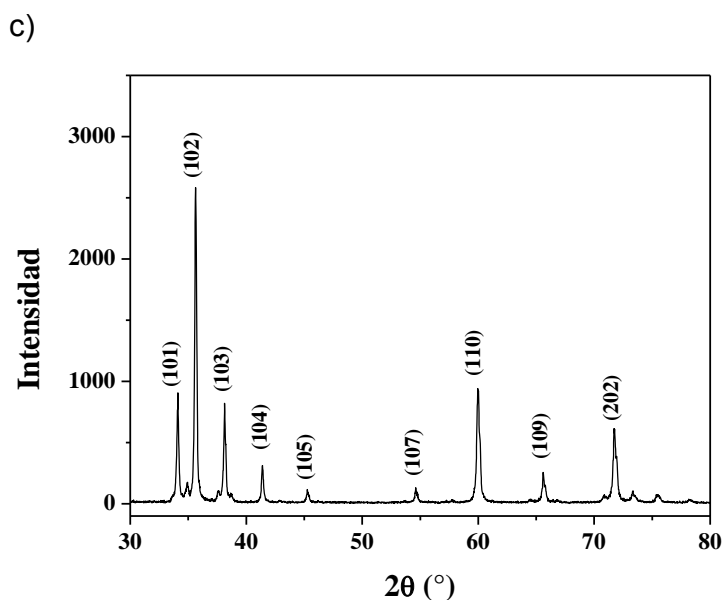


Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos x de polvos precursores de: a) cobre, b) aluminio y c) carburo de silicio.

4.2 Caracterización estructural y compresibilidad de mezclas Cu-5Al

La microestructura final de un material preparado por tecnología de polvos está dictada por las condiciones de procesamiento, en especial, la respuesta a la compresión es muy sensible a la ruta de preparación y a los parámetros que intervienen durante el procesamiento. A continuación se presentan características microestructurales y físicas de las mezclas Cu-5Al procesadas por molienda de alta energía usando tiempos de 2, 6, 12 y 24 horas, parámetros necesarios para la obtención del modelo matemático de compresibilidad planteado.

4.2.1 Efecto del tiempo de molienda en la morfología de la matriz Cu-5Al

La molienda de alta energía promueve mecanismos de deformación plástica, soldadura en frío y fractura[4]. Esos mecanismos son claramente observados en la morfología de las partículas durante la molienda. Las micrografías mostradas en la Figura 4.5 evidencian la evolución morfológica de la matriz Cu-5Al después de 24 horas de molienda. La mezcla Cu-5Al identificada con el nombre 0 horas fue preparada por molienda convencional. Como se puede

ver, este tipo de molienda no induce ningún cambio en la morfología; los polvos de Cu y Al conservan la misma morfología tal como fueron recibidos. Por el contrario, las mezclas preparadas por molienda de alta energía presentan evidentes cambios morfológicos. Después de 2 horas de molienda, la morfología de los polvos Cu y Al cambia a hojuelas debido a las fuerzas de impacto que ejercen los medios de molienda en los polvos; el mecanismo predominante en esta etapa es la deformación plástica. Incrementar el tiempo de molienda a 6 horas da paso al mecanismo de soldadura en frío que promueve la formación de partículas gruesas; a este tiempo se registra una amplia distribución de partículas, como se muestra posteriormente. A un tiempo más largo (12 horas) la capacidad de deformación plástica disminuye; las partículas se fracturan y tienen morfología aplanar. Finalmente, a 24 horas de molienda, se observa la presencia de pequeñas partículas por fractura, sin embargo, éstas son unidas por el efecto de la soldadura formando aglomerados. Este mismo comportamiento fue observado por Hewitt y col. [38] en el estudio de compósitos WC-Co, quienes definen que la presencia de partículas finas aglomeradas indica que el proceso de molienda está próximo a alcanzar el equilibrio.

A partir de las observaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido para la mezclas Cu-5Al se puede establecer que el proceso de molienda sigue las etapas descritas por Benjamin y Volin [60] para un sistema dúctil-dúctil. Los mecanismos cambian con el tiempo de molienda; la deformación plástica y soldadura en frío están presentes en la primera etapa de molienda, la deformación permite el cambio en la forma de la partícula y la soldadura en frío incrementa el tamaño de partícula. La fractura se convierte en el proceso predominante antes de alcanzar el equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío. El equilibrio es alcanzado cuando la morfología de las partículas tiende a ser equiaxial. Para este caso, el tiempo de molienda de 24 horas no fue suficiente para lograr partículas de estrecha distribución de tamaño como se puede observar en la Figura 4.6; las partículas son aproximadamente equiaxiales pero en el proceso sigue existiendo fractura y soldadura en frío.

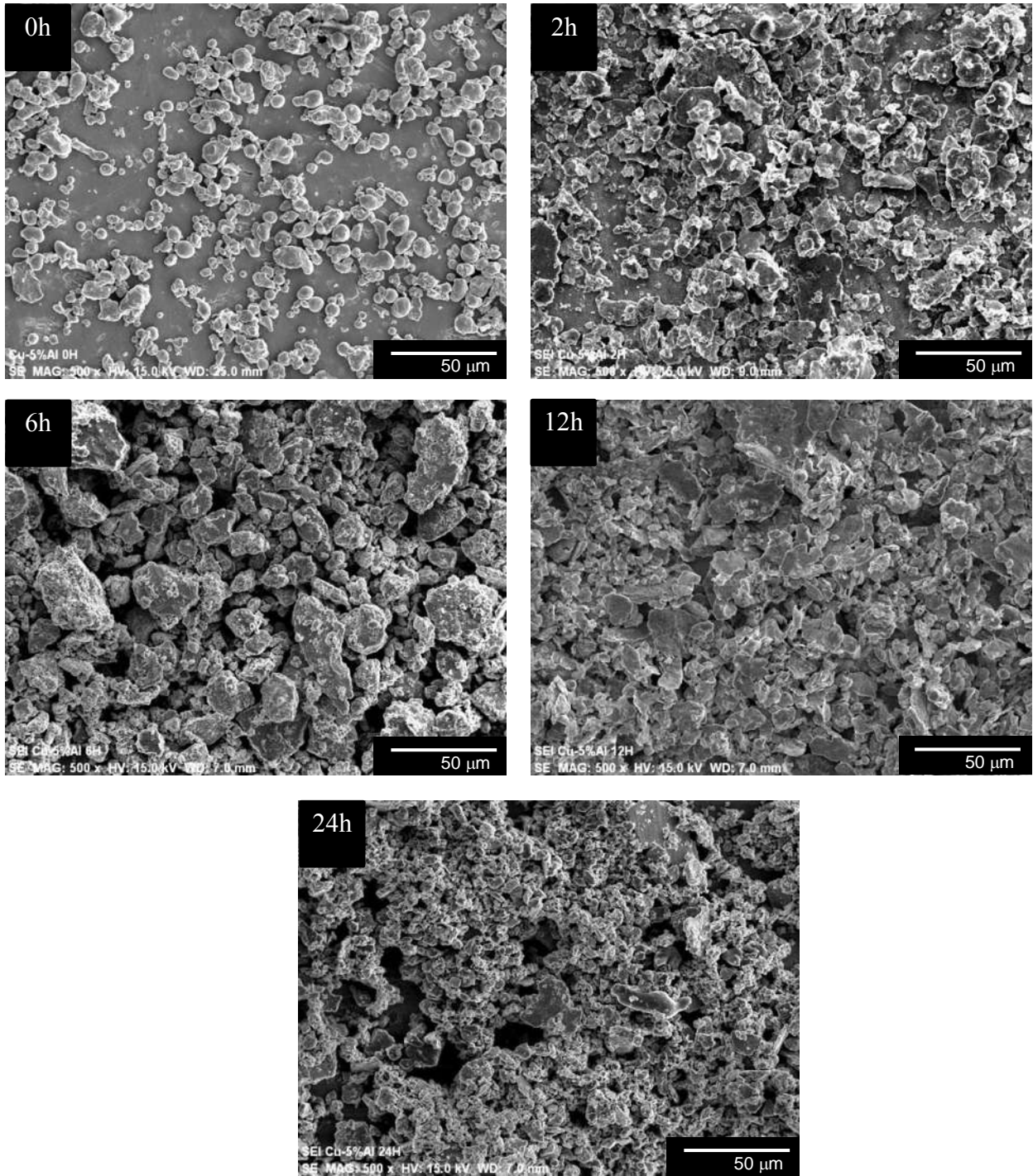


Figura 4.5 Morfología de las mezclas Cu-5Al obtenidas por molienda mecánica en función del tiempo.

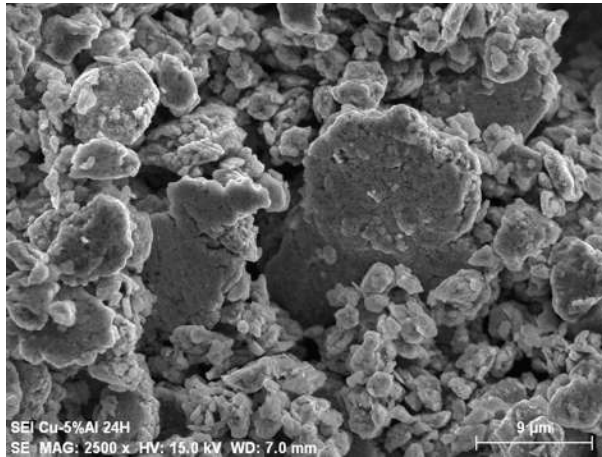
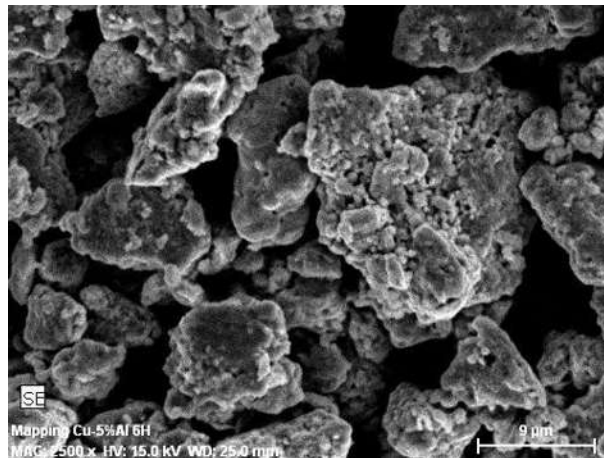


Figura 4.6 Morfología de Cu-5Al preparada a 24 horas de molienda.

La Figura 4.7 muestra la difusión mutua del cobre y el aluminio después de un tiempo de molienda de 6 horas, lo que permite constatar que la molienda mecánica de alta energía es una herramienta útil para lograr una distribución homogénea de fases. En el apartado de caracterización estructural se analizan los efectos de esta difusión.



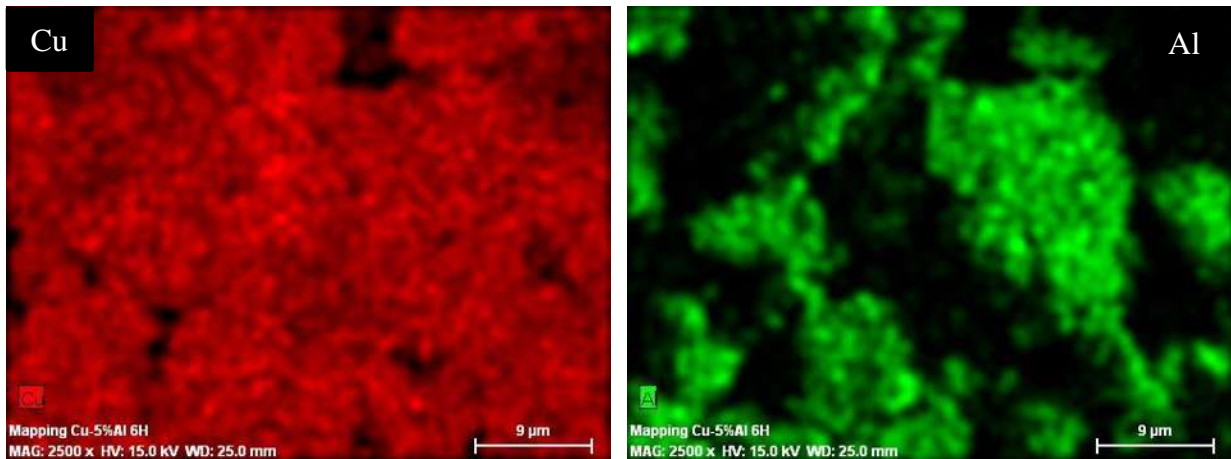
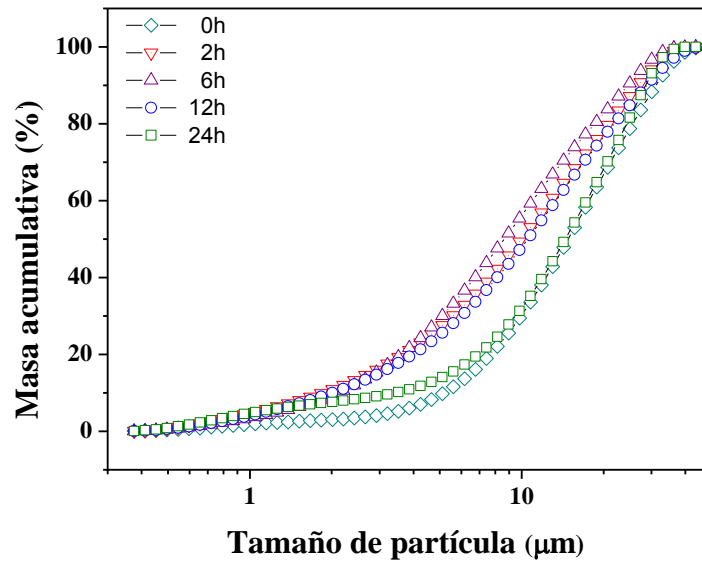


Figura 4.7 Mapeo de distribución de elementos de mezclas Cu-5Al molidas por un tiempo de 6 horas.

4.2.2 Efecto del tiempo de molienda en el tamaño de partícula

Para que exista un acomodamiento favorable de partículas en la primera etapa de densificación es importante tener una distribución amplia de tamaños de partículas. La distribución de tamaños de los aglomerados de partículas para la matriz Cu-5Al molida durante 2, 6 y 12 horas es más amplia que aquellas preparadas a 0 y 24 horas que tienen un mínimo de finas como muestra la Figura 4.8. De la Figura 4.8 (b) se observa que las mezclas Cu-5Al a 2, 6 y 12 horas presentan distribución bimodal debido a la presencia de dos rasgos de clase de tamaño producto de la deformación y soldadura de partículas. El tamaño medio de la partícula se presenta resumido en la Tabla IV.2, donde se incluyen datos estadísticos de los tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños.

a)



b)

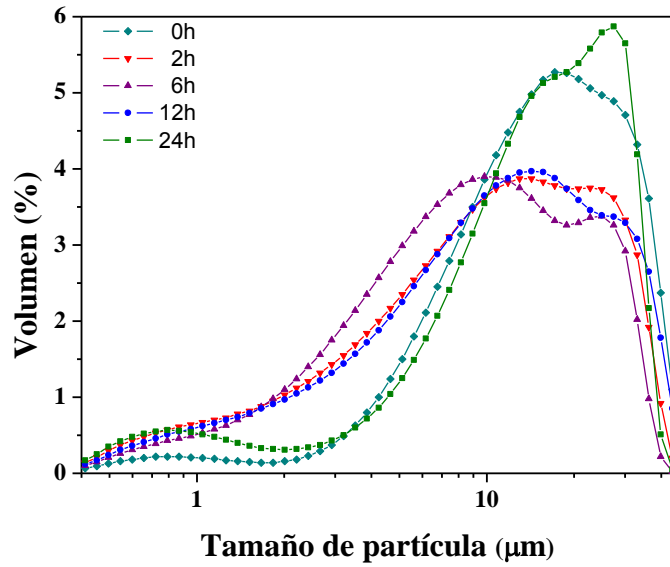


Figura 4.8 a) Histograma de tamaño acumulativo y b) distribución de frecuencia de tamaño de aglomerado partículas en matrices Cu-5Al.

Tabla IV. 2 Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de matriz Cu-5Al obtenida a diferentes tiempos de molienda.

Tiempo de molienda (h)	D₁₀	D₅₀	D₉₀
	% < μm		
0	5.2	14.9	31.2
2	1.8	10.0	26.9
6	2.1	8.6	24.9
12	2.0	10.5	28.9
24	3.4	14.5	28.6

La mezcla convencional Cu-5Al (0 horas) tiene un diámetro equivalente experimental $D_{50} = 14.9 \mu\text{m}$ y exhibe una amplia distribución de tamaño de partícula entre 0 y $44 \mu\text{m}$. En este caso, D_{50} es similar a los valores del Cu ($D_{50} = 15.6 \mu\text{m}$) y Al ($D_{50} = 14.6 \mu\text{m}$) en su condición de recibidos. Para 2 horas de molienda, se observa una reducción del tamaño de partícula ($D_{50} = 10.0 \mu\text{m}$). Como se señaló en la micrografía para este tiempo (Figura 4.5), existe la presencia de hojuelas delgadas debido a efectos de deformación plástica, las cuales son fracturadas en partículas más pequeñas por la fuerzas de impacto de los medios de molienda conservando la morfología tipo hojuela. Después de 6 horas de molienda, el diámetro equivalente disminuye aún más hasta $D_{50} = 8.6 \mu\text{m}$, sin embargo, como se observa en la Figura 4.5, hay partículas que soldán para formar agregados gruesos. El tamaño del diámetro equivalente de Cu-5Al molido durante 12 y 24 horas aumenta a $10.5 \mu\text{m}$ y $14.5 \mu\text{m}$, respectivamente, lo que se atribuye a una mayor aglomeración de partículas debido a la soldadura. Para 24 h aunque la micrografía muestre la presencia de partículas finas, éstas forman aglomerados; la técnica de medición mide la interacción entre el aglomerado de partículas y el haz del láser. Los estudios de distribución de tamaño de partícula corroboran el análisis morfológico y están de acuerdo con observaciones realizadas por Fogagnolo y col. [31] que observó que el tamaño D_{50} de la matriz PM6061 molida hasta un tiempo de 24 horas aumento con el tiempo de la molienda por la presencia del mecanismo de soldadura en frío.

4.2.3 Efecto del tiempo de molienda en la estructura de la matriz Cu-5Al

Los difractogramas de difracción de rayos X de las matrices Cu-5Al preparadas a los diferentes tiempos son mostrados en la Figura 4.9. Existe la posibilidad que las mezclas presenten una capa de óxido en la superficie debido a que no hubo control en la atmósfera de molienda. Si ésta fuera suficientemente gruesa, puede haber problemas en la densificación en frío al reducir la deformación plástica del material. Sin embargo, en los difractogramas no se revela la existencia de alguna fase ajena a los constituyentes iniciales ni tampoco ningún producto de reacción entre el Cu, Al y O₂. Si estuvieran presentes, las fases están por debajo de la resolución mínima de la técnica de rayos X.

De acuerdo a la literatura, para que exista formación de fases entre Cu y Al es necesario usar tiempos de molienda mayores al tiempo en el que se alcanza el equilibrio. Es después del equilibrio donde la verdadera aleación ocurre a nivel atómico lo que resulta en la formación de soluciones sólidas, compuestos intermetalicos y fases amorfas [60]. Los resultados experimentales de Li y col. [10] para el sistema Cu-Al indican que la solubilidad del Al en Cu no presenta ninguna extensión más allá del valor de equilibrio (es decir, 18 % atómico de Al); de acuerdo a Das y col. [61] la aleación mecánica Cu-Al se lleva a cabo por entremezclado difusivo continuo a una velocidad apreciable (mayor a 300 rpm) sólo después de que el tamaño de grano se reduce a un nivel por debajo de 100 nm.

