

## Efecto de un laminado en caliente en la evolución de las propiedades mecánicas de aleaciones base cobre endurecidas por dispersión y compactadas uniaxialmente en caliente<sup>(\*)</sup>

C. Camurri\*, M. López\*, J. Inostroza\*, M. Guzmán\* y J.A. Jiménez\*\*

- Resumen** Se alearon polvos de cobre de tamaño promedio 140  $\mu\text{m}$  con diferentes compuestos, 2 %  $\text{B}_4\text{C}$ , 2 %  $\text{ZrC}$ , 1 %  $\text{CrB}$ , 2 %  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 1 y 2 % vol. de  $\text{ZrB}_2$ , en un molino de bolas de alta energía RETSCH PM, con tiempos de aleado mecánico de 6 u 8 h bajo atmósfera de argón, con contenedores de acero inoxidable y una razón de carga de bolas de 5 a 1. Como alternativa a la clásica consolidación mediante HIP, se utilizó un prensado uniaxial en caliente a 650 °C y 90 MPa de presión en atmósfera de argón durante 2 h, obteniéndose un paralelepípedo de 30  $\times$  10  $\times$  10 mm. Posteriormente, el compacto se laminó en caliente a 850 °C, con reducciones de área entre 10 y 40 %. Se constata que si el prensado uniaxial es uniforme, el laminado en caliente posterior puede evitarse ya que sólo produce un efecto tipo recocido, disminuyendo levemente la dureza y resistencia a la tracción, incrementando ligeramente la ductilidad del compacto.
- Palabras clave** Cobre aleado mecánicamente. Laminado en caliente. HIP. Conductividad eléctrica.

### Hot rolling effect on mechanical properties of copper alloys strengthened by dispersion and uniaxially hot pressed

- Abstract** Copper powder of 140  $\mu\text{m}$  mean size was mechanical alloyed with several compounds, 2 %  $\text{B}_4\text{C}$ , 2 %  $\text{ZrC}$ , 1 %  $\text{CrB}$ , 2 %  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , 1 and 2 vol. %  $\text{ZrB}_2$  in a RETSCH PM high energy balls mill. The alloying process was carried out in stainless steel containers during 6 or 8 h of milling, under argon atmosphere, and the ball to powder charge ratio was 5:1. Instead of HIP processing, the alloyed powders were consolidated by uniaxial hot pressing at 650 °C for 2 h at a pressure of 90 MPa in argon atmosphere. Afterward the compact samples of 30  $\times$  10  $\times$  10 mm were hot rolled at 850 °C with area reduction from 10 to 40 %. If an homogeneous hot pressing process is obtained, the subsequent hot rolling can be avoided as only an annealing effect is produced, characterized by a small decrease in hardness and tensile strength with a small increase in ductility.
- Keywords** Mechanically alloyed copper. Hot rolling. HIP. Electrical conductivity.

## 1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de abrir nuevos campos de aplicación para el cobre, especialmente donde se requieren elevadas conductividades eléctricas y térmicas, así como buenas resistencia mecánica y dureza, aún a temperaturas elevadas, ha impulsado un gran número de investigaciones en el área del reforzamiento de cobre mediante aleado mecánico, con diferentes elementos aleantes<sup>[1-7]</sup>. Durante los últimos

cinco años, en el Departamento de Metalurgia de la Universidad de Concepción, se desarrollaron y caracterizaron numerosas aleaciones base cobre endurecidas por dispersión utilizando diferentes compuestos, tales como  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y otros<sup>[8-13]</sup>.

La consolidación de los polvos aleados mecánicamente puede efectuarse mediante diversos procesos, tales como compactación uniaxial y posterior sinterización, compactación isostática en frío y

(\*) Trabajo recibido el día 28 de junio de 2002 y aceptado en su forma final el día 4 de noviembre de 2002.

(\*) Universidad de Concepción, Dpto. de Metalurgia, Casilla 53-C, Concepción, Chile.

(\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Dpto. de Metalurgia Física, Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España).

sinterización, extrusión en caliente, compactación isostática en caliente (HIP) y otros. Dada la imposibilidad de contar con un equipo HIP por su alto costo, en el Departamento de Metalurgia de la Universidad de Concepción se utilizó una alternativa de consolidación consistente en un prensado uniaxial en caliente a 650 °C, seguida de un laminado en caliente a 850 °C. En tal sentido, el objetivo del presente trabajo es estudiar la evolución de las propiedades mecánicas que sufre el compacto como consecuencia del laminado en caliente, para poder establecer en qué casos se hace realmente necesario el efectuarlo.