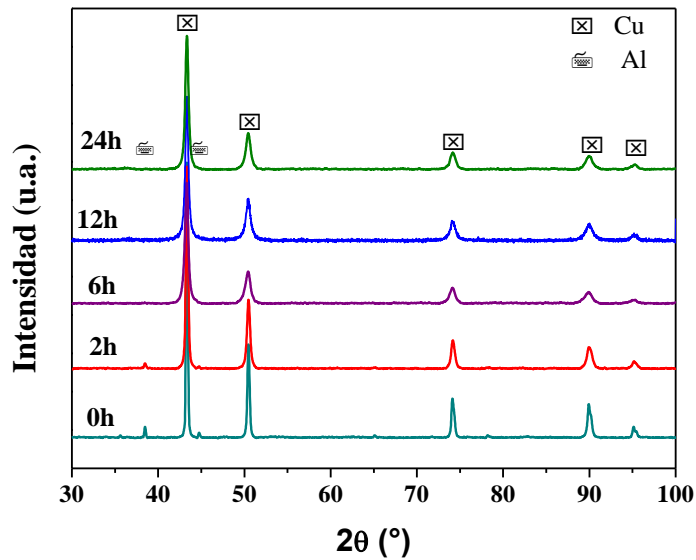


Figura 4.9 Patrones de difracción de la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda (0, 2, 6, 12 y 24 horas).

Del difractograma de la Figura 4.9 se observa que después de un tiempo corto de molienda existe una disminución en la intensidad y un ensanchamiento de los picos como resultado de la reducción en el tamaño de cristalito y un aumento de los esfuerzos internos debido a los mecanismo de deformación plástica, fractura y soldadura durante la molienda mecánica [4]. Para realizar un seguimiento a estos cambios microestructurales se utilizó el método de refinamiento Rietveld. De esta forma los patrones de DRX de las mezclas Cu-5Al fueron procesados usando el software GSAS. Un ejemplo de un difractograma refinado se presenta en la Figura 4.10; se presenta también el residuo entre el patrón experimental y el calculado. El tamaño medio de cristalito, el microestrés inducido y el parámetro de red resultante se muestran en la Tabla IV.3.

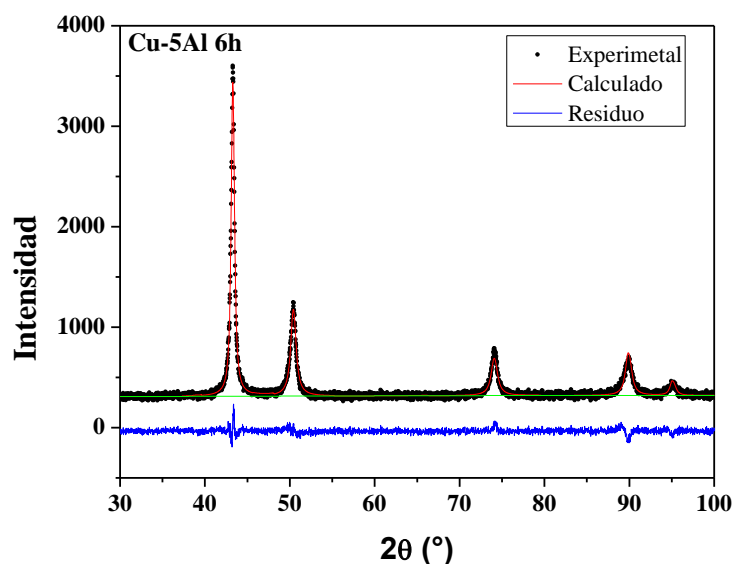


Figura 4.10 Difractograma refinado de la mezcla Cu-5Al preparada por molienda de alta energía a 6 horas donde se muestra el ajuste y el residuo entre el valor experimental y el calculado por medio de refinamiento Rietveld.

Tabla IV.3 Tamaño medio de cristalito, microestrés y parámetro de red calculado por el método Rietveld para las mezclas Cu-5Al en función del tiempo de molienda.

Tiempo (h)	Tamaño medio de cristalito (nm)	Microestrés (%)	Parámetro de red (Å)
Cu	221.4	0.06	3.6151
2	40.20	0.35	3.6156
6	12.30	1.13	3.6181
12	14.56	0.95	3.6166
24	13.68	1.01	3.6168

Como se observa en la Tabla IV.3 el tamaño medio de cristalito de las mezclas Cu-5Al disminuye al introducir una serie de defectos estructurales en la red característicos del proceso molienda[18], por lo que el tamaño medio de cristalito es 40.2 nm después de 2 horas de molienda y alcanza su valor más bajo de 12.3 nm después de 6 horas de molienda. Para tiempos de molienda mayores se puede ver que el tamaño medio de cristalito tiende a

permanecer estable en el rango de 13.68 a 14.56 nm. El microestrés incrementa considerablemente con el aumento del tiempo de molienda encontrando su valor máximo de 1.13% a 6 horas de molienda. Esto se debe a que durante este tiempo las partículas se ven altamente deformadas debido a la molienda mecánica de alta energía provocando en la red una alta densidad de dislocaciones. Para los tiempos de 12 y 24 horas el microestrés disminuye debido a una relajación en la red. El parámetro de red aumento del Cu cambia de 3.6151 Å a 3.6181 Å durante los primeros tiempos de molienda (6 horas). Este aumento puede atribuirse al intercambio de átomos Cu-Al, ya que el radio atómico del Al (0.143 nm) es mayor que el radio atómico del Cu (0.128 nm) [62]. Con más tiempo de molienda los parámetros de red tienen un valor aproximadamente constante, porque el intercambio entre átomos de Al y Cu se ha completado [63].

4.2.4 Efecto del tiempo de molienda en el área superficial y densidad de la matriz Cu-5Al

La Figura 4.11 muestra el comportamiento del área superficial específica de la matriz Cu-5Al procesada por molienda de alta energía a diferentes tiempos. Se presenta un incremento en el valor del área superficial específica para las mezclas procesadas por molienda mecánica en comparación con las mezclas Cu-5Al preparadas por molino convencional, esto por la disminución del tamaño de partícula producto de la molienda mecánica de alta energía. Particularmente se aprecia una disminución del área superficial específica con el aumento del tamaño de aglomerados de partículas (D_{90} ; Tabla IV.2). Esta disminución es importante para los ensayos de compactación axial en frío ya que partículas con menor área superficial específica presentan baja fricción entre partículas, lo que permite un mejor deslizamiento cuando los polvos alcanzan la etapa de deformación plástica. Sin embargo, esta conducta puede no ser aplicable como se muestra posteriormente en los ensayos de compresibilidad, pues los polvos también contienen gran cantidad de esfuerzos por el proceso de molienda.

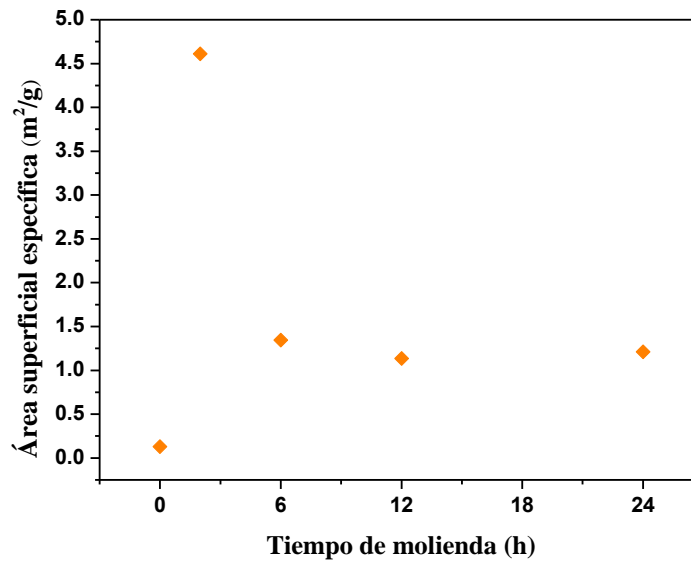


Figura 4.11 Área superficial específica de la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.

La densidad aparente de la mezcla convencional de polvo (0 horas) (Tabla IV.4) disminuye con respecto al valor de Cu puro por la incorporación de partículas de Al que tienen una densidad menor (2.7 g/cm^3). La densidad calculada para la matriz Cu-5Al usando la regla de las mezclas es 8.03 g/cm^3 , de la Tabla IV.4 se observa que los valores de densidad aparente obtenidos son menores al esperado. Después de 2 horas de molienda de alta energía la densidad aparente de las mezclas disminuye hasta un valor de 6.60 g/cm^3 . En el proceso de molienda el mecanismo de deformación forma partículas que encierran poros, es decir partículas que contienen huecos en su interior de tal manera que disminuye el valor de densidad aparente. A partir de 6 horas el valor de densidad aparente incrementa hasta alcanzar un valor de 6.99 g/cm^3 a 24 horas. Como se mostró anteriormente, a partir de 6 horas de molienda existe una disminución del tamaño de partícula por el mecanismo de fractura; al fragmentar las partículas se va eliminando paulatinamente la porosidad interna al exponer nuevas caras de partículas por tal motivo aumenta el valor de densidad aparente para tiempos mayores de molienda.

Tabla IV.4 Valores de densidad aparente para la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda (h)	Densidad aparente (g/cm³)	Densidad teórica (g/cm³)
0	7.57 ± 0.0028	8.03
2	6.60 ± 0.0065	
6	6.65 ± 0.0008	
12	6.75 ± 0.0016	
24	6.99 ± 0.0013	

4.2.5 Efecto del tiempo de molienda en la dureza de la matriz Cu-5Al

La dureza adquirida por las partículas durante el proceso de molienda de alta energía fue determinada a través de la técnica de nanoindentación. Una carga máxima de 500 μN fue aplicada sobre las partículas situadas en la superficie pulida y se obtuvieron las curvas de carga-desplazamiento mostradas en la Figura 4.12. De las curvas se puede notar una disminución del desplazamiento con la carga a medida que aumenta el tiempo de molienda, lo que indica una disminución de la deformación plástica. El mayor desplazamiento fue para la mezcla molida a 2 horas indicando que ésta es más blanda.

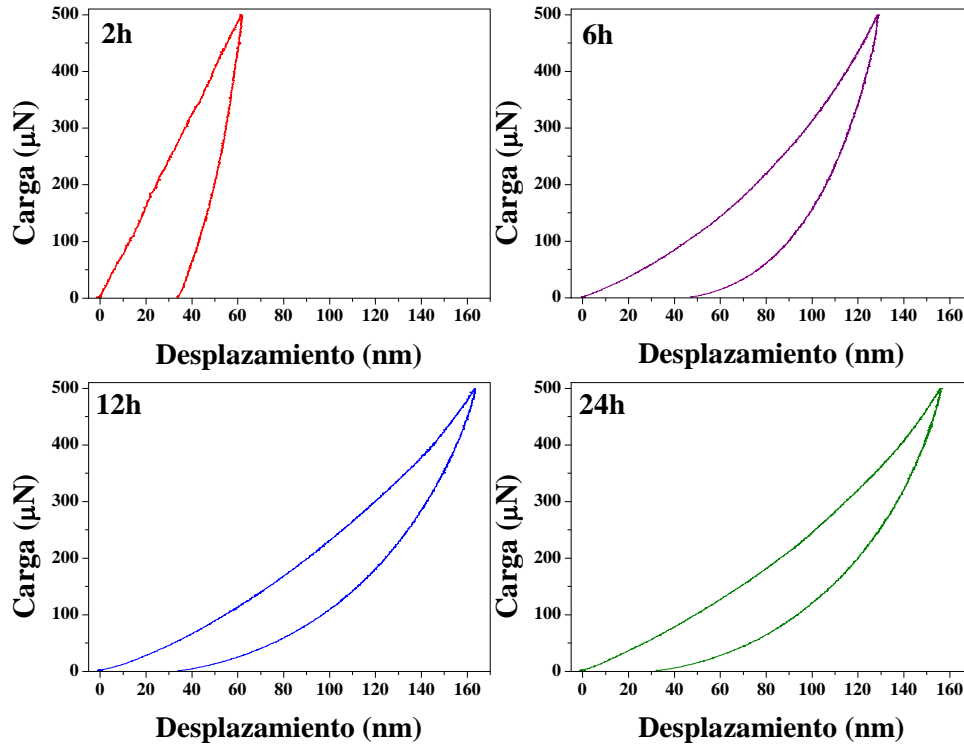


Figura 4.12 Curvas carga-desplazamiento obtenidas mediante ensayos de nanoindentación para matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.

La Figura 4.13 muestra que los valores de dureza y módulo de elasticidad reducido calculados por el método de Oliver y Pharr [59] aumentan con el tiempo de molienda. Ya que la dureza es una medida de la intensidad de la resistencia a la penetración y el módulo de la elasticidad es un indicador de la resistencia a la deformación los valores deben tener la misma tendencia; esta tendencia se confirmó en los polvos molidos al observar que un aumento de la dureza va acompañado de un aumento del módulo de elasticidad reducido. De acuerdo con la Figura 4.13 el valor de dureza aumenta con el tiempo de molienda, alcanzando su valor máximo a 6 horas de molienda, luego el valor tiende a permanecer constante. Las razón a este comportamiento puede ser considerado por el aumento del microestrés y el refinamiento del tamaño medio de cristalito debido al proceso de molienda que conduce a endurecimiento por deformación [64, 65]. El incremento de la dureza de las mezclas puede afectar la capacidad de deformación plástica durante la compactación.

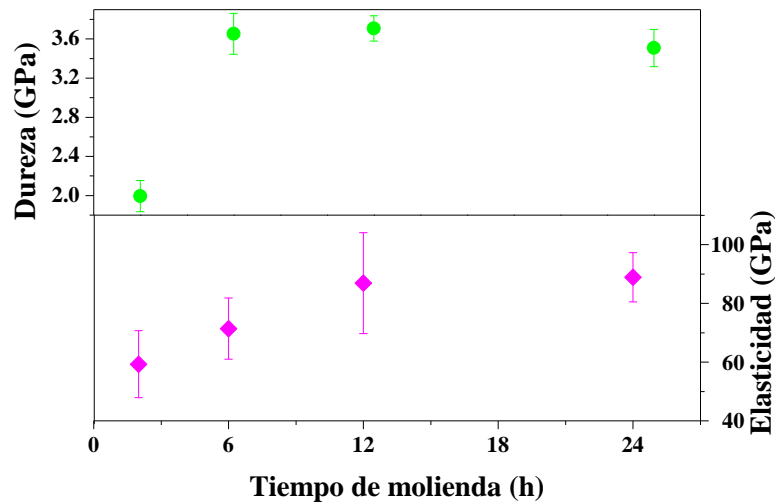


Figura 4.13 Dureza y módulo de elasticidad reducido de la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.

La Figura 4.14 muestra el cociente entre la dureza y el módulo de elasticidad reducido (H/E) para la matriz Cu-5Al a diferentes tiempos de molienda. Según Sinha y col. [66] un incremento en el valor de H/E es un indicativo de la respuesta al endurecimiento. Otros autores, han establecido que este valor es un indicativo de la resistencia a la deformación plástica durante la indentación. Se observa que el valor más alto obtenido para H/E es 0.051 a un tiempo de molienda de 6 horas, luego disminuye a un valor de 0.039 para 24 horas. Estos resultados indican que la mezcla preparada a un tiempo de 6 horas presenta el mayor endurecimiento mecánico y es consecuente con el valor del tamaño de cristalito mostrado en la Tabla IV.3. Es en este tiempo donde la molienda induce la mayor deformación en la matriz Cu-5Al provocando la mayor disminución del tamaño medio de cristalito al igual que el mayor valor de microestrés en la matriz.

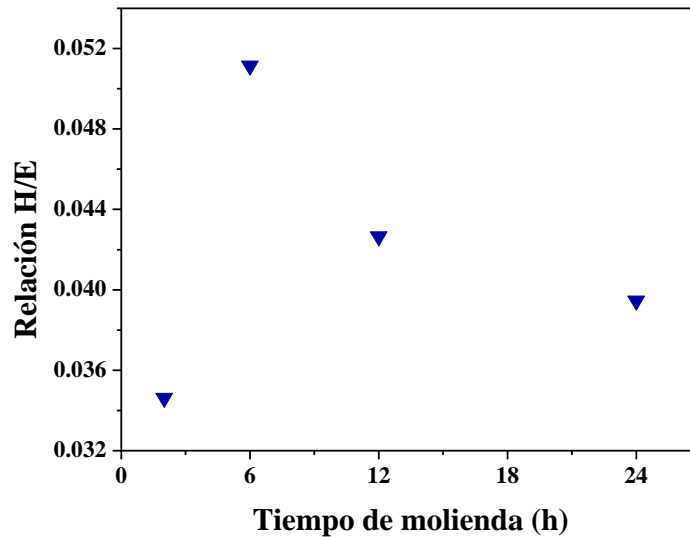


Figura 4.14 Relación H/E (dureza/ módulo de elasticidad reducido) en función del tiempo de molienda para la matriz Cu-5Al.

4.2.6 Compresibilidad de la matriz Cu-5Al

Durante la compactación intervienen diferentes etapas, cada una de estas afectada por propiedades físicas y mecánicas de las mezclas de polvos. La etapa inicial de compactación corresponde al reacomodo de partículas; esta etapa es afectada por propiedades físicas como forma, tamaño y distribución de las partículas. En la segunda etapa, la deformación plástica es afectada por la deformación y el endurecimiento mecánico de las partículas.

La compactación axial en frío de las matrices Cu-5Al se realizó aplicando cargas de compactación en un rango de 0-586 MPa. El porcentaje de densificación de las mezclas Cu-5Al procesadas por molino convencional y molienda de alta energía para los diferentes tiempos en función de la presión aplicada es mostrado en la Figura 4.15. Las curvas muestran el comportamiento de compresibilidad típico de polvos metálicos; el porcentaje de densificación incrementa con el incremento en la presión aplicada.

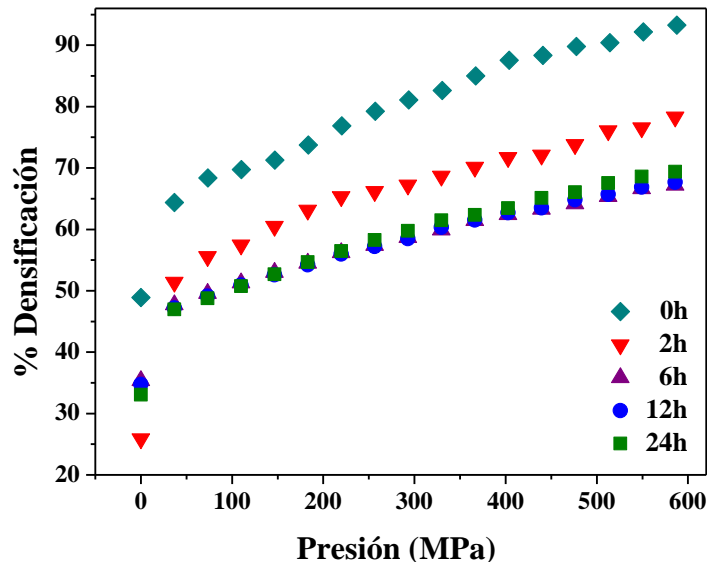


Figura 4.15 Curvas de presión vs. densificación de las mezclas de Cu-5Al sujetos a diferentes tiempos de molienda.

La mezcla Cu-5Al preparada por molienda convencional muestra mejor comportamiento de densificación que las mezclas procesadas por molienda de alta energía. Dado que el tamaño de partícula es mayor ($D_{50}= 14.9\mu\text{m}$; Tabla IV.2) y aproximadamente esférico las partículas muestran baja fricción entre ellas, lo que permite un mejor deslizamiento cuando los polvos alcanzan la etapa de deformación plástica. Esta mezcla alcanzó un valor de densificación de 93% de la densidad teórica. De la Figura 4.15 se puede observar que la densidad máxima de las mezclas disminuye cuando son procesadas por molienda de alta energía.

La mezcla de Cu-5Al molida a un tiempo de 2 horas presentan un máximo de densificación de 78.3 %. La morfología en forma de hojuelas induce un menor reacomodo en la etapa inicial de compactación. A medida que incrementa la presión aplicada, la capacidad de estas partículas para deformar plásticamente es mayor por su bajo valor de endurecimiento mecánico. La morfología irregular propicia la formación de fuerzas asimétricas opuestas en los puntos de contactos, lo que resulta en deformación por esfuerzo cortante y en consecuencia soldadura en frío de los polvos [18, 67].

Diferentes autores han reportado que la densificación disminuye conforme aumenta el tiempo de molienda [24, 54, 56]. Para las mezclas Cu-5Al este comportamiento se cumple hasta una presión de 110 MPa como se puede observar en la Figura 4.16. Al aumentar la presión de compactación a un valor de 183 MPa, la mezcla Cu-5Al molida a 24 horas presenta un porcentaje de densificación por encima del porcentaje alcanzado por las mezclas procesadas a 6 y 12 horas. Este comportamiento se mantiene hasta aplicar la presión final de 586 MPa. La explicación a este fenómeno es el cambio en el tamaño de partícula, la morfología, la dureza y principalmente al efecto de endurecimiento mecánico por el proceso de molienda de alta energía, como se reportó en la sección 4.2.5. A pesar de este mínimo cruzamiento entre curvas, debido a que el valor de dureza es similar para las mezclas procesadas a 6, 12 y 24 horas, éstas presentan máximo porcentaje de densificación 67.3, 67.8 y 69.4 de la densidad teórica (8.03 g/cm^3), respectivamente.

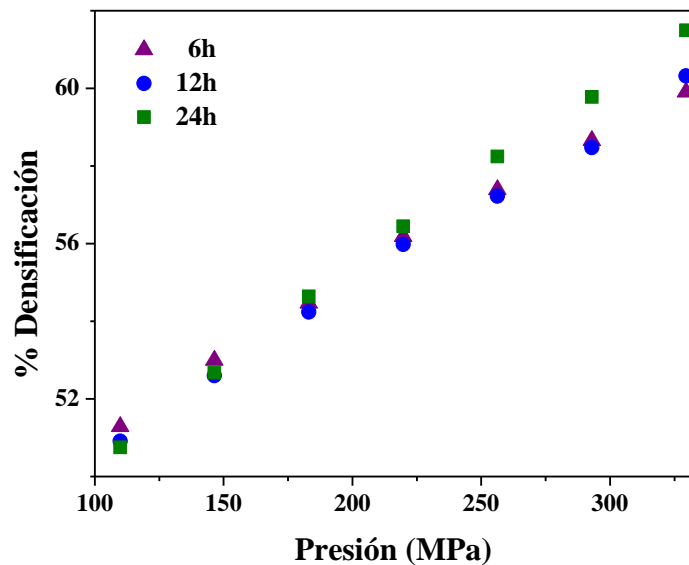


Figura 4.16 Curva de compresibilidad para mezclas Cu-5Al en el rango de presiones de 100 a 360 MPa.

La mezcla Cu-5Al molida a 6 horas presenta la menor densificación a partir de 329 MPa y alcanza un máximo de densificación de 67.3%. En la etapa inicial de compactación, esta mezcla presenta un buen acomodamiento de partículas por la amplia distribución observada en la

Figura 4.8. Por el alto valor alcanzado de endurecimiento mecánico y por la presencia de partículas gruesas formadas por el mecanismo de soldadura en frío durante la molienda disminuye la capacidad de deformación plástica de las partículas y por ende densifican menos. Los aglomerados de partículas obtenidos a 24 horas presentan bajo reacomodo en la etapa inicial de compactación debido también a que presentan una distribución de tamaño de partículas estrecha.

Los valores de densidad en verde del bulto y porosidad calculados a la máxima presión de compactación aplicada son mostrados en Tabla IV.5. Los valores de densidad en bulto disminuyen con el aumento del tiempo de molienda; también se observa que en el compacto están presentes grandes porcentajes de porosidad. Esto está de acuerdo con el comportamiento de densificación discutido anteriormente.

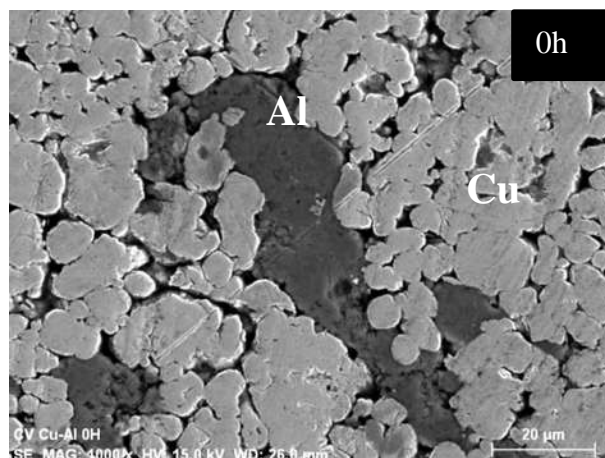
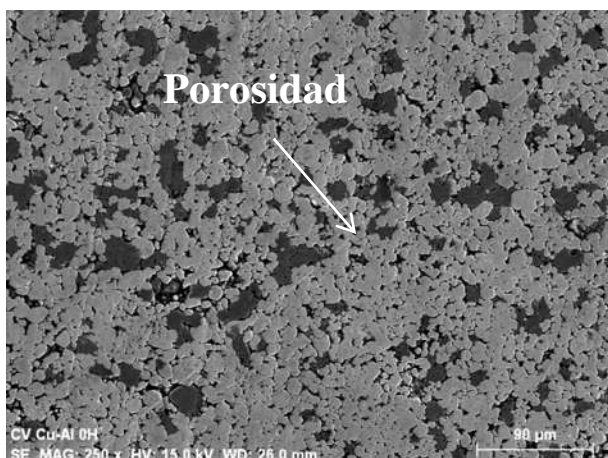
Tabla IV. 5 Densidad en bulto y porcentaje de porosidad de mezclas Cu-5Al en función del tiempo de molienda.

Tiempo de molienda	Densidad del compacto en verde (g/cm³)	Porosidad (%)
0	7.5	6.7
2	6.3	21.7
6	5.4	32.8
12	5.5	32.3
24	5.6	30.6

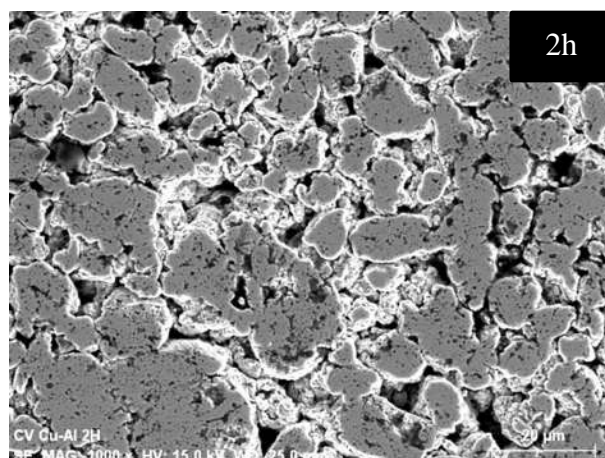
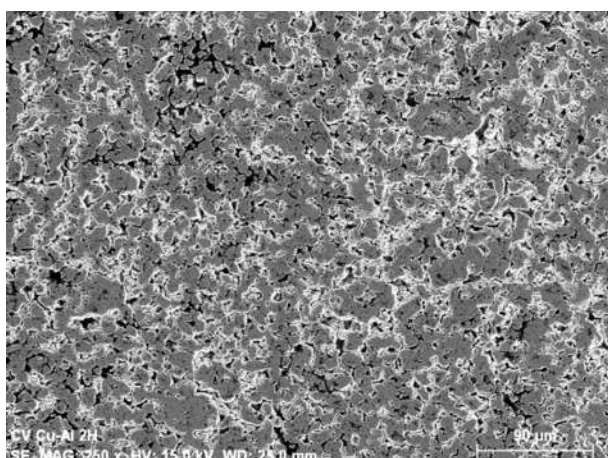
4.2.7 Morfología de los compactos en verde de matriz Cu-5Al

La morfología de los compactos en verde de las mezclas Cu-5Al procesadas a los diferentes tiempos son mostradas en la Figura 4.17. Las micrografías fueron tomadas sobre la superficie superior de la pastilla, perpendicular a la dirección donde se aplicó la carga uniaxial. Para apreciar mejor la morfología los compactos fueron pulidos con pasta de diamante (1 μm) y se muestran imágenes tomadas a 250 x y 1000x.

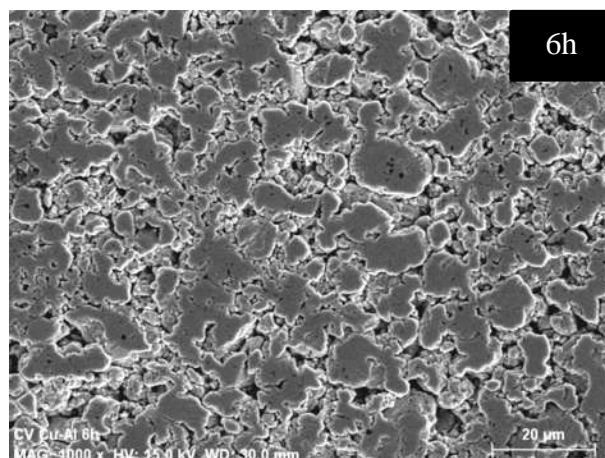
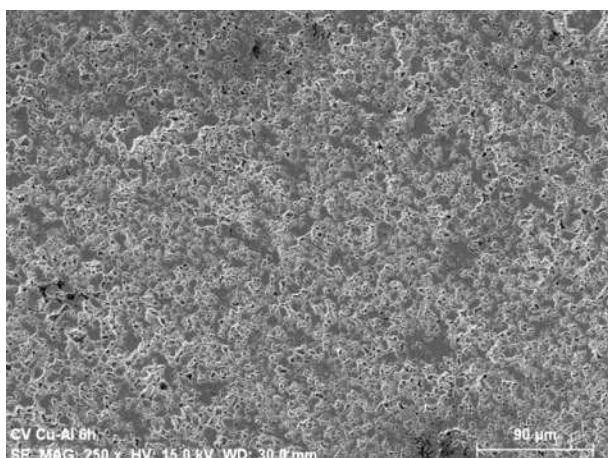
a)



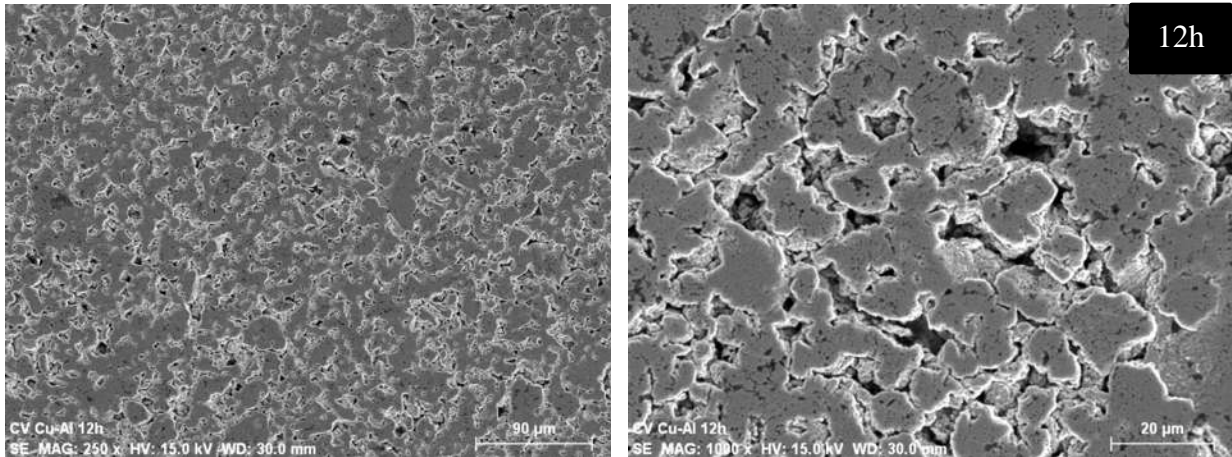
b)



c)



d)



e)

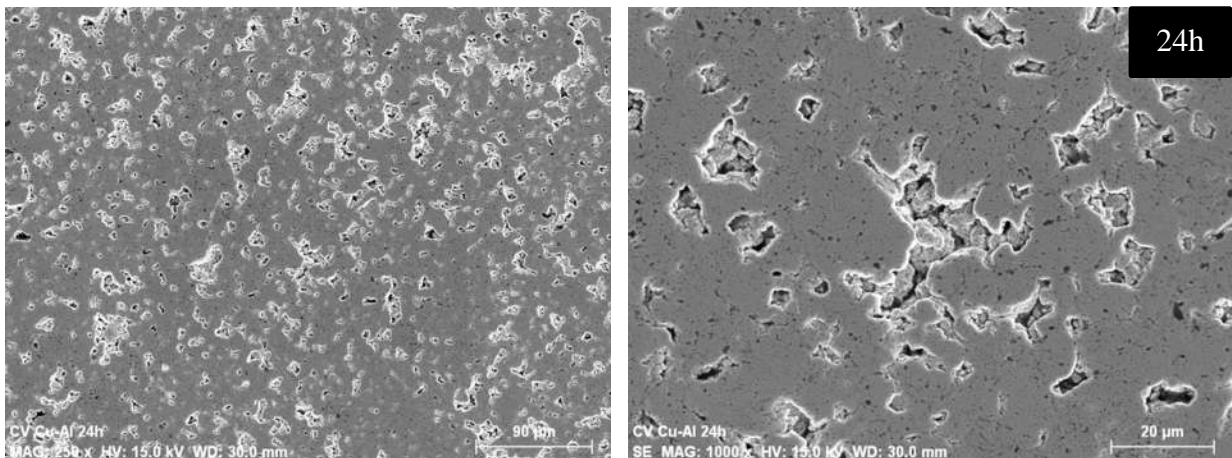


Figura 4.17 Microestructura de los compactados Cu-5Al a tiempos de molienda de a) 0 horas, b) 2 horas, c) 6 horas, d) 12 horas y e) 24 horas a 250x (lado izquierdo) y 1000x (lado derecho).

Se observa que en el rango de 6 a 24 horas de molienda se reducen el tamaño de los poros así como la cantidad de los mismos. En la micrografía de las mezclas molidas a 0 horas es fácil identificar las fases, ya que se presenta segregación de Al mientras que para tiempos mayores se observa una homogeneidad de fases producto de los mecanismos de la molienda mecánica de alta energía. De acuerdo al comportamiento de densificación ya discutido para los compactos Cu-5Al procesados a 6 horas de molienda, es visible en la micrografía la presencia de una mayor cantidad de porosidad entre las partículas, sugiriendo que las partículas

presentaron una mayor oposición al flujo plástico. En la mezcla molida a 24 horas existe una combinación de tamaños de poros, como se puede observar en la micrografía de la Figura 4.17 (e). La presencia de poros pequeños se debe al rearrreglo y deformación plástica de los aglomerados de la mezcla; estos poros podrían ser eliminados fácilmente en una etapa posterior de sinterización.

La Figura 4.18 muestra mapeos de distribución de elementos en la superficie de compactos Cu-5Al procesados a partir de mezclas por molienda convencional y molienda mecánica de alta energía. Se observa de manera clara una distribución más homogénea de fases cuando éstas fueron procesadas por molienda de alta energía. A pesar del alto grado de densificación (93%) alcanzado por la mezcla convencional, la segregación de fases presente en la mezcla convencional puede conllevar a que las propiedades del compacto no sean isotrópicas [25].

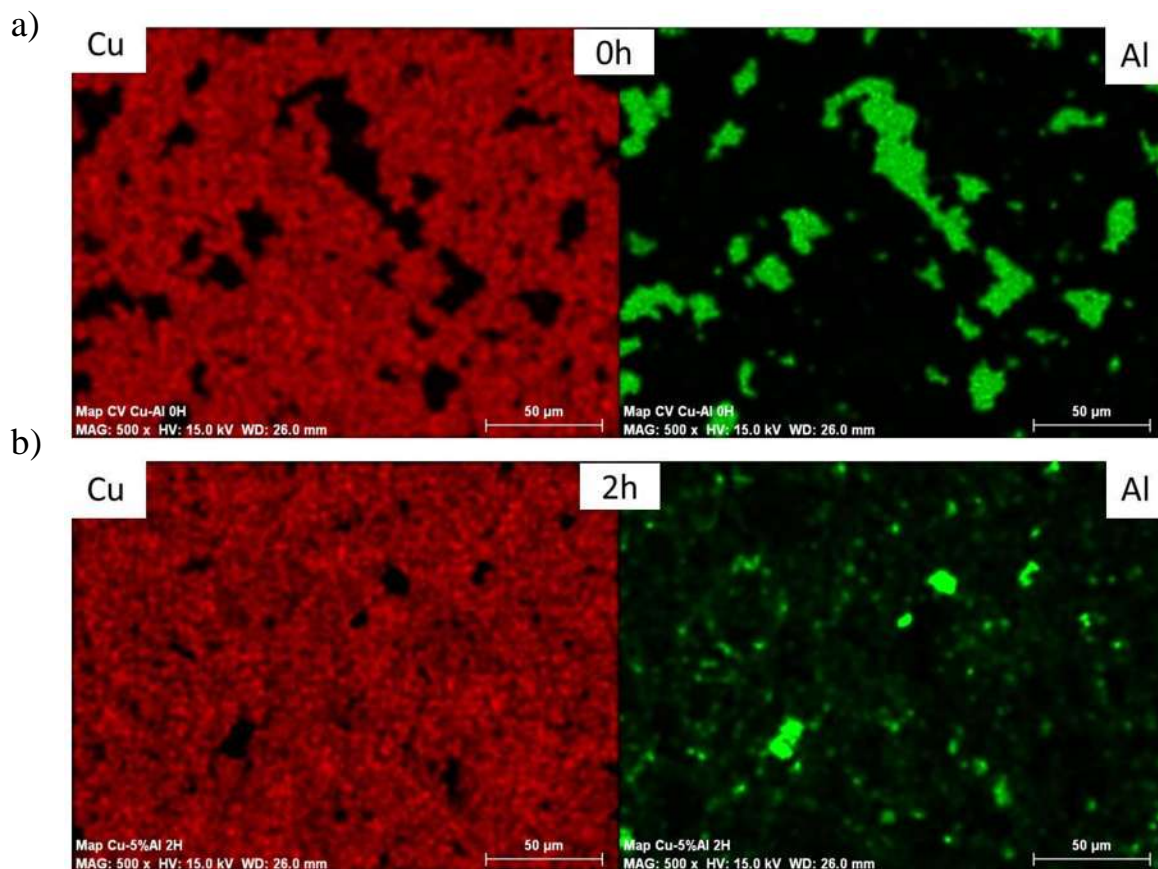


Figura 4.18 Distribución de fases Cu y Al procesadas por a) molienda convencional y b) molienda de alta energía.

4.2.8 Aplicación de modelos de compresibilidad en compactos Cu-5Al

El análisis del comportamiento de compresibilidad aplicando las ecuaciones de compactación permite evaluar cuantitativamente los efectos del arreglo de partículas a baja presión y la deformación plástica a altas presiones. La conducta de densificación fue estudiada con los modelos propuestos por Heckel [44] y Panelli y Ambrozio-Filho [46]. Se usaron los datos experimentales de presión y densificación de las mezclas Cu-5Al y se obtuvieron las constantes de las ecuaciones 2.2 y 2.5 mediante regresión lineal. Los valores calculados son mostrados en la Tabla IV.6. Los datos experimentales muestran mejor correlación ($R^2 > 0.98$) con el modelo de Heckel dado que su formulación se basa en sistemas dúctiles. La estimación de la capacidad de deformación plástica (K) de las mezclas durante el proceso de compactación por la ecuación de Heckel es útil para evaluar los resultados.