A tal efecto, se prepararon por aleado mecánico diferentes aleaciones base cobre, que fueron consolidadas mediante el proceso señalado, determinándoseles la dureza, resistencia a la tracción y ductilidad después de la compactación en caliente y al término del proceso (luego del laminado en caliente).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Polvos de cobre de tamaño medio 140  $\mu\text{m}$  se reforzaron mecánicamente con diferentes tipos y composiciones de aleantes en un molino de bolas de alta energía Retsch PM 400. Se usaron contenedores de acero inoxidable y tiempos de molienda de 6 u 8 h. La razón en peso de carga de bolas fue de 5 a 1 y como dispersante se adicionó 1 % de estearato de zinc. Con una máquina INSTRON 4467, los polvos aleados se consolidaron mediante prensado en caliente a 650 °C durante 2 h a 90 MPa bajo atmósfera de argón, utilizando la matriz y punzón que se señalan en la figura 1.

Con el propósito de disminuir la fricción en las paredes de la matriz, se utilizó una mezcla lubricante compuesta de estearato de zinc y zinc en pasta. Se obtuvieron compactos de 30×10×10 mm,

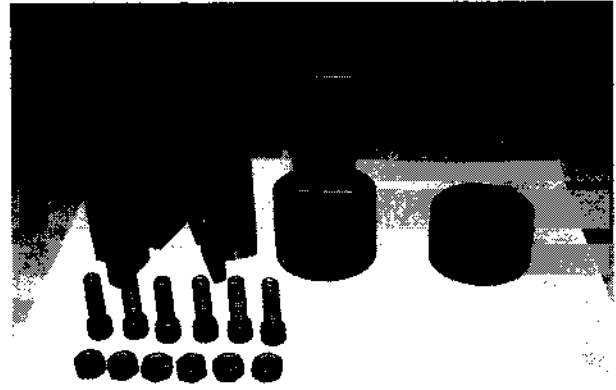


Figura 1. Equipo para compactación en caliente.

Figure 1. Equipment for hot pressing.

que posteriormente fueron laminados en caliente a 850 °C con reducciones de área entre 10 y 40 %, utilizando un laminador Joliot con velocidades de deformación promedio de 5  $\text{s}^{-1}$ . La caracterización mecánica de los compactos, antes y después de laminarlos, se efectuó mediante ensayos de dureza y de tracción a temperatura ambiente, utilizando probetas planas de 10  $\text{mm}^2$  de sección transversal y 10 mm de longitud, de referencia,  $L_0$ , traccionadas a una velocidad de deformación media de 10<sup>-3</sup>  $\text{s}^{-1}$ .

La tabla I muestra las composiciones y características de cada aleación, así como las condiciones operacionales utilizadas en su obtención.

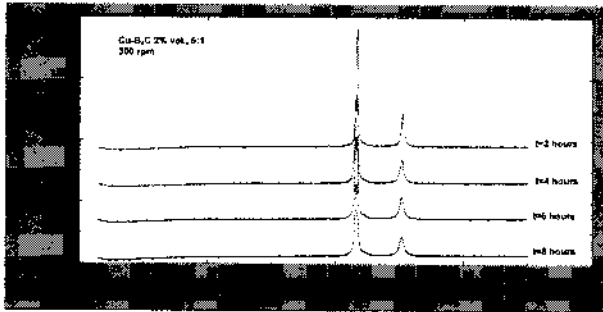
## 3. RESULTADOS

Resultados previos<sup>[14-18]</sup> obtenidos por difracción de RX mostraron, en los difractogramas, que tiempos de molienda entre 6 y 8 h eran suficientes para lograr una completa dispersión del reforzante en el cobre. En efecto, tiempos mayores a los señalados no producen mayores variaciones en los picos del mismo. La figura 2, por ejemplo, muestra un diagra-

Tabla I. Composición química, características y condiciones de operación de las aleaciones base cobre utilizadas

Table I. Chemical composition, characterization and operational conditions of the copper base alloys

Aleación	Reforzante % vol.	Tiempo molienda (h)	Tamaño medio partículas al término aleado mecánico ( $\mu\text{m}$ )	Lubricante en matriz partida
Cu-CrB	1	8	75	Abundante
Cu-B <sub>4</sub> C	2	6	40	Escaso
Cu-ZrB <sub>2</sub>	1	6	29	Abundante
Cu-ZrB <sub>2</sub>	2	8	42	Abundante
Cu-ZrC	2	6	34	Abundante
Cu-Cr <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub>	2	6	50	Escaso