Tabla IV. 6 Constantes del ajuste lineal y coeficiente de correlación (R^2) para las ecuaciones de compactación aplicadas.

Tiempo (h)	Heckel			Panelli y Ambrozio-Filho		
	B	K ($\times 10^{-3}$)	R^2	B	A ($\times 10^{-3}$)	R^2
0	0.84	3.01	0.987	0.22	92.53	0.929
2	0.72	1.36	0.989	0.42	42.74	0.979
6	0.63	0.85	0.997	0.44	26.7	0.984
12	0.62	0.90	0.998	0.42	28.19	0.982
24	0.60	1.01	0.998	0.38	31.84	0.981

La densificación relativa de las mezclas Cu-5Al después de diferentes tiempos de molienda de acuerdo con la ecuación de Heckel se muestra en la Figura 4.19. La mezcla preparada a 0 horas tiene el valor más alto de K , lo que indica la capacidad de deformación plástica mayor. Con el incremento del tiempo de molienda disminuye el valor de K por la dureza y el endurecimiento mecánico. En la primera etapa de molienda, 2 horas, se observó el valor más alto de K , lo que se adjudica más a la morfología aplanada de las partículas que por naturaleza disminuyen la deformación plástica más el bajo nivel de endurecimiento mecánico a este

tiempo. De la Figura se aprecia que por debajo de 200 MPa predomina la etapa de acomodación de partículas, donde las mezclas presentan un valor alto de densidad relativa por la distribución de tamaños de partículas. Para presiones mayores de 200 MPa se encuentra la etapa de deformación plástica, donde por el efecto de endurecimiento mecánico es menor el valor de K para la mezcla procesada a 6 horas, mientras que aumenta para 24 horas. Estos resultados indican que existe una fuerte relación entre la etapa de acomodación y la distribución de tamaños de partículas, mientras que el endurecimiento mecánico gobierna el comportamiento de la etapa de deformación plástica. La capacidad de deformación plástica (parámetro A) estimada por el modelo de Panelli y Ambrozio-Filho presenta la mismo comportamiento descrito para el parámetro K estimado por el modelo de Heckel. De la Tabla IV.6 se observa que el valor del parámetro A no es estable. Hewitt y col. [38] sugieren que al no existir un valor estable del parámetro A es un indicativo que el proceso de molienda no alcanzó la condición de estado estacionario.

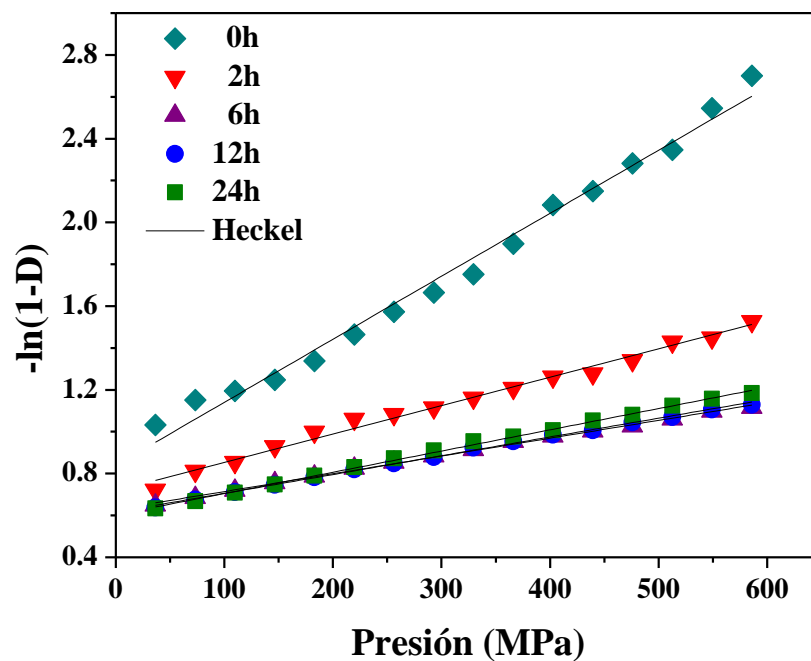


Figura 4.19 Datos experimentales graficados por la ecuación de Heckel.

4.3 Caracterización estructural y compresibilidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC

En este apartado se analiza el efecto de la adición de partículas de carburo de silicio a la matriz de Cu-5Al. Para esto, se varió la cantidad de refuerzo en porcentajes en volumen de 0,1, 5 y 10%; el tiempo de molienda fue constante e igual a 2 horas para todas las composiciones.

4.3.1 Efecto de la adición de SiC en la morfología, tamaño, área superficial y densidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC

El efecto de la adición de refuerzo en la morfología de la matriz Cu-5Al después de 2 horas de molienda se muestra en la Figura 4.20. Se observa que las partículas Cu-Al-SiC son irregulares y su tamaño disminuye con la cantidad de SiC. La diferencia con la matriz sin SiC (Figura 4.20) en la misma condición de molienda es evidente. El proceso de fractura es acelerado por la adición de partículas de refuerzo duras, como ha sido reportado por otros autores [30, 56] en la adición de TiO_2 y acero D_7 en matrices dúctiles de AA-6061 y Cu. De acuerdo con Razavi y col. [55], el aumento de la tendencia a la fractura del proceso metal-cerámico con la presencia de un mayor volumen de refuerzo se debe a un mayor número de colisiones entre las bolas y las partículas cerámicas duras.

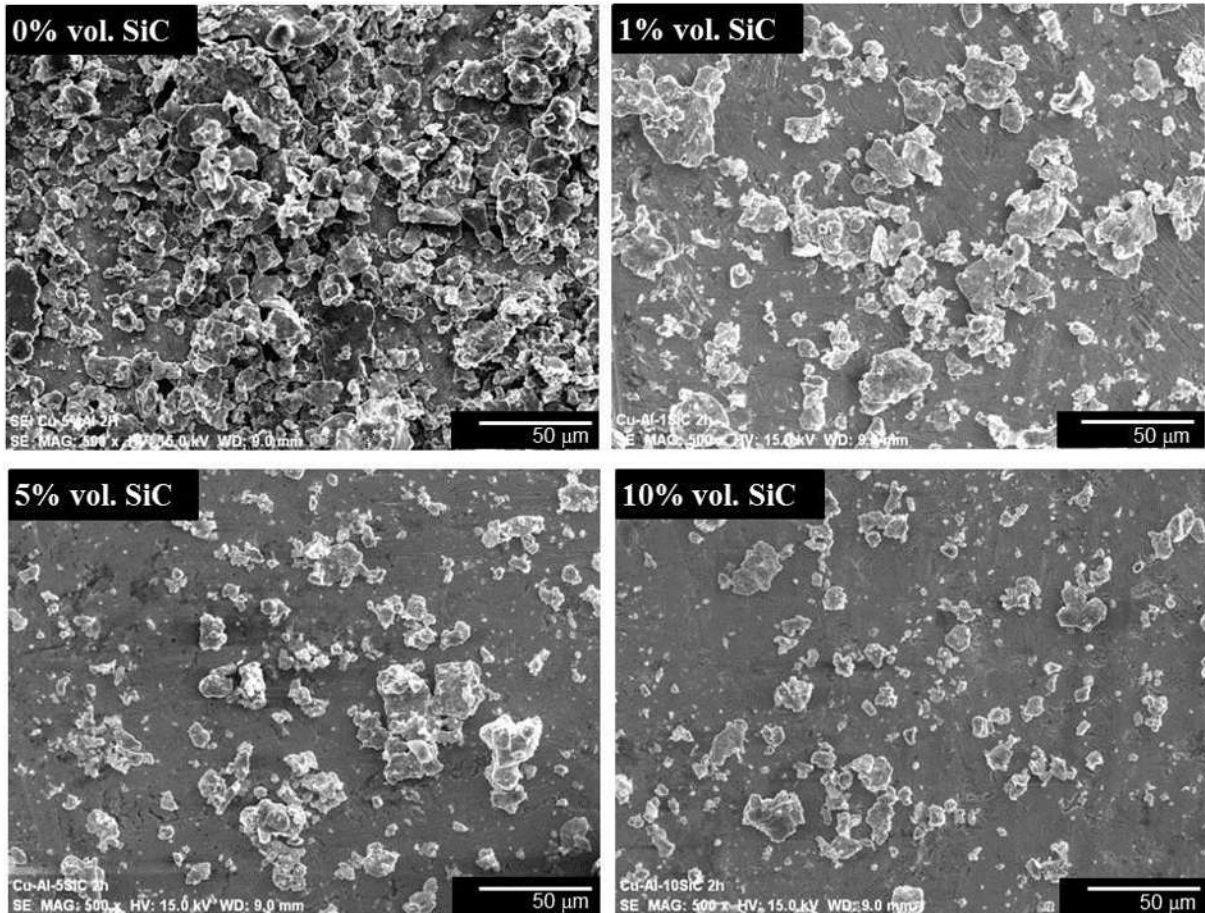


Figura 4.20 Microscopia electrónica de barrido de polvos compósitos Cu-Al-SiC molidas a 2h.

El uso de molienda de alta energía da la posibilidad de obtener materiales compuestos con partículas de refuerzo homogéneamente distribuidas, reduciendo la posibilidad de formación de segregaciones. La Figura 4.21 muestra imágenes tomadas en modo de electrones retrodispersados y un mapeo de distribución de elementos en la superficie de una partícula Cu-Al-SiC reforzada con 10% vol. SiC después de 2 horas de molienda. Se puede observar que aún cuando se emplean tiempos de molienda cortos, las partículas de SiC se han introducido en la matriz, lo que mejora su distribución en los compactos respecto de aquellos preparados por molienda convencional.

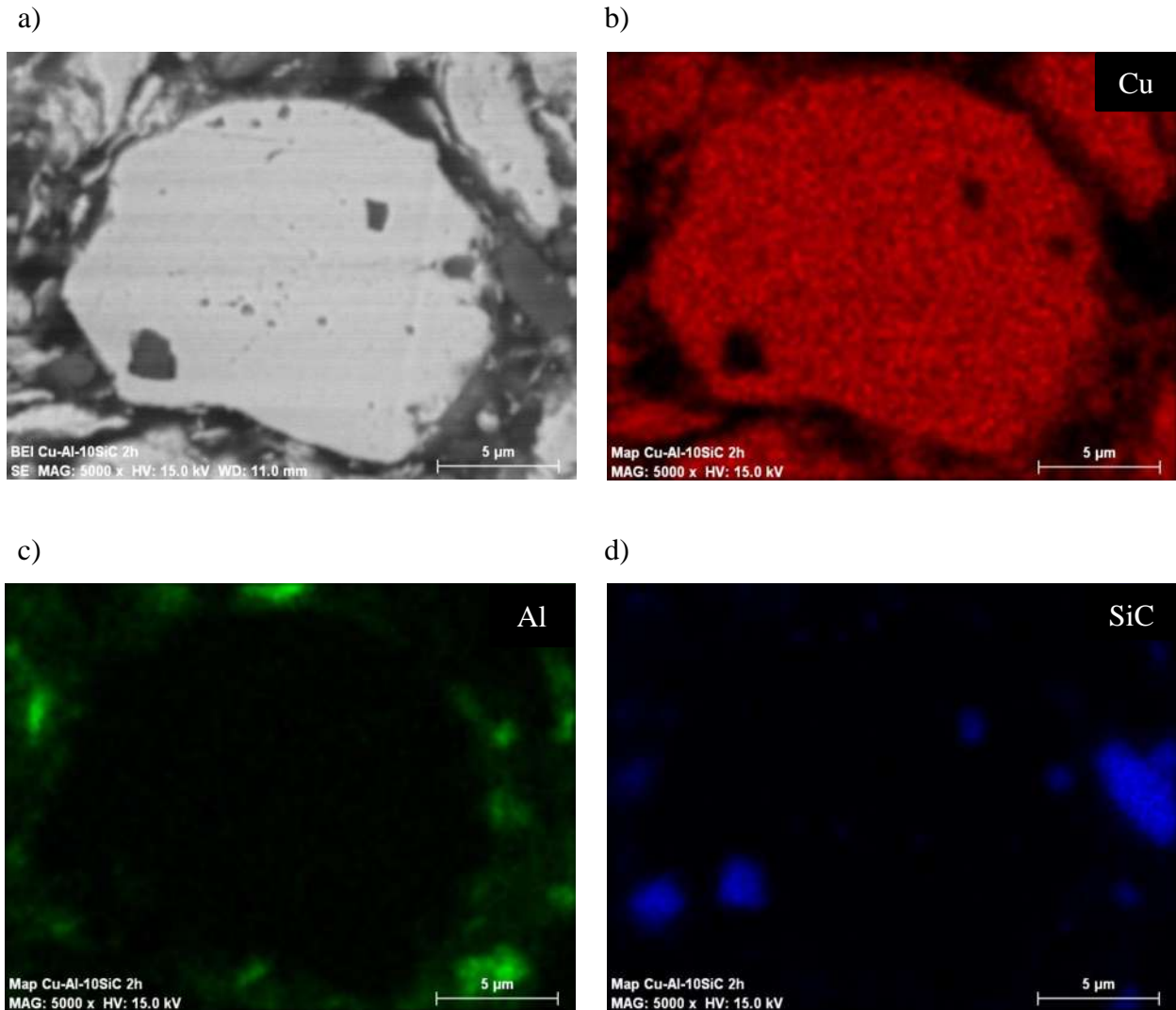
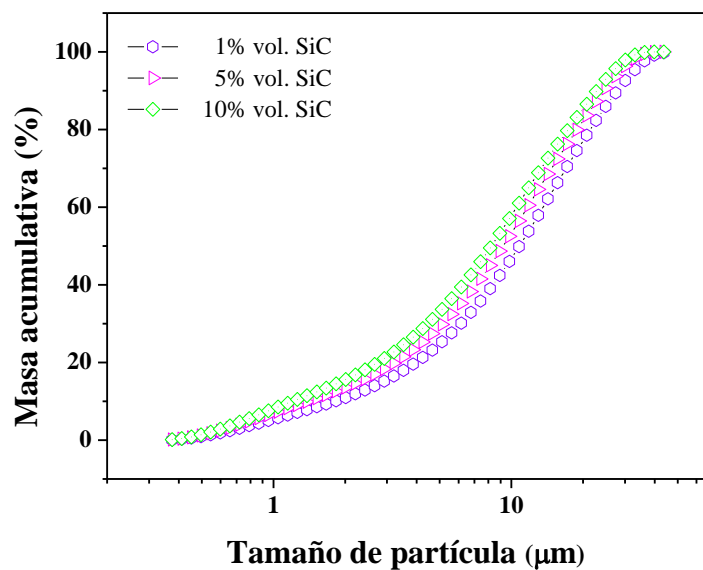


Figura 4.21 Matriz Cu-5Al con contenidos de 10% vol. SiC en modo de a) electrones retrodispersados y mapeo elemental de b) Cu, c) Al y d) SiC.

Para la matriz de Cu-5Al reforzada con 1, 5 y 10% de partícula de SiC, se encontró que después de 2 horas de molienda, la distribución del tamaño de es similar entre las mezclas como se muestra en la Figura 4.22. Los polvos compósitos con 1% vol. SiC tienen el mayor tamaño de partícula $D_{50}=10.8 \mu\text{m}$, mientras que los polvos con 5 y 10% vol. SiC muestran tamaños de partícula de $D_{50}=9.2 \mu\text{m}$ y $8.1 \mu\text{m}$, respectivamente. Teniendo en cuenta que el tamaño de partícula de la matriz sin refuerzo Cu-5Al es de $D_{50}=10 \mu\text{m}$ (Tabla IV.2), los presentes resultados corroboran que hay mayor fractura después de 2 horas de molienda en las mezclas reforzadas respecto a la matriz metálica, donde la deformación plástica es el

mecanismo predominante de compactación. En general, a mayor volumen de partículas duras, menor tamaño de los agregados-partícula de Cu-Al-SiC. Los datos estadísticos de los tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños son resumidos en la Tabla IV.7.

a)



b)

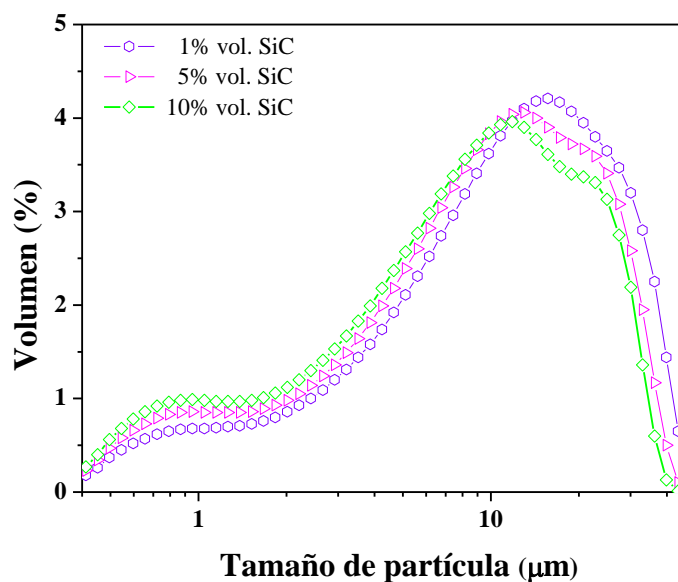


Figura 4.22 a) Histograma de tamaño acumulativo y b) distribución de frecuencia de tamaño de partícula para los polvos compósitos Cu-Al-SiC.

Tabla IV.7 Tamaños de partícula para diferentes clases de tamaños de polvos compósitos Cu-Al-SiC obtenida a tiempo constante de 2 horas.

Contenido de SiC (%vol.)	D₁₀	D₅₀ %< μm	D₉₀
0	2.0	10.0	29.5
1	1.9	10.8	30.5
5	1.5	9.2	27.0
10	1.3	8.1	25.1

El área superficial específica obtenida por la técnica BET para polvos compósitos Cu-Al-SiC molidos a 2 horas incrementa con la adición de partículas de SiC, como se muestra en la Figura 4.23. La mezcla con 1% vol. de partículas cerámicas tiene un valor de área superficial específica de 4.27 m²/g; valor similar a 4.61 m²/g (Figura 4.10) de la matriz Cu-5Al a 2 horas de molienda. Sin embargo, el área superficial específica aumentó a 7.89 m²/g y 8.97 m²/g para las mezclas con adiciones de SiC de 5% vol. y 10% vol., respectivamente. Esta conducta es producto de la reducción del tamaño de partícula que incrementa el área superficial específica. El comportamiento del área superficial no solo depende del tamaño de partícula sino también de la morfología; de las micrografías se determinó que al aumentar en contenido de partículas de SiC, la morfología de las mezclas se vuelve más irregular y por ende aumenta el área superficial.

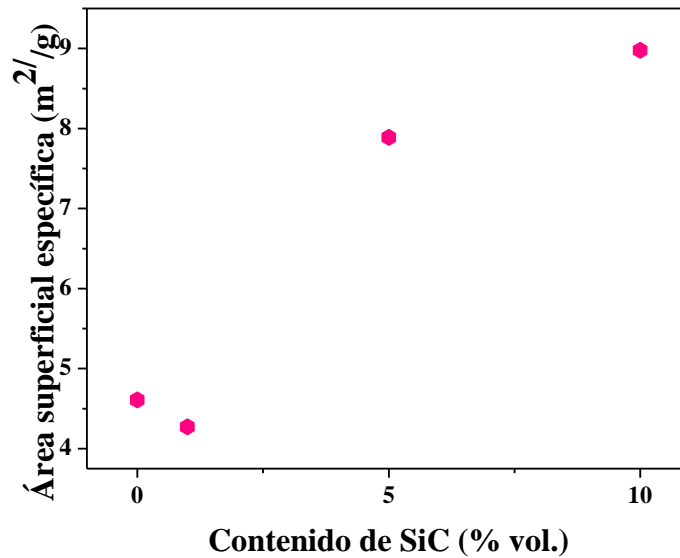


Figura 4.23 Variación del área superficial específica de polvos compósitos Cu-Al-SiC en función del contenido cerámico.

El valor de densidad para los polvos compósitos estimado por regla de las mezclas para 1, 5 y 10% vol. SiC es 8.0, 7.8 y 7.6 g/cm³, respectivamente. De la Figura 4.24 se observa que el valor experimental para los polvos compósitos Cu-Al-SiC es menor que el valor estimado ya que la densidad disminuye de 6.4 g/cm³ a 6.0 g/cm³ con el aumento del contenido cerámico de 1 a 10% vol. SiC. En la estimación se tuvo en cuenta la densidad teórica del Cu (8.9 g/cm³), como se mostró en la sección 4.1 las partículas de Cu contienen porosidad interna y su valor de densidad es menor. Teniendo en cuenta el valor de 6.6 g/cm³ para la matriz Cu-5Al, esta disminución se debe a la adición de los polvos cerámicos de SiC con menor densidad. Un resultado similar fue reportado por Moazami-Goudarzi y col. [28] en la preparación de Al y Al-Mg reforzados con partículas de SiC.

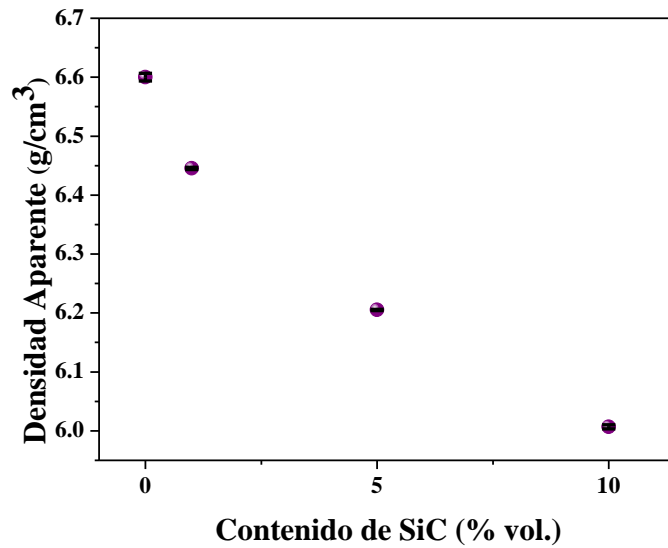


Figura 4.24. Densidad aparente de polvos Cu-Al-SiC en función del contenido cerámico después de 2 horas de molienda de alta energía.

4.3.2 Caracterización microestructural de polvos compósitos Cu-Al-SiC

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos compósitos Cu-Al-SiC con adiciones de partículas cerámicas de 1, 5 y 10% vol. se presentan en la Figura 4.25. La fase difractada corresponde principalmente a Cu. Se observa con muy baja intensidad la presencia de Al y SiC; no fueron detectadas fases adicionales que indiquen la formación productos entre los constituyentes u oxidación. Con el incremento de las partículas de SiC la intensidad de los picos de Cu disminuye ligeramente, debido a mayor volumen de cerámico en la muestra.

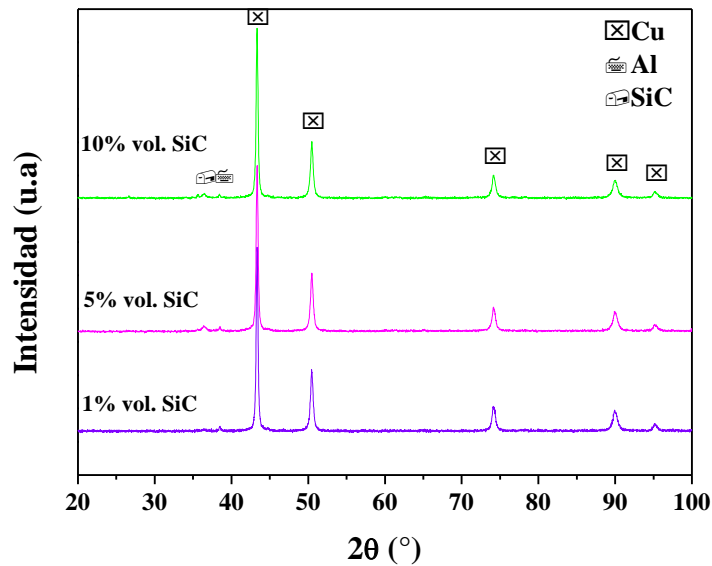


Figura 4.25. Patrones de difracción de polvos compósitos Cu-Al-SiC con contenidos de 1 a 10% vol. de SiC después de 2h de molienda.

El análisis complementario con el método Rietveld permitió determinar que el tamaño medio de cristalito de la matriz Cu-5Al depende del contenido de SiC. El tamaño medio de cristalita de la matriz disminuye de 40.2 nm (Tabla IV.3) a 26.5 nm con el incremento de SiC de 0 a 10% vol. como se muestra en la Figura 4.25. También se puede apreciar que la adición de partículas tiene un fuerte efecto en la variación del microestrés, que aumento de 0.35% a 0.52%. Este comportamiento es consecuente con la disminución del tamaño medio de cristalito. Este resultado está de acuerdo a lo reportado por El-Daly y col. [68] en el estudio de nanocompósitos de Al-SiC, quienes reportan que el alto contenido de SiC (12.5% vol.) condujo a acelerar el proceso de fractura de las partículas de la matriz de Al, provocando en la red una alta densidad de dislocaciones y endurecimiento por deformación.

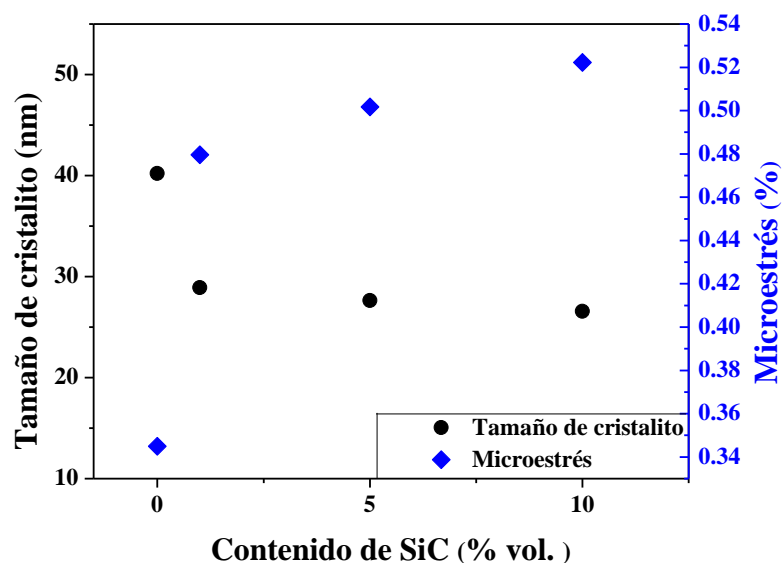


Figura 4.26 Variación del tamaño medio de cristalito y microestrés para las mezclas Cu-5Al/SiC en función del contenido de SiC a tiempo constante de 2 horas.

4.3.3 Compresibilidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC

La presión de compactación actúa en los polvos según su naturaleza; los polvos metálicos presentan etapas de reacomodo y deformación plástica, tal como se observó en las mezclas Cu-5Al. Por su parte, los polvos cerámicos presentan baja densificación en frío debido a su rigidez; sin embargo, presentan cierto grado de empaquetamiento resultado de la fragmentación de las partículas provocada por los esfuerzos de compactación, originando una modificación en el tamaño de partícula que induce desplazamiento y llenado de las cavidades de mayor tamaño por parte de las partículas pequeñas [32, 69].

La Figura 4.27 muestra el efecto de la adición de partículas de SiC en la densificación de la matriz Cu-5Al procesada a 2 horas de molienda. Se observa que la densidad incrementa rápidamente con el aumento de la presión, similar al comportamiento típico para polvos metálicos durante la compactación. Los resultados indican que la adición de partículas cerámicas disminuye la densificación de la matriz Cu-5Al con una densificación máxima de 78.3%, las mezclas con adiciones de 1%, 5% y 10% vol. SiC tienen un máximo de

densificación de 76.0%, 75.3% y 73.6%, respectivamente. Los resultados de diferentes investigaciones revelan que la densificación de los polvos compósitos es similar a la de los metales no reforzados, pero que presentan menor tasa de densificación debido al efecto de partición de carga [35, 55]; una mayor presencia de partículas cerámicas, forma una red de percolación donde las partículas duras soportan una parte de la presión aplicada restringiendo la capacidad de deformación plástica de la fase metálica.

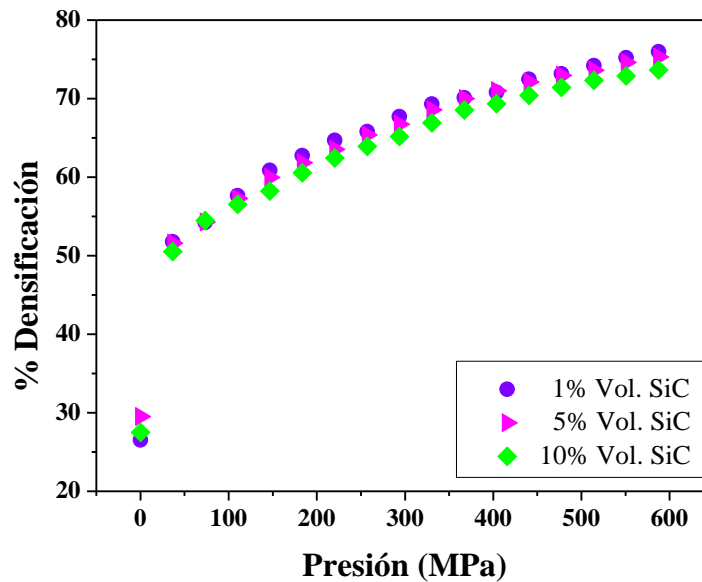


Figura 4.27. Relación entre la presión aplicada y el grado de densificación de los compactos Cu-Al-SiC.

Debido a que las mezclas presentan similar distribución de tamaño de partícula con el aumento del contenido de SiC, se observa un reacomodo casi idéntico en la primera etapa de densificación. La morfología irregular de los polvos causa más contactos con las partículas vecinas y así experimentan más fricción, contribuyendo a la disminución de la densificación. La reducción del tamaño medio de cristalito mostrada en la Figura 4.26 sugiere que la deformación a que estuvo sometida la mezcla de molienda provocó un aumento del endurecimiento mecánico, limitando un mayor aumento en la etapa de deformación plástica. Esto indica que las partículas cerámicas aumentaron la contribución de reordenamiento de

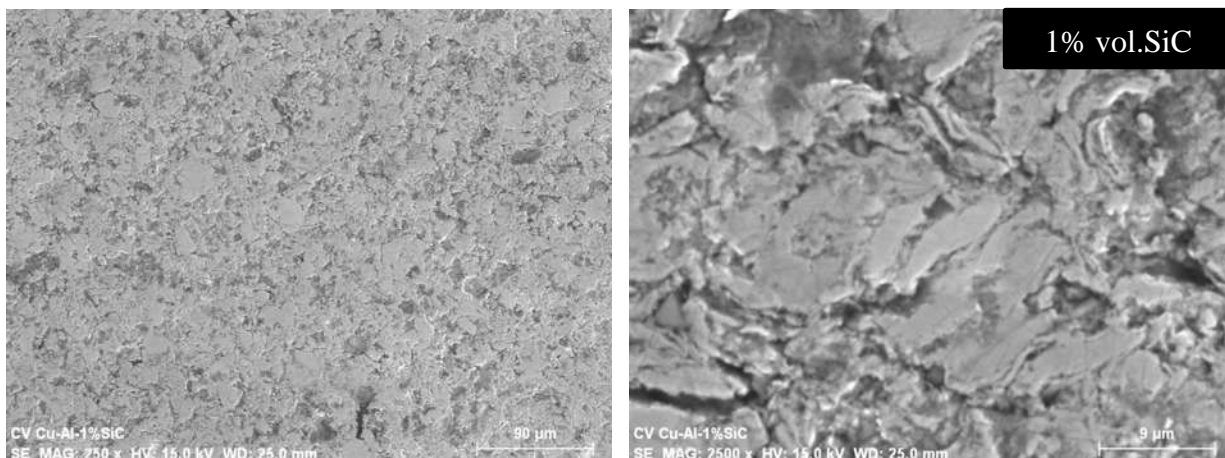
partículas en comparación con la deformación plástica durante la compactación en el comportamiento de densificación.

La microestructura de los compactos en verde de las mezclas Cu-Al-SiC resultantes del proceso de compactación se presenta en la Figura 4.28. Se aprecia como la porosidad se hace presente en el compacto con 10 % vol. SiC de manera notoria (Figura 4.28 (c)); la micrografía corresponde bien con el valor de porosidad obtenido a través de las curvas de compresibilidad (26.3%). En la composición de 1 y 5 % vol. SiC es poco visible la porosidad en la superficie de los compactos; ya que ésta se encuentra distribuida aleatoriamente en el bulto del material. En la Tabla IV.8 se muestran los valores de densidad en verde del bulto y porosidad calculados a la máxima presión de compactación aplicada. Los porcentajes de porosidad son similares a pesar de que contienen diferente contenido cerámico mientras que la densidad en bulto disminuye con el aumento del contenido de SiC.

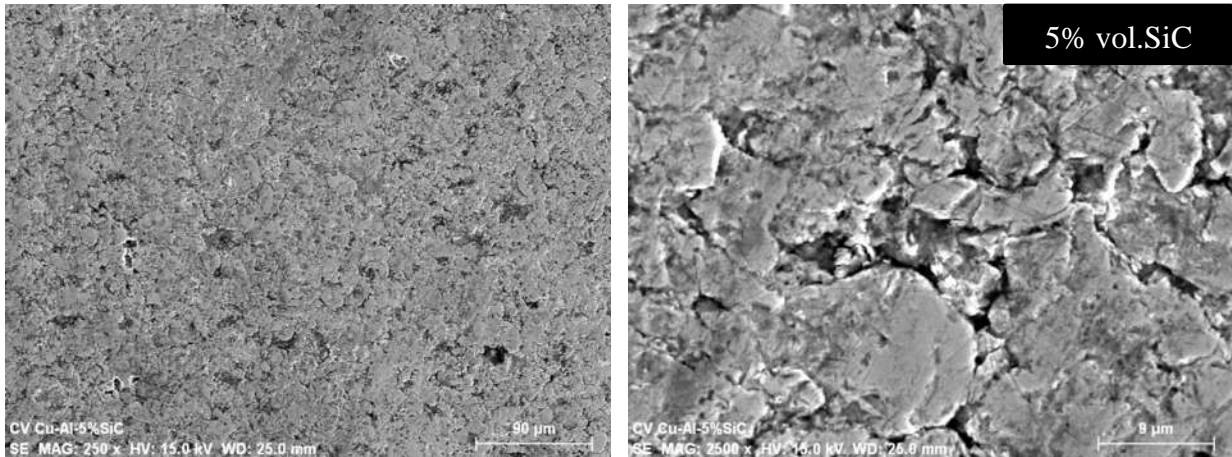
Tabla IV.8 Densidad en bulto y porcentaje de porosidad de polvos compósitos Cu-Al-SiC en función del contenido cerámico.

Contenido de SiC (% vol.)	Densidad del compacto en verde (g/cm ³)	Porosidad (%)
1	6.1	24.0
5	6.0	24.7
10	5.6	26.4

a)



b)



c)

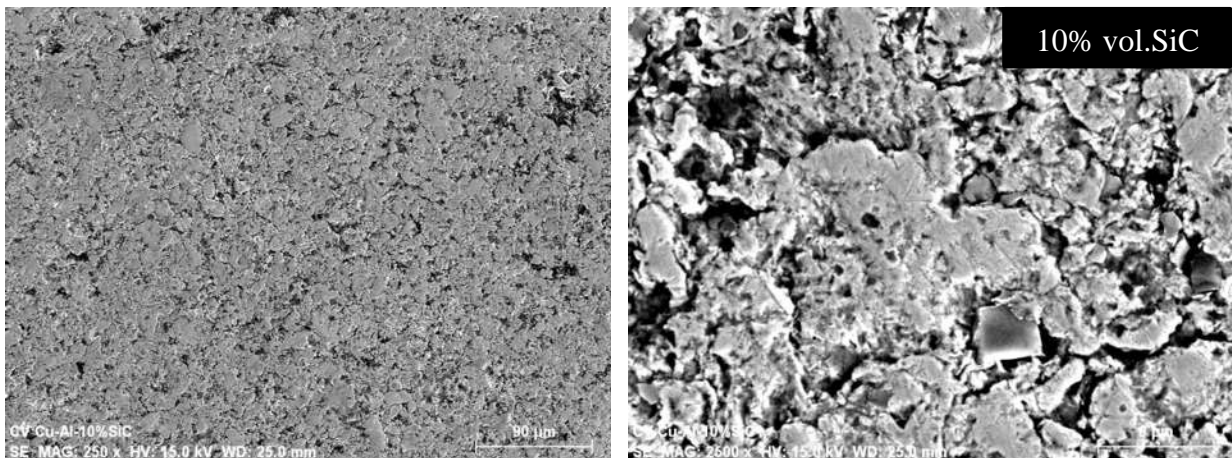
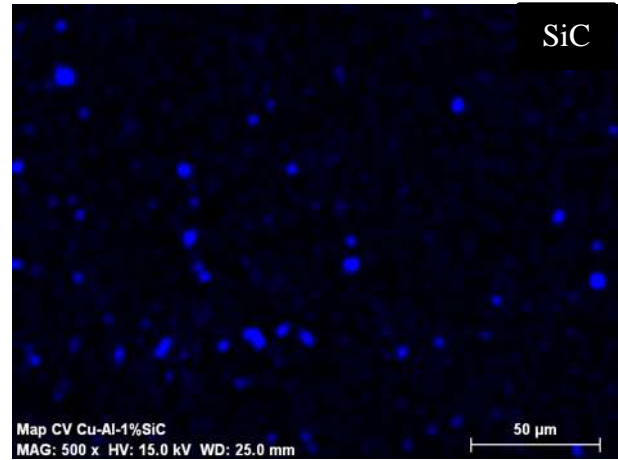
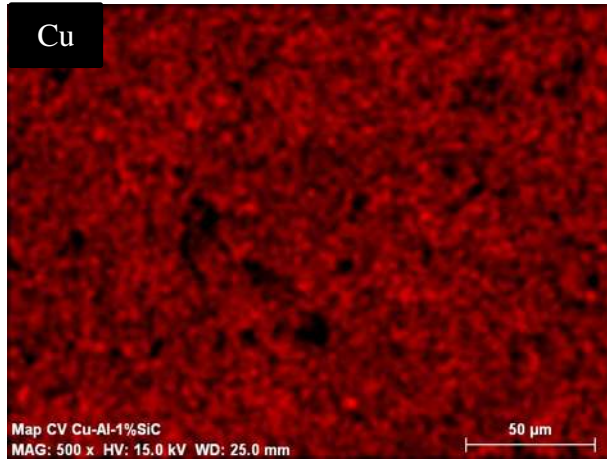


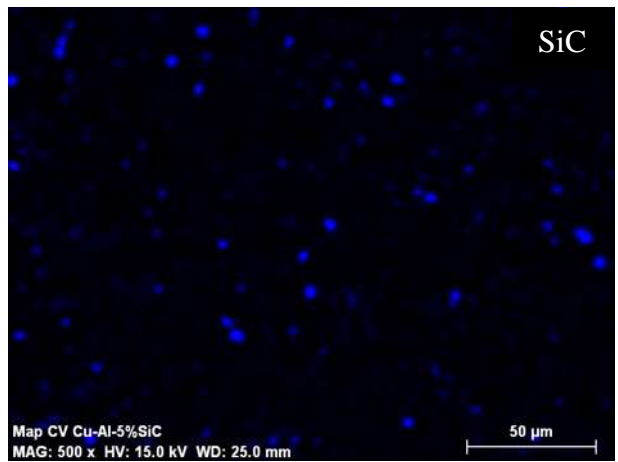
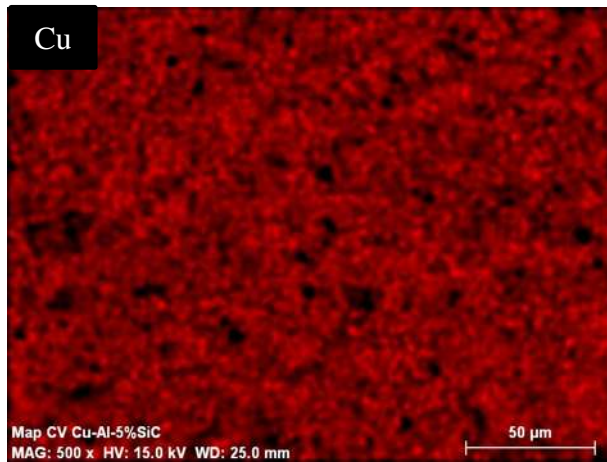
Figura 4.28. Microestructura de los compactados Cu-Al-SiC con adiciones de partículas cerámicas de SiC: a) 1% Vol., b) 5% vol. y c) 10% vol. a 250x (lado izquierdo) y 1000x (lado derecho).