**Figura 2.** Diagramas de difracción de la aleación Cu-B<sub>4</sub>C (2 % vol.) en función del tiempo de molienda.

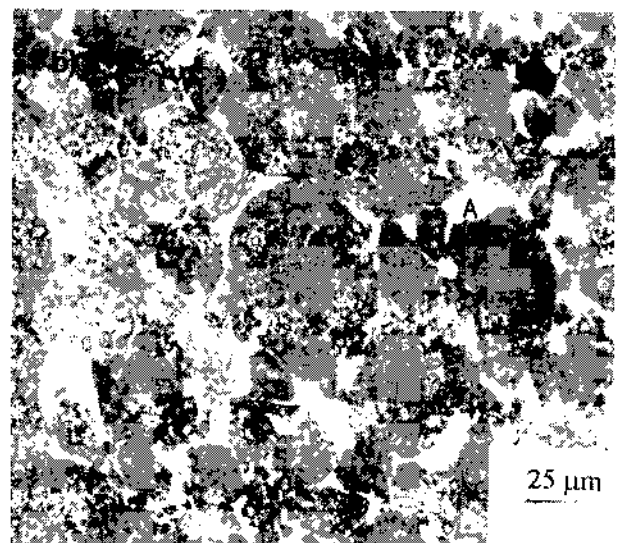
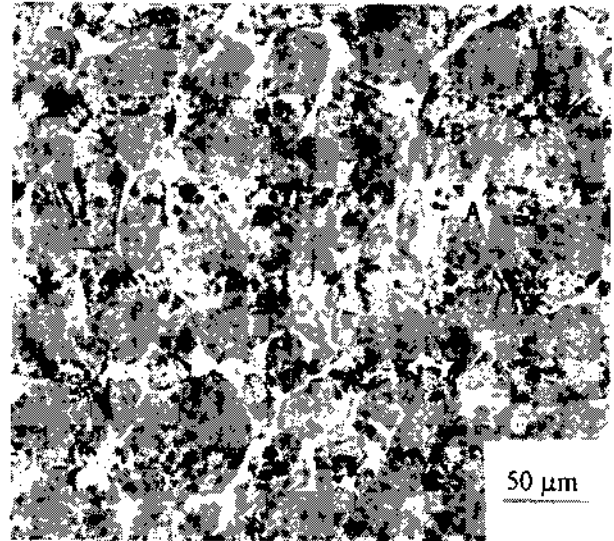
*Figure 2. X-ray diffraction patterns of Cu-B<sub>4</sub>C (2 vol. %) alloy as a function of milling time.*

ma de difracción típico, correspondiente a la aleación Cu-B<sub>4</sub>C (2 % vol.), en el que no se observan diferencias significativas al pasar de 6 a 8 h de molienda. En cambio, al comparar los picos de difracción del cobre, después de 2 o 4 h de molienda, con los correspondientes a 6 u 8 h, se aprecia una clara diferencia, siendo los primeros de mayor altura y de menor anchura, lo que indica, en ese caso, una menor incorporación del reforzante en el cobre.

Las micrografías obtenidas de los compactos, en todos los casos, mostraban ausencia de porosidad, con densidades relativas calculadas mediante el método de Arquímedes, cercanas al 95 %, y estructuras prácticamente idénticas a las que se obtenían al consolidar mediante HIP (2 h a 850 °C y 100 MPa de presión bajo atmósfera de argón), tal como se aprecia en la figura 3a (HIP) y 3b (compactación en caliente), para la aleación Cu-B<sub>4</sub>C(2 % vol.) tras 8 h de molienda.

La figura 4 muestra la dureza promedio de los compactos antes de laminar, medida en tres alturas diferentes: zona superior cercana al punzón, zona intermedia o central y zona inferior.

En todos los casos, se observa en la zona superior durezas coincidentes, entre 98 y 100 HRB, muy superiores a las que se obtienen sólo con polvos de cobre compactados con la secuencia señalada, del orden de 10 HRB. En aquellos compactos en donde se utilizó una abundante lubricación en la pared del molde, la zona inferior presenta durezas similares a las de la zona superior, con diferencias máximas de ≈ 4HRB en el caso de la aleación Cu-1 % CrB. En cambio, en las dos aleaciones en las que se utilizó escaso lubricante, como consecuencia de una mayor fricción en las paredes de la matriz y de una menor presión y densificación en la zona inferior, esta, presenta mayores diferencias de dureza con respecto a la zona cercana al pun-



**Figura 3.** Micrografía de la aleación Cu-B<sub>4</sub>C (2 % vol.): a) consolidada mediante HIP. b) compactada uniaxialmente en caliente.

*Figure 3. Micrograph of the alloy Cu-B<sub>4</sub>C (2 vol. %): a) compacted by HIP. b) Uniaxially hot pressed.*

zón, con discrepancias máximas de ≈ 8HRB en el caso de la aleación Cu-2 % B<sub>4</sub>C.

Al aumentar el porcentaje del reforzante en el rango 1 a 2 % (véase la aleación Cu-ZrB<sub>2</sub>), no se observan diferencias significativas en la dureza. Tampoco se aprecian variaciones importantes entre las durezas de las diferentes aleaciones, siendo las microdurezas de todas ellas, tras 8 h de molienda, del orden de 450 HV<sup>[15-18]</sup>.