El proceso de molienda de alta energía favoreció la distribución del refuerzo cerámico en la matriz Cu-5Al y la disminución de contactos entre partículas de SiC, como es apreciable en el mapeo de distribución de elementos de la Figura 4.29. Las micrografías corresponden al mapeo elemental de las partículas de SiC en la superficie perpendicular a la carga de compactación.

a)



b)



c)

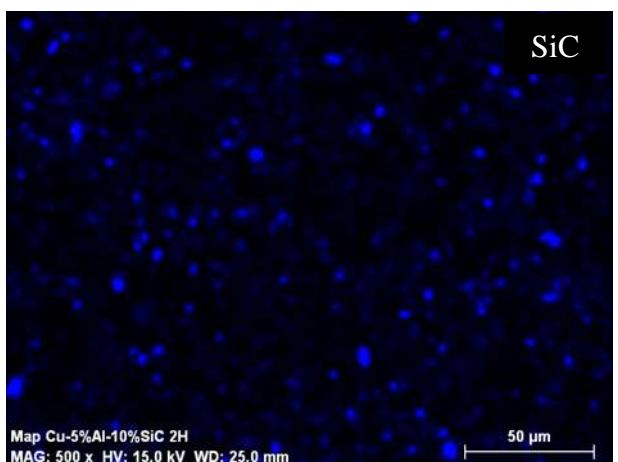
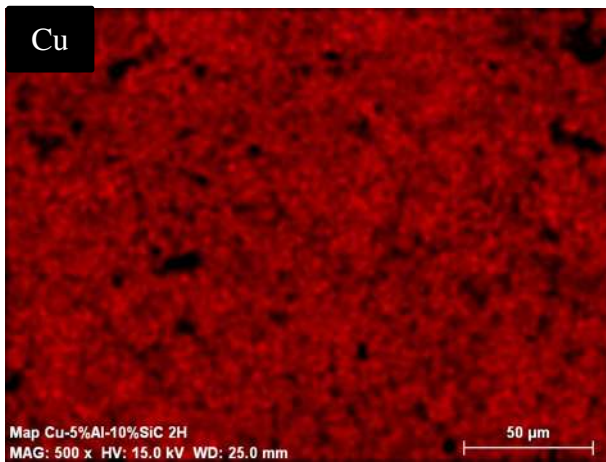


Figura 4.29. Distribución de partículas cerámicas en la superficie de los compactos en verde de Cu-Al-SiC: a) 1% vol, b) 5% vol y c) 10% vol.

4.3.4 Aplicación de modelos de compresibilidad a polvos compósitos Cu-Al-SiC

Análogamente a lo realizado en el estudio de los compactos de Cu-5Al a diferentes tiempos de molienda, se aplicaron los modelos de Heckel [44] y Panelli y Ambrozio-Filho [46] para las curvas de densificación Cu-Al-SiC. El coeficiente de regresión más alto se logró mediante el análisis por la ecuación Panelli y Ambrozio-Filho, como se muestra en la Tabla IV.9. En la Figura 4.30 se muestra el ajuste de los datos experimentales en función del modelo Panelli y Ambrozio-Filho.

Tabla IV.9 Conducta de la densificación estudiada por los modelos de Heckel y Panelli y Ambrozio-Filho.

%vol. SiC	Heckel			Panelli y Ambrozio-Filho		
	B	K ($\times 10^{-3}$)	R ²	B	A ($\times 10^{-3}$)	R ²
0	0.72	1.36	0.989	0.42	42.74	0.991
1	0.74	1.23	0.981	0.46	39.38	0.996
5	0.72	1.22	0.985	0.45	38.87	0.995
10	0.71	1.12	0.986	0.46	35.82	0.995

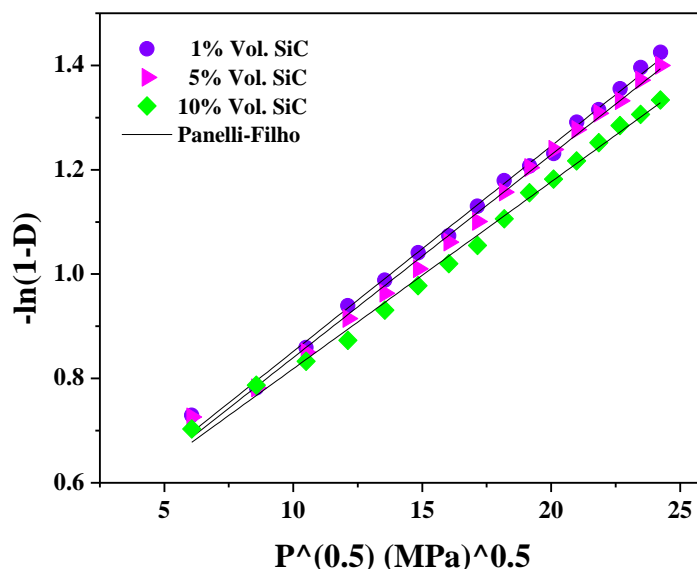


Figura 4.30. Datos experimentales de compactos Cu-Al-SiC después de 2 horas de molienda de alta energía graficados por la ecuación de Panelli y Ambrozio-Filho.

La estimación de la capacidad de deformación plástica de los polvos durante la presión de compactación se realiza determinando la pendiente (parámetro A) del gráfico $-\ln(1-D)$ vs. $P^{1/2}$. Graficando el parámetro A en función del contenido cerámico, como se muestra en la Figura 4.31 se puede notar que el efecto de las partículas de SiC en la deformación plástica es significativo. Esta observación indica que a medida que aumenta el volumen de partículas cerámicas en la matriz Cu-5Al la capacidad de deformación de la matriz Cu-5Al disminuye. En otras palabras, la matriz es más resistente contra la deformación bajo la carga reduciendo la eficiencia en el llenado de los poros por el flujo metálico [32, 70, 71]. Los coeficientes de correlación obtenidos al aplicar el modelo de Heckel son mayores a 0.98 indicando que pesar de la presencia de partículas cerámicas, los polvos compósitos siguen un comportamiento metálico bajo carga.

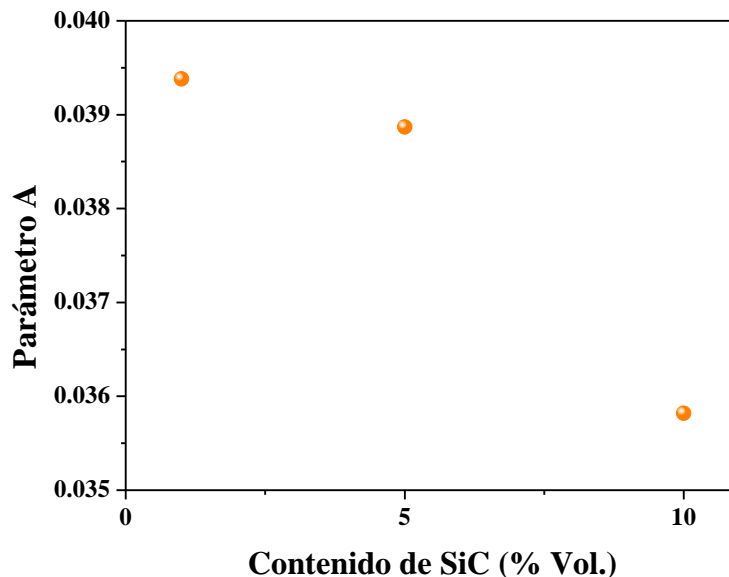


Figura 4.31 Parámetro A en función del contenido cerámico de mezclas Cu-Al-SiC.

La densidad de los polvos a una presión de compactación igual a cero fue determinada considerando la medida de la densidad aparente y la densidad teórica calculada por la regla de las mezclas. Al comparar este valor con el obtenido en el intersepto de gráfico $-\ln(1-D)$ vs. $P^{1/2}$

no muestra ninguna relación. Resultados similares fueron reportados por Fogagnolo [31] y Panelli y Ambrozio-Filho [46]. Estos últimos, los autores de la ecuación dicen que esta inconsistencia se atribuye a los diferentes e inesperados reordenamientos de partículas que se producen antes de aplicar la presión. Según Gan y col. [3] esta inconsistencia no interfiere con la correlación entre el parámetro A y la compresibilidad de los polvos.

4.4 Modelación de la conducta de densificación de los polvos compósitos Cu-Al-SiC

Los resultados mostrados en las secciones 4.2 y 4.3 permiten entender el efecto del tiempo de molienda y la adición de partículas de SiC en la microestructura y densificación en frío de la matriz Cu-5Al. El máximo porcentaje de densificación de las mezclas preparadas en función del tiempo de molienda y la composición se resume en la Figura 4.32. Se aprecia la disminución del grado de densificación a medida que aumenta el contenido de SiC y el tiempo de molienda hasta 12 horas, en todos los casos se presenta que la densificación máxima para las mezclas procesadas a 24 horas aumenta con respecto a 6 y 12 horas. Este aumento se asocia al hecho de que las partículas de SiC se encuentran embebidas en la matriz Cu-5Al permitiendo un mayor flujo plástico durante la etapa de deformación plástica. Este comportamiento también fue observado por Sivasankaran y col. [18] para una matriz AA-6061 molida por 40 horas con contenidos de 0 a 12% de TiO₂.

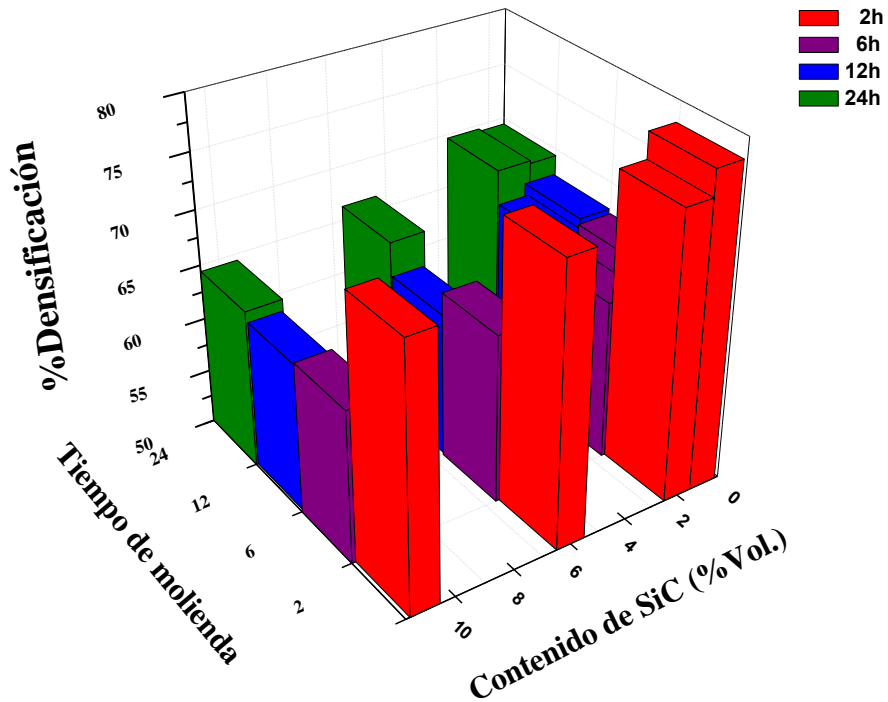


Figura 4.32 Porcentaje de densificación de las mezclas Cu-Al-SiC en función del tiempo de molienda y el contenido de SiC.

Dado que el principal objetivo de este trabajo es modelar la conducta de densificación de un sistema dúctil-frágil, se tomaron en cuenta diferentes características de las mezclas. De acuerdo a los resultados de compresibilidad, en la primera etapa de densificación es de gran importancia la distribución de tamaño de partículas. La extensión (amplitud de la distribución del tamaño de partículas) se puede representar por la desviación geométrica estándar (σ_g) de la distribución normal logarítmica. Este valor se determina matemáticamente por la siguiente ecuación [72]:

$$\sigma_g = \frac{D_{84.1}}{D_{50}} \quad (4.1)$$

donde D_{50} es el tamaño medio de partícula y $D_{84.1}$ es el tamaño de partícula igual o menor a 84.1% de la masa de las partículas presentes en la gráfica de distribución de masa acumulativa. Los valores calculados de σ_g para las diferentes mezclas son mostrados en la Tabla IV.10. Se observa que las mezclas Cu-Al-SiC procesadas a 6 horas de molienda

presentan la distribución de partículas más amplia, mismo efecto observado en las mezclas Cu-5Al.

Tabla IV.10 Valores de σ_g para mezclas Cu-5Al en función del tiempo de molienda y la composición.

Composición/Tiempo	2h	6h	12h	24h
Cu-5Al	2.3	2.4	2.3	1.8
Cu-Al-1SiC	2.2	2.3	2.2	2.1
Cu-Al-5SiC	2.4	2.7	2.3	2.4
Cu-Al-10SiC	2.4	2.9	2.8	2.4

No fue posible determinar el valor de endurecimiento mecánico (H/E) para la fase metálica de los polvos Cu-Al-SiC debido a la dificultad técnica por el arreglo de la medición con la presencia de la fase cerámica. Sin embargo, se asume que el endurecimiento mecánico es exclusivo de la fase metálica y que no hay mayor efecto del cerámico en el rango de volumen añadido. Por tanto, para efectos de modelación se consideraron los valores de endurecimiento calculados para la matriz Cu-5Al a los diferentes tiempos de molienda. Esta consideración es validada por resultados de Fogagnolo y col. [25, 29] quienes determinan que el efecto de las variables de molienda de alta energía en la dureza es mayor que el provisto por el refuerzo.

En la formulación del modelo de compresibilidad, además de considerar la desviación geométrica estándar (DGE) y el endurecimiento mecánico de los polvos Cu-Al-SiC (H/E), se tomó en cuenta también su área superficial específica (AS , m^2/g). De las variables del proceso se introdujeron el tiempo de molienda en horas (t) y el contenido de partículas de carburo de silicio (SiC, %vol.). Así mismo, se tomó en cuenta también la presión de compactación ejercida (P , GPa).

4.4.1 Modelado por redes neuronales artificiales (RNA)

Usando el software *Neuroshell 2* [73] se procesaron los datos a través de un algoritmo de redes neuronales artificiales con el fin de modelar la conducta de densificación de mezclas Cu-Al-SiC preparadas por molienda de alta energía. La red fue entrenada por funciones de aproximación de entradas y las salidas. La Tabla IV.11 muestra los rangos de los valores

numéricos correspondientes. El valor de salida ingresado corresponde al grado de densificación en frío de las mezclas representada por el término de densidad relativa (D).

Las especificaciones de entrenamiento de la red neuronal son mostradas en la Tabla IV.12. La RNA está constituida por tres capas, la primera contiene las entrada, la segunda las neuronas ocultas y la tercera la salida. Un total de 256 pares de entrada/salida se consideraron para procesar la RNA, 51 datos fueron seleccionados aleatoriamente para probar la capacidad del modelo y el resto se usó en el entrenamiento. Los datos fueron normalizados con el fin de aumentar la eficiencia de la red neuronal. Una vez entrenada la red el software generó un algoritmo que fue procesado por el paquete de *National Instrumens HiQ* para realizar la validación.

Tabla IV.11 Valores de mínimo, máximo, promedio y desviación estándar de las entradas y la salida del modelo RNA.

Dato	Variable	Mínimo	Máximo	Valor promedio	Desviación estándar
Entrada	t	2	24	11	8.32
Entrada	SiC	0	10	4	3.94
Entrada	AS	1.13	8.98	3.15	2.34
Entrada	DGE	1.80	2.88	2.35	2.58E-1
Entrada	H/E	0.035	0.051	0.04	6.03E-3
Entrada	P	0.036	0.587	0.31	1.69E-01
Salida	D	0.448	0.793	0.60	7.83E-02

Tabla IV. 12 Especificaciones de entrenamiento de la red neuronal.

Parámetro	RNA
Número de entradas	6
Número de salidas	1
Neuronas ocultas	18
Número de datos de entrenamiento	205
Número de datos de prueba	51

De acuerdo a Sivasankaran y col. [56] la capacidad de desempeño del modelo entrenado puede ser examinado en términos del máximo, mínimo y promedio de error, y el coeficiente de correlación. El máximo, mínimo y promedio de error absoluto fue 0.04, 0 y 0.01. Esos resultados muestran la precisión del modelo. Además, el coeficiente de correlación entre los datos experimentales y los datos pronosticados por RNA fue de 0.998 lo que quiere decir que la precisión es tan alta como 99.8%. La Figura 4.33 muestra que los valores de densidad relativa pronosticados por RNA son muy cercanos al valor experimental medido para las mezclas Cu-Al-SiC preparadas en función del tiempo de molienda y el contenido de SiC.

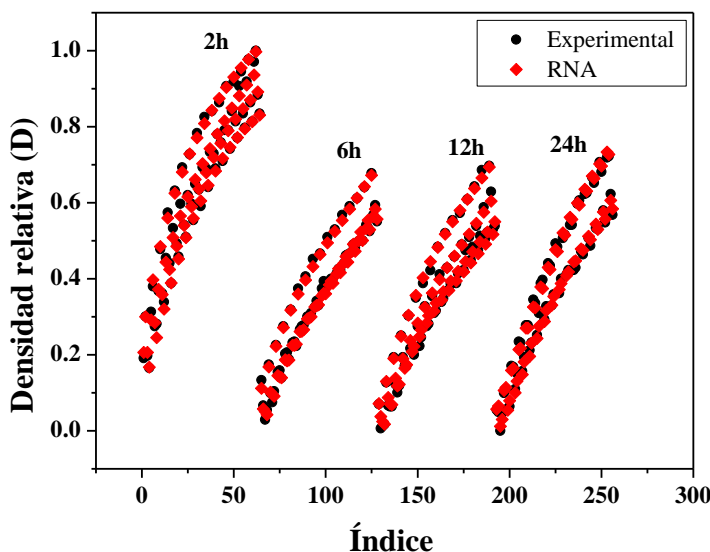


Figura 4.33 Comparación de datos medidos y pronosticados por RNA para la densidad relativa (D) de mezclas Cu-Al-SiC.

4.4.2 Modelado por análisis de regresión multivariado (ARM)

Usando el software SYSTAT 11 [74] se realizó un análisis de regresión multivariado para establecer la relación que existe entre las variables de procesamiento (Tabla IV.11) y la densidad relativa. La ecuación de regresión lineal desarrollada fue la siguiente:

$$D = 0.659 - 0.00177(t) - 0.00547(\text{SiC}) + 0.00654(\text{AS}) + 0.01359(\text{DGE}) - 4.44809\left(\frac{H}{E}\right) + 0.368(\text{P}), \quad R^2 = 0.93 \quad (4.2)$$

La Figura 4.34 muestra los valores de los coeficientes de regresión multivariada calculados donde se representa gráficamente la contribución de cada uno en el cálculo de la densidad relativa. Debido a la magnitud de los coeficientes, fue necesario realizar dos gráficas a diferentes escalas para una mejor interpretación. En la Figura 4.34 (a) se muestran los valores de las variables *DGE*, *AS*, *t* y *SiC*. Se observa que entre más grande sea la amplitud de la distribución de tamaño de partícula (*DGE*), mayor es su aporte al aumento de la densificación. Como se había encontrado, con mayor tiempo de molienda (*t*) y contenido de partículas duras (*SiC*) la densificación disminuye. De la ecuación 4.2, entre todas las variables, el endurecimiento mecánico (*H/E*) es la que tienen mayor efecto negativo en el aumento de la densidad relativa, mientras que *P* tiene el mejor efecto positivo como se muestra gráficamente en la Figura 4.34 (b). Es decir, a mayor endurecido mecánico de la matriz, menor grado de densificación; y entre más carga aplicada, mayor densidad del compacto Cu-Al-SiC.

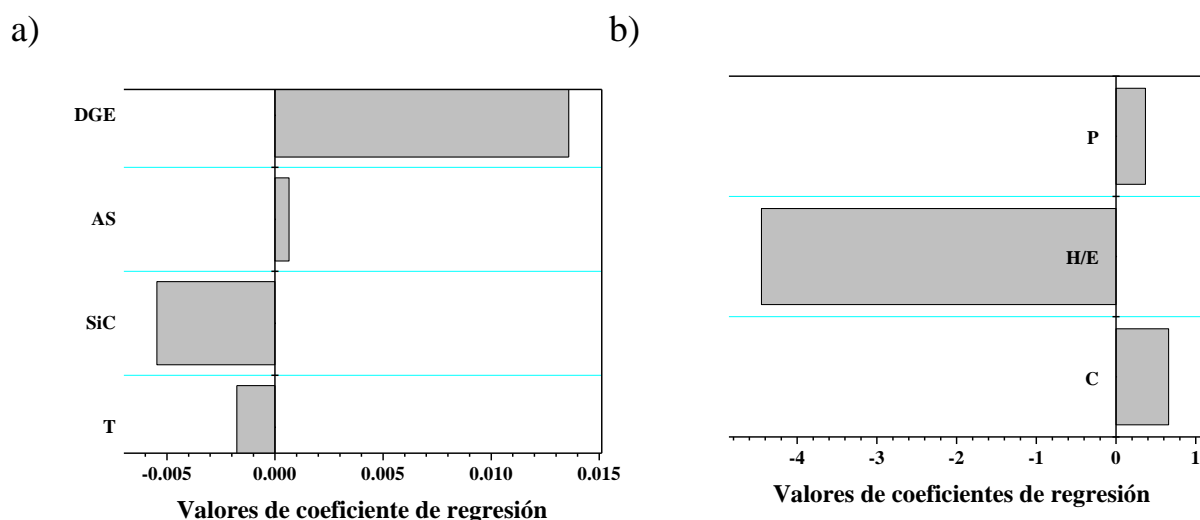


Figura 4.34 Valores de los coeficientes obtenidos del análisis de regresión multivariado para mezclas Cu-5Al-SiC.

4.4.3 Validación de los modelos RNA y ARM

Para validar los modelos procesados por RNA y ARM, se preparó una nueva mezcla experimental con la composición Cu-Al-7SiC molida a 2 horas. La Tabla IV.13 muestra las propiedades evaluadas y el valor de densidad experimental y pronosticado por RNA y ARM. La Figura 4.35 (a) muestra la relación entre el valor experimental y el pronosticado usando los modelos de predicción. Es claramente observable que la predicción de densidad relativa

realizada por RNA es más cercana a los valores que aquellos calculados por ARM, lo que cuantifica con los valores de máximo y mínimo porcentaje de error (Tabla IV.13).

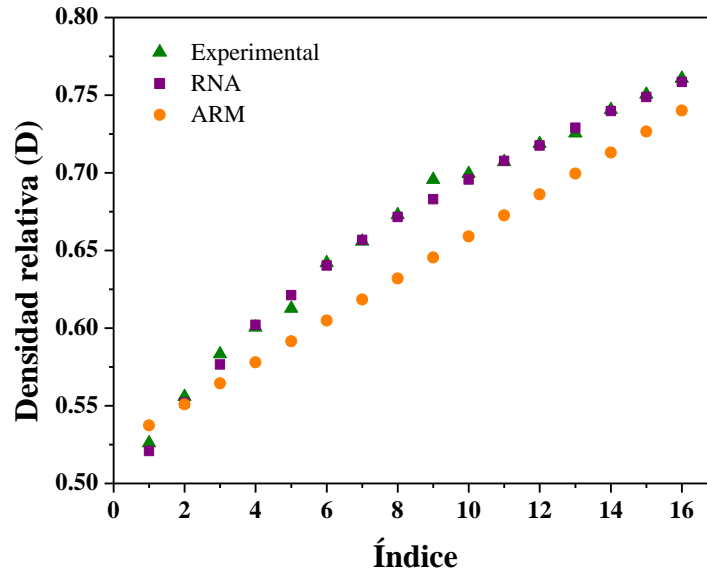
Con el fin de evaluar la validez de los modelos y su precisión, es útil realizar un análisis de regresión entre el valor experimental y la respuesta del modelo. Cuanto más cercanos sean estos datos, mejor será el rendimiento del modelo [75]. La Figura 4.35 (b) muestra el análisis de regresión para RNA y ARM y los datos de prueba. Los coeficientes de correlación entre los datos experimentales y la respuesta pronosticada muestran una mejor conformidad con RNA en comparación con ARM (0.996 y 0.963, respectivamente). De los resultados de la Tabla IV.13 y la Figura 4.35 se observa que el modelo de RNA alcanza una excelente precisión en el pronóstico de la densidad relativa de las mezclas Cu-Al-SiC.

Tabla IV. 13 Comparación del valor de densidad relativa experimental y pronosticada para Cu-Al-7SiC molida por 2h.

T	SIC	AS	DGE	H/E	P	D				
						Experimental	RNA	ARM		
						Pronosticada	*%E	Pronosticada	*%E	
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.04	0.5260	0.5208	0.5194	0.5374	-1.1339
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.07	0.5560	0.5519	0.4103	0.5509	0.5118
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.11	0.5834	0.5766	0.6837	0.5644	1.9027
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.15	0.6005	0.6021	-0.1646	0.5779	2.2565
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.18	0.6127	0.6212	-0.8502	0.5914	2.1303
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.22	0.6419	0.6403	0.1687	0.6049	3.7013
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.26	0.6560	0.6568	-0.0865	0.6185	3.7523
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.29	0.6729	0.6715	0.1424	0.6320	4.0971
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.33	0.6957	0.6830	1.2699	0.6455	5.0247
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.37	0.6995	0.6956	0.3833	0.6590	4.0471
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.40	0.7071	0.7077	-0.0577	0.6725	3.4558
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.44	0.7188	0.7176	0.1172	0.6860	3.2761
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.48	0.7255	0.7289	-0.3447	0.6995	2.5926
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.51	0.7406	0.7398	0.0798	0.7131	2.7552
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.55	0.7506	0.7487	0.1846	0.7266	2.4006
2.00	7.00	4.49	2.32	0.03	0.59	0.7608	0.7585	0.2310	0.7401	2.0732
						Mínimo %error	-0.85		-1.13	
						Máximo %error	1.21		5.02	

*%E=Porcentaje de error

a)



b)

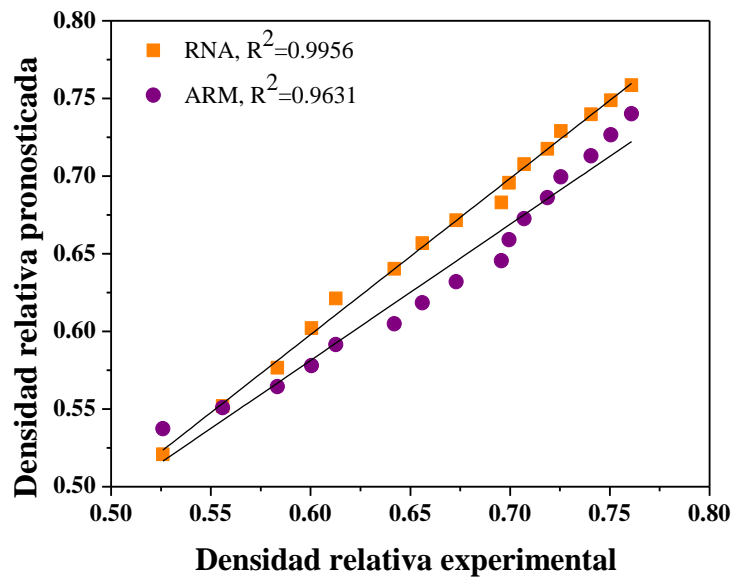


Figura 4.35 a) Comparación y b) análisis de regresión entre valores experimentales y pronosticados por RNA y ARM para Cu-Al-7SiC.

La validez de los modelos de predicción también se puede comprobar por medio de la determinación del valor cuadrático medio o RMS (del inglés Root-Mean-Squared), el error porcentual absoluto promedio (*Mean Absolute Percentage Error, MAPE*) y el coeficiente de correlación (R^2) usando las siguientes ecuaciones [76]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (t_i - o_i)^2}{N}} \quad (4.3)$$

$$MAPE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{t_i - o_i}{t_i} \right| * 100 \quad (4.4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (t_i - o_i)^2}{\sum_{i=1}^N (o_i)^2} \quad (4.5)$$

donde t es el valor medido experimental, o es el valor pronosticado y N es el valor total de elementos pronosticados.

Un valor RMS más cercano a cero indica un mejor ajuste, un valor alto de MAPE demuestra que el modelo genera resultados sensibles, mientras que un R^2 cercano a 1 indica una buena concordancia entre los resultados experimentales y el modelo de predicción. Los valores estadísticos calculados para RNA Y ARM son mostrados en la Tabla IV.13. Los valores estadísticos RMS, MAPE y R^2 de densidad relativa en el modelo RNA fueron 0.01, 0.56% y 0.999, respectivamente, mientras que para el modelo ARM fueron 0.03, 4.18% y 0.998. Estos resultados demuestran que los modelos de RNA y ARM son adecuados y predicen valores de densidad relativa muy cercanos a los valores experimentales, sin embargo nuevamente se observa que el modelo de RNA es ligeramente más preciso que el modelo ARM.

Tabla IV. 14 Valores estadísticos calculados para los modelos RNA y ARM en el pronóstico de la densidad relativa de mezclas Cu-Al-SiC.

Parámetro estadístico	RNA	ARM
RMS	0.01	0.03
MAPE	0.56	4.18
R^2	0.999	0.997

El procedimiento realizado para modelar la conducta de densificación de mezclas Cu-Al-SiC se realizó para la matriz sin reforzar Cu-5Al con el fin de evaluar la conducta de densificación a los diferentes tiempos de molienda. Para el entrenamiento de la red se utilizaron 45 datos y 11 para la evaluación. En este caso, se procesaron 5 entradas, una capa con 10 neuronas ocultas y una salida. El resultado de los datos procesados por RNA se puede observar en la Figura 4.35. El factor de correlación obtenido en la evaluación fue de 0.992, el mínimo y máximo error absoluto fue 0.001% y 0.026%.

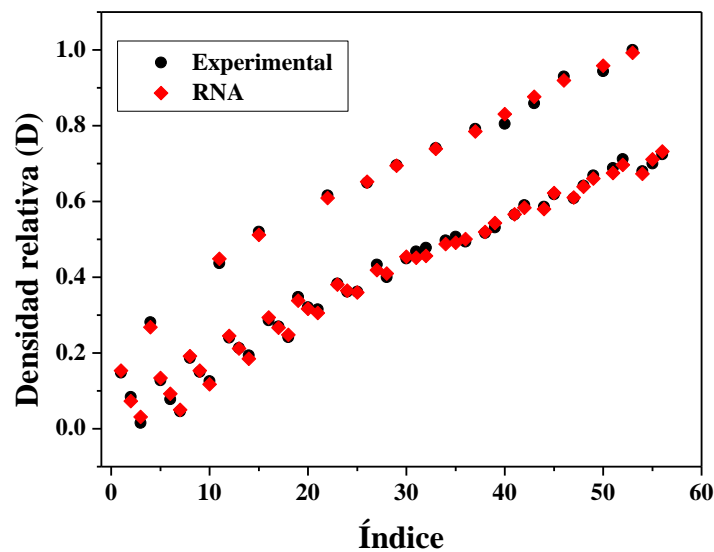


Figura 4.36 Comparación de datos medidos y pronosticados por RNA para la densidad relativa (D) de mezclas Cu-5Al.

Para el caso de ARM se obtuvo la siguiente ecuación:

$$D = 0.453 + 0.021AS + 0.003DGE - 0.264\frac{H}{E} + 0.392P, R^2 = 0.974 \quad (4.6)$$

La validación de los modelos obtenidos se realizó con los datos presentados en la Tabla IV.15, estos datos no fueron tomados en cuenta durante el entrenamiento de RNA ni en la obtención del modelo ARM. De la Tabla IV.15 se puede observar que el RMS y el MAPE muestran una buena exactitud entre los datos de predicción y experimental, el coeficiente de correlación es más cercano a 1 para el modelo RNA. Este resultado se refleja en la Figura 4.37 que

muestra el análisis de regresión de los modelos RNA Y ARM para la densidad relativa. Se obtuvo un coeficiente de correlación para RNA de 0.994 y para ARM de 0.932 lo que indica una mejor concordancia entre los resultados experimentales y el modelo de predicción RNA.

Tabla IV.15 Datos de validación y pronóstico para el modelo procesado RNA y ARM para la matriz Cu-5Al en función del tiempo de molienda.

T	AS	DGE	H/E	P	D		
					Experimental	RNA	ARM
2	4.610	2.313	0.035	0.220	0.654	0.645	0.634
2	4.610	2.313	0.035	0.110	0.575	0.583	0.591
6	1.339	2.417	0.051	0.441	0.644	0.641	0.648
6	1.339	2.417	0.051	0.551	0.669	0.670	0.691
12	1.130	2.326	0.043	0.404	0.639	0.635	0.631
12	1.130	2.326	0.043	0.477	0.658	0.658	0.660
24	1.210	1.797	0.039	0.037	0.467	0.472	0.488
24	1.210	1.797	0.039	0.294	0.600	0.597	0.589
RMS						0.01	0.01
MAPE (%)						0.72	2.20
R²						0.999	0.995

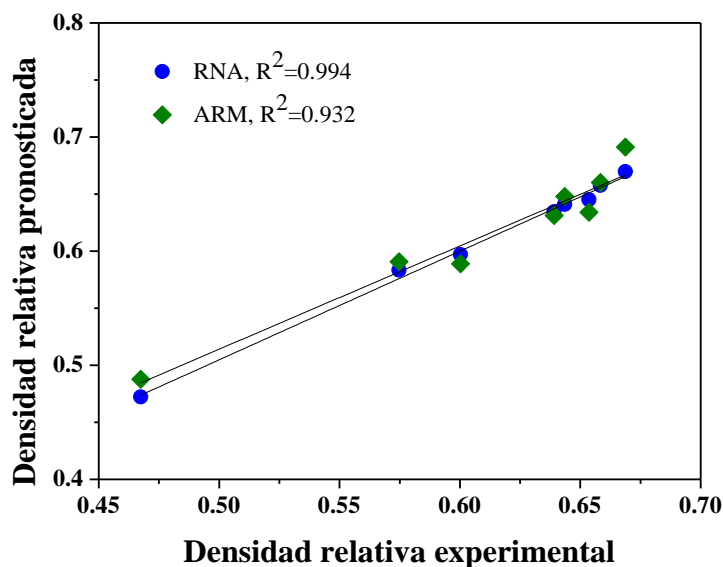


Figura 4.37 Análisis de regresión entre valores experimentales y pronosticados para la densidad relativa por RNA y ARM para la matriz Cu-5Al.

5. CONCLUSIONES

El trabajo realizado permitió estudiar el efecto del tiempo de molienda y la adición de partículas de SiC en la densificación en frío de la matriz Cu-5Al y mediante el análisis de propiedades microestructurales y físicas, proponer un modelo de compresibilidad de mezclas dúctil-frágil.

- ∞ El uso de la molienda de alta energía en la preparación de polvos compósitos metal-cerámico es práctico y exitoso puesto que permite la dispersión del cerámico en la matriz aun cuando se emplean tiempos de molienda cortos como 2 horas, lo que mejora su distribución en los compactos respecto de mezclas preparadas por molienda convencional.

- ∞ El endurecimiento mecánico de la matriz Cu-5Al incrementa considerablemente con el aumento del tiempo de molienda encontrando su valor máximo 6 horas de molienda. Esto se debe a que durante este tiempo las partículas se ven altamente deformadas debido al proceso de molienda de alta energía provocando la generación de una red con alta densidad de dislocaciones, esto fue confirmado con el uso de refinamiento Rietveld.

- ∞ El rango de presión de compactación está relacionado con las principales etapas de compactación, el reacomodo de partículas y la deformación plástica. Se observó que la etapa de reacomodo de partículas es mejor cuando una amplia distribución de partículas es obtenida por molienda de alta energía mientras que la deformación plástica disminuye con valores altos de endurecimiento mecánico.

- ∞ La respuesta a la compactación de los polvos compósitos Cu-Al-SiC mostró un aumento en porosidad con el incremento de las partículas de SiC ya que éstas restringen la capacidad de deformación plástica de la fase metálica.

- ∞ La densificación máxima para los polvos compósitos Cu-Al-SiC procesadas a 24 horas aumenta con respecto a 6 y 12 horas. Este aumento se asocia al hecho de que las partículas de SiC se encuentran embebidas en la matriz Cu-5Al permitiendo un mayor flujo plástico durante la etapa de deformación plástica.

- ∞ A partir de la información generada y analizada fue posible generar modelos de predicción para la conducta de densificación del sistema Cu-Al-SiC y Cu-5Al con buenos factores de correlación indicado que las variables de procesamiento tienen importante efecto en la conducta de densificación.

- ∞ Se desarrolló con éxito un modelo a través de redes neuronales artificiales para determinar el comportamiento de compactación de mezclas Cu-Al-SiC. Los resultados se compararon con otro modelo procesado por análisis de regresión multivariado. Durante la validación, el coeficiente de correlación para RNA alcanzo una precisión de 0.99 mientras que ARM presenta una precisión de solo 0.96 mostrando que ambos modelos son útiles y precisos para predecir el grado de densificación.

- ∞ A diferencia de los modelos actuales propuestos en la literatura, los modelos desarrollados en el presente trabajo permiten estudiar el efecto de propiedades microestructurales en la conducta de densificación de un sistema dúctil-frágil y dúctil-dúctil procesado por molienda de alta energía.

RECOMENDACIONES

- Durante la caracterización de los polvos precursores se observó que el valor de densidad aparente del cobre se encuentra por debajo de la densidad teórica por tal motivo es necesario realizar pruebas con el fin de verificar si existe porosidad interna al interior de estas partículas.
- Se recomienda utilizar una cámara de atmósfera controlada al momento de poner los polvos en el interior de los viales utilizados en el proceso de molienda de alta energía con el fin de evitar oxidación de los polvos durante la molienda de alta energía.
- En el proceso experimental se observó que los polvos procesados por molienda de alta energía presentan esfuerzo por deformación por la continua interacción bolas:polvo. Por tal motivo se recomienda realizar un tratamiento térmico de relajación al concluir el proceso de molienda con el fin de reducir esfuerzos que permitan alcanzar un mayor grado de densificación.
- Trabajar a futuro en la sinterización de los compactos en verde y determinar sus propiedades termofísicas, comparando aquellos compósitos preparados por molienda de alta energía con los de mezclado convencional, en la determinación del efecto de la molienda en las propiedades termofísicas del compósito Cu-Al/SiC resultante.

APÉNDICE A

Modelos teóricos usados en la predicción de propiedades de materiales compósitos de matriz metálica.

A.1 Densidad

Regla de las mezclas

Ciertas propiedades de un compuesto reforzado con partículas dependen únicamente de las propiedades de los constituyentes individuales y las cantidades relativas. La regla de las mezclas puede predecir de manera aproximada propiedades como densidad, conductividad térmica, modulo elástico y coeficiente de expansión térmica.

La masa total del compósito es la suma de la masa del refuerzo y la matriz

$$m_C = m_M + m_R \quad (\text{A.1})$$

Donde m es la masa y los subíndices C , M y R indican compósito, matriz y refuerzo, respectivamente. El volumen del compósito debe incluir el volumen de huecos o poros V_h . Así para el volumen del compósito se usa la siguiente ecuación:

$$V_C = V_M + V_R + V_h \quad (\text{A.2})$$

Por ejemplo, la densidad del compósito $\rho_C = \frac{m_C}{V_C}$ esta dada por

$$\rho_C = \frac{m_C}{V_C} = \frac{m_R + m_M}{V_C} = \frac{\rho_R V_R + \rho_M V_M}{V_C} \quad (\text{A.3})$$

Teniendo en cuenta que el volumen del compósito, expresado por fracción de volumen debe ser:

$$V_M + V_R + V_h = 1 \quad (\text{A.4})$$

En el caso de densidad se puede escribir:

$$\rho_C = \rho_R V_R + \rho_M V_M \quad (\text{A.5})$$

A.2 Conductividad térmica

Modelo de Maxwell

Este modelo es usado para predecir la conductividad térmica de la mezcla considerando la distribución aleatoria del refuerzo esférico en la matriz de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{k_c}{k_m} = \frac{2-2V_r+(1-2V_r)\frac{k_r}{k_m}}{2+2V_r+(1-2V_r)\frac{k_r}{k_m}} \quad (\text{A.6})$$

Donde k_c , k_r y k_m es la conductividad térmica del compósito, refuerzo y matriz, respectivamente, V_r es la fracción volumétrica del refuerzo. Maxwell considera que la fase matriz y el refuerzo son entidades con propiedades diferentes y no considera la formación de reacción interfacial entre ambos componentes.

A.3 Coeficiente de expansión térmica

Modelo Kerner

El modelo Kerner [77] supone que el refuerzo es esférico y mojado por una capa uniforme de la matriz; así se establece que el coeficiente de expansión térmica (CET) es idéntico al del elemento en volumen compuesto de una partícula de refuerzo esférica rodeado con una coraza matriz, teniendo ambas fases la fracción volumétrica en el compósito. Este modelo define el CET del compósito como:

$$\alpha_c = \bar{\alpha} + V_p(1 - V_p)(\alpha_p - \alpha_m) \frac{k_p - k_m}{(1 - V_p)k_m + V_p k_p + (3k_p k_m / 4G_m)} \quad (\text{A.7})$$

Donde $\bar{\alpha}$ esta dado por la regla de las mezclas como $\bar{\alpha} = (1 - V_p)\alpha_m + V_p\alpha_p$, k y G son el módulo volumétrico y cortante, V es la fracción volumétrica y α es el CET.

El modulo volumétrico se calcula usando la relación estándar

$$k = \frac{E}{3(3 - E/G)} \quad (\text{A.8})$$

APÉNDICE B

Estimación de propiedades de un compuesto Cu-Al/SiC

Las propiedades termofísicas de compósitos Cu-Al/SiC fueron estimadas usando la regla de las mezclas (Apéndice A.1). Para el cálculo de las propiedades se tomaron los valores reportados para el cobre, aluminio y carburo de silicio en la Tabla II.3. Los valores obtenidos para la matriz Cu con 5% Al y Cu-Al/SiC son mostrados en la Tabla B.1 y Tabla B.2, respectivamente.

Tabla B.1. Propiedades termofísicas estimadas para la matriz Cu-5Al.

Propiedad	Unidades	Cu-5Al
Densidad	g/cm ³	8.03
Conductividad Térmica	W/(mK)	368.95
Expansión térmica	10 ⁻⁶ K ⁻¹	17.51
Módulo elástico	GPa	104.14

Tabla B.2. Propiedades termofísicas estimadas para compósitos Cu-Al/SiC.

Propiedad	Unidades	Cu-Al/1SiC	Cu-Al/5SiC	Cu-Al/10SiC
Densidad	g/cm ³	7.98	7.79	7.55
Conductividad térmica	W/(mK)	366.46	356.51	344.06
Expansión térmica	10 ⁻⁶ K ⁻¹	17.39	16.91	16.30
Módulo elástico	GPa	107.20	119.44	134.73

Si se compara los valores estimados para el sistema Cu-Al/SiC con los valores de propiedades de materiales de empaquetamiento selectas dados en la Tabla B.3 se puede inferir que el material propuesto puede ser utilizado como material de empaquetamiento electrónico.

Tabla B.3 Propiedades de materiales de empaquetamiento selectas [8].

Refuerzo	Matriz	Conductividad térmica (W/m- K)	CET (ppp/K)	Módulo elástico (GPa)	Densidad (g/cm³)
	Silicio	150	4.1		2.3
	Alúmina	20	6.7	380	3.9
	Aluminio	230	23	69	2.7
	Cobre	400	17	110	8.9
	Epóxica	1.7	54	3	1.2
	Kovar	17	5.9	131	8.3
Cobre	Tungsteno	167	6.5	248	16.6
Cobre	Molibdeno	184	7.0	282	10.0
Berilio	Aluminio	210	13.9	179	2.1
Invar	Plata	153	6.5	110	8.8
Fibra de carbón	Epóxica	300	-1.1	186	1.8
Fibra de carbón	Cobre	400	6.5	158	7.2
Fibra de carbón	Aluminio	290	6.5	131	2.5
Fibras discontinuas de carbón	Polímero	20	4-7	30-50	1.6
Fibras de carbón	Carbón	350	-1.0	255	1.9
Partículas de silicio	Aluminio	126-160	6.5-13.5	100-130	2.5-2.6
Partículas de SiC	Aluminio	170-220	6.2-7.3	225-265	3.0
Partículas de Be	Berilio	240	6.1	330	2.6

REFERENCIAS

- [1] Miracle DB. Metal matrix composites – From science to technological significance. *Composites Science and Technology*, 65, 2526-2540. 2005.
- [2] SEPULVEDA J Y VANDERMARK L, High Thermal Dissipation Ceramics and Composite Materials for Microelectronic Packaging. RF and Microwave Microelectronics Packaging. 2010.
- [3] Gan K y Gu M. The compressibility of Cu/SiCp powder prepared by high-energy ball milling. *Journal of Materials Processing Technology*, 199, 173-177. 2008.
- [4] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184. 2001.
- [5] Khadem SA, Nategh S y Yoozbashizadeh H. Structural and morphological evaluation of Al-5 vol.%SiC nanocomposite powder produced by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2221-2226. 2011.
- [6] CHAWLA N Y CHAWLA KK, Metal Matrix Composites. 2006.
- [7] CARDARELLI F, Composite Materials Materials Handbook. London: 2008.
- [8] Rodríguez Ortiz G. *Síntesis de materiales híbridos base cobre con alto contenido de cerámico para aplicaciones de disipación térmica*. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Tesis doctoral, 162. 2010.
- [9] White DR, Keck SD y Nakanishi TG. New SiC/Al Baseplates for High Performance Power Modules. *Proceedings PCIM Europe*, 29th International. Power Conversion Conference, 341–346. 1996.
- [10] KUANG K, KIM F Y CAHILL S, RF and Microwave Microelectronics Packaging. 2009.
- [11] Shu K-M y Tu GC. The microstructure and the thermal expansion characteristics of Cu/SiCp composites. *Materials Science and Engineering: A*, 349, 236-247. 2003.

- [12] GROOVER MP, Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems. 3rd edition 2006.
- [13] Benjamin JS. Mechanical Alloying. *Scientific American*, 234, 40-49. 1976.
- [14] THÜMMLER F Y OBERACKER R, An introduction to powder metallurgy. London 1993.
- [15] Aikin BJM y Courtney TH. The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying. *Metallurgical Transactions A*, 24, 647-657. 1993.
- [16] Ruiz Navas EM, Da Costa CE, Lopez FV y Castello JMT. Mechanical Alloying: A Method to Obtain Metallic Powder Composite Materials. *Revista Metalúrgica*, 36, 279-286. 2000
- [17] Zhang DL. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science*, 49, 537-560. 2004.
- [18] Sivasankaran S, Sivaprasad K, Narayanasamy R y Iyer VK. An investigation on flowability and compressibility of AA 606110 x-x wt.% TiO₂ micro and nanocomposite powder prepared by blending and mechanical alloying. *Powder Technology*, 201, 70-82. 2010.
- [19] SHERIF M Y EL-ESKANDARANY, Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials. New York: 2001.
- [20] SONI PR, Mechanical Alloying, Fundamentals and Applications. Cambridge: 2000.
- [21] Canakci A, Erdemir F, Varol T y Patir A. Determining the effect of process parameters on particle size in mechanical milling using the Taguchi method: Measurement and analysis. *Measurement*, 46, 3532-3540. 2013.
- [22] Corrochano J, Lieblich M y Ibáñez J. The effect of ball milling on the microstructure of powder metallurgy aluminium matrix composites reinforced with MoSi₂ intermetallic particles. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 1093-1099. 2011.
- [23] Salahinejad E, Amini R y Hadianfard MJ. Structural evolution during mechanical alloying of stainless steels under nitrogen. *Powder Technology*, 215–216, 247-253. 2012.
- [24] Farnoush H, Haghshenas Fatmehsari D, Aghazadeh Mohandesi J y Abdoli H. Evaluation of strengthening behavior of Al–AlN nanostructured composite by the use of modified Heckel

model and response surface methodology. *Journal of Alloys and Compounds*, 517, 45-53. 2012.

[25] Ruiz-Navas EM, Fogagnolo JB, Velasco F, Ruiz-Prieto JM y Froyen L. One step production of aluminium matrix composite powders by mechanical alloying. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 2114-2120. 2006.

[26] Scudino S, Sakaliyska M, Surreddi KB y Eckert J. Mechanical alloying and milling of Al-Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 2-7. 2009.

[27] Akbarpour MR, Salahi E, Alikhani Hesari F, Simchi A y Kim HS. Microstructure and compressibility of SiC nanoparticles reinforced Cu nanocomposite powders processed by high energy mechanical milling. *Ceramics International*, In press, 2013.

[28] Moazami-Goudarzi M y Akhlaghi F. Effect of nanosized SiC particles addition to CP Al and Al-Mg powders on their compaction behavior. *Powder Technology*, In press, 2013.

[29] Fogagnolo JB, Robert MH y Torralba JM. Mechanically alloyed AlN particle-reinforced Al-6061 matrix composites: Powder processing, consolidation and mechanical strength and hardness of the as-extruded materials. *Materials Science and Engineering: A*, 426, 85-94. 2006.

[30] Kim KT y Cho JH. A densification model for mixed metal powder under cold compaction. *International Journal of Mechanical Sciences*, 43, 2929-2946. 2001.

[31] Fogagnolo JB, Velasco F, Robert MH y Torralba JM. Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders. *Materials Science and Engineering: A*, 342, 131-143. 2003.

[32] Hafizpour HR, Simchi A y Parvizi S. Analysis of the compaction behavior of Al-SiC nanocomposites using linear and non-linear compaction equations. *Advanced Powder Technology*, 21, 273-278. 2010.

[33] Poquillon D, Lemaitre J, Baco-Carles V, Tailhades P y Lacaze J. Cold compaction of iron powders—relations between powder morphology and mechanical properties: Part I: Powder preparation and compaction. *Powder Technology*, 126, 65-74. 2002.

- [34] Ahamed H y Senthilkumar V. Consolidation behavior of mechanically alloyed aluminum based nanocomposites reinforced with nanoscale Y_2O_3/Al_2O_3 particles. *Materials Characterization*, 62, 1235-1249. 2011.
- [35] Hafizpour HR, Sanjari M y Simchi A. Analysis of the effect of reinforcement particles on the compressibility of Al–SiC composite powders using a neural network model. *Materials & Design*, 30, 1518-1523. 2009.
- [36] Kim TW. Determination of densification behavior of Al–SiC metal matrix composites during consolidation processes. *Materials Science and Engineering: A*, 483–484, 648-651. 2008.
- [37] Moreno MF y González Oliver CJR. Densification of Al powder and Al–Cu matrix composite (reinforced with 15% Saffil short fibres) during axial cold compaction. *Powder Technology*, 206, 297-305. 2011.
- [38] Hewitt SA y Kibble KA. Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC–Co composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27, 937-948. 2009.
- [39] Khitouni M, Daly R, Mhadhbi M y Kolsi A. Structural evolution in nanocrystalline Cu obtained by high-energy mechanical milling: Phases formation of copper oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 475, 581-586. 2009.
- [40] Ying DY y Zhang DL. Processing of Cu–Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A*, 286, 152-156. 2000.
- [41] Celebi Efe G, Ipek M, Zeytin S y Bindal C. An investigation of the effect of SiC particle size on Cu–SiC composites. *Composites Part B: Engineering*, 43, 1813-1822. 2012.
- [42] León CA, Rodríguez-Ortiz G y Aguilar-Reyes EA. Cold compaction of metal–ceramic powders in the preparation of copper base hybrid materials. *Materials Science and Engineering: A*, 526, 106–112. 2009.
- [43] Mostaed E, Saghafian H, Mostaed A, Shokuhfar A y Rezaie HR. Investigation on preparation of Al–4.5%Cu/SiCp nanocomposite powder via mechanical milling. *Powder Technology*, 221, 278-283. 2012.

- [44] Heckel RW. Density-pressure relationships in powder compaction. *Transaction Metallurgical Society AIME*, 221, 671-675. 1961
- [45] R.Ge. A new powder compaction equation. *Int. J. Powder Metall*, 27, 211-216. 1991.
- [46] Panelli R y Ambrozio-Filho F. A study of a new phenomenological compacting equation. *Powder Technology*, 114, 255-261. 2001.
- [47] Kawakita K y Ludde KH. Some considerations on powder compression equations. *Powder Technology*, 4, 61-68. 1971.
- [48] I.Shapiro. Evaluation of published compaction equations for modelling purposes. *Metal Powder Report*, 51, 50. 1996.
- [49] Zwan JVD y Siskens CaM. The compaction and mechanical properties of agglomerated material. *Powder Technology*, 1, 43-54. 1982.
- [50] York P y Pilpel N. The Tensile Strength and Compression Behavior of Lactose, Four Fatty Acids and their Mixture in relation to Tableting. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 25, 1-11. 1973.
- [51] Sonnergaard JM. A critical evaluation of the Heckel equation. *International Journal of Pharmaceutics*, 193, 63-71. 1999.
- [52] Denny PJ. Compaction equations: a comparison of the Heckel and Kawakita equations. *Powder Technology*, 127, 162-172. 2002.
- [53] Abdoli H, Farnoush H, Salahi E y Pourazrang K. Study of the densification of a nanostructured composite powder: Part 1: Effect of compaction pressure and reinforcement addition. *Materials Science and Engineering: A*, 486, 580-584. 2008.
- [54] Abdoli H, Salahi E, Farnoush H y Pourazrang K. Evolutions during synthesis of Al–AlN-nanostructured composite powder by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 166-172. 2008.
- [55] Razavi Hesabi Z, Hafizpour HR y Simchi A. An investigation on the compressibility of aluminum/nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical milling. *Materials Science and Engineering: A*, 454-455, 89-98. 2007.

[56] Sivasankaran S, Sivaprasad K, Narayanasamy R y Iyer VK. Evaluation of compaction equations and prediction using adaptive neuro-fuzzy inference system on compressibility behavior of AA 606110 100-X-x wt.% TiO₂ nanocomposites prepared by mechanical alloying. *Powder Technology*, 209, 124-137. 2011.

[57] Software PCPDFWIN. *JCPDS-ICDD*, 2.4, 2003.

[58] Ramón García ML. Introducción al Método Rietveld. *Universidad Nacional Autónoma de México*, 2007.

[59] Oliver WC y Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation Advances in understanding and refinements to methodology - Measurement. *Journal of Materials Research*, 19, 2004.

[60] Benjamin JS y Volin TE. The mechanism of mechanical alloying. *Metall Trans*, 1929-1934. 1974.

[61] Das D, Chatterjee PP, Manna I y Pabi SK. A measure of enhanced diffusion kinetics in mechanical alloying of Cu-18 at.% Al by planetary ball milling. *Scripta Materialia*, 41, 861-866. 1999.

[62] COLES LR, A Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys. 1958.

[63] Gogebakan M, Kursun C y Eckert J. Formation of new Cu-based nanocrystalline powders by mechanical alloying technique. *Powder Technology*, 247, 172-177. 2013.

[64] Chawla KK. Initial dislocation distributions in tungsten fibre-copper composites. *Journal of Materials Science*, 7, 34-39. 1972.

[65] Nemati N, Khosroshahi R, Emamy M y Zolriasatein A. Investigation of microstructure, hardness and wear properties of Al-4.5wt.% Cu-TiC nanocomposites produced by mechanical milling. *Materials & Design*, 32, 3718-3729. 2011.

[66] Sinha A, Samanta A, Manna I, Lojkowski W y Chattopadhyay PP. Micromechanical characterization of bulk composite prepared by sintering of mechanically alloyed aluminum-316 stainless steel powder blend. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 6034-6038. 2011.

[67] SCHATT W Y WIETERS K, Powder metallurgy-process and materials. Pennsylvania State University: 1997.

[68] El-Daly AA, Abdelhameed M, Hashish M y Daoush WM. Fabrication of silicon carbide reinforced aluminum matrix nanocomposites and characterization of its mechanical properties using non-destructive technique. *Materials Science and Engineering: A*, 559, 384-393. 2013.

[69] UPAHYAYA GS, Powder Metallurgy and Technology. Cambridge: 160.2002.

[70] Turner CD y Ashby MF. The cold isostatic pressing of composite powders. Experimental investigations using model powders. *Acta Materialia*, 44, 4521-4530. 1996.

[71] Bouvard D. Densification behaviour of mixtures of hard and soft powders under pressure. *Powder Technology*, 111, 231-239. 2000.

[72] ASM Handbook Powder metal technologies and applications. Materials Park vol. 7 (OH): 1998.

[73] *Neuroshell 2.4.2*, Ward systems group, Inc.1993-2007.

[74] *SYSTAT.4.2*, Software, Inc.2004.

[75] Dashtbayazi MR, Shokuhfar A y Simchi A. Artificial neural network modeling of mechanical alloying process for synthesizing of metal matrix nanocomposite powders. *Materials Science and Engineering: A*, 466, 274-283. 2007.

[76] Topçu İB y Sarıdemir M. Prediction of mechanical properties of recycled aggregate concretes containing silica fume using artificial neural networks and fuzzy logic. *Computational Materials Science*, 42, 74-82. 2008.

[77] KERNER EH, London: Process Physic Society.1946.