Adicionalmente, y para el tamaño medio de partículas aquí señalado, no se aprecia una influencia significativa de éste en la dureza de las aleaciones compactadas.

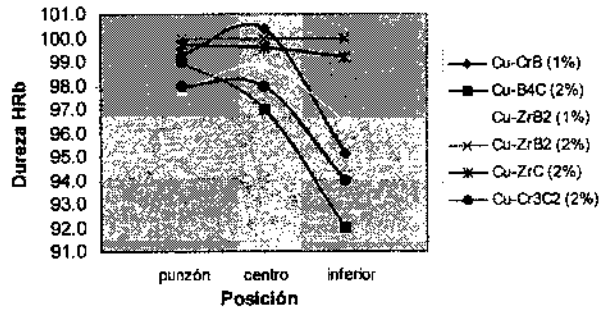


Figura 4. Variación de la dureza del compacto según la posición, antes de laminar.

Figure 4. Variation of compact hardness with position, before rolling.

La figura 5 muestra la variación de la dureza promedio de los compactos con la altura después del laminado, con reducción de área, del orden de 20 %.

Para la totalidad de las aleaciones, se observa una disminución de la dureza, como consecuencia del efecto de recocido que induce el laminado a 850 °C. Adicionalmente, en aquellos compactos escasamente lubricados, con heterogeneidad de dureza inicial antes del laminado, se aprecia el efecto benéfico de éste al homogeneizarla. Por ejemplo, para la aleación Cu-2 % B<sub>4</sub>C, con diferencias de ≈ 8HRB antes de laminar, ésta se reduce a ≈ 2HRB tras el laminado. En este caso, el laminado deforma y densifica, preferentemente, las zonas de menor dureza, ya que tienen menor esfuerzo de fluencia y, en consecuencia, se obtiene una mejor distribución de durezas final.

La figura 6 muestra la comparación entre las durezas de los compactos, antes y después de laminar, para las dos aleaciones lubricadas escasamente y para la aleación Cu-2 % ZrB<sub>2</sub>, con dureza inicial

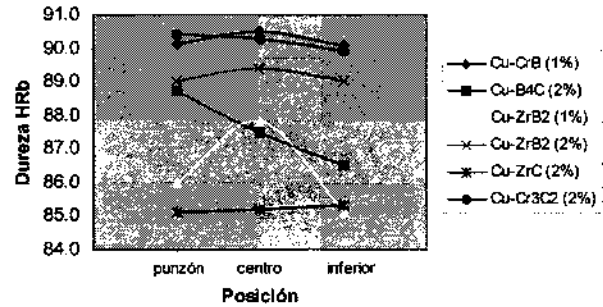


Figura 5. Variación de la dureza del compacto según la posición después de laminar.

Figure 5. Variation of compact hardness with position, after rolling.

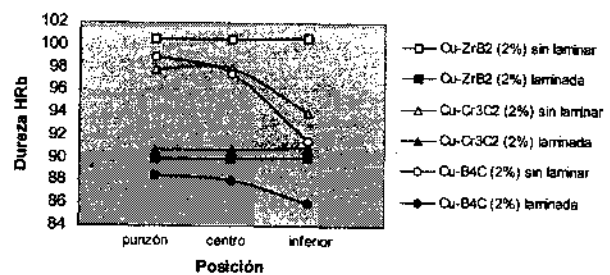


Figura 6. Comparación entre las durezas de los compactos antes y después de laminar, según la posición.

Figure 6. Comparison between compact hardness before and after rolling, with position.

homogénea. Se aprecia claramente la disminución de la pendiente de las curvas de dureza, como consecuencia del laminado en los dos compuestos inicialmente más heterogéneos.

La tabla II muestra algunos resultados de los ensayos de tracción efectuados a probetas compactadas mediante diferentes procesos.

Tabla II. Resultados de los ensayos de tracción

Table II. Results from tensile tests

Aleación	Resistencia a la tracción MPa			% alargamiento a la fractura		
	Antes de laminar	Después de laminar	HIP	Antes de laminar	Después de laminar	HIP
Cu 99,99 %	163	208	-	9,0	14,7	-
Cu-CrB (1 %)	630	605	580	6,3	8,6	4,5
Cu-B <sub>4</sub> C (2 %)	438	420	320	1,5	2,1	≈0
Cu-ZrB <sub>2</sub> (1 %)	495	514	501	3,2	3,7	0,5
Cu-ZrB <sub>2</sub> (2 %)	650	578	373	2,4	3,5	0,5
Cu-ZrC (2 %)	-	450	-	-	1,5	-
Cu-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (2 %)	650	631	436	7,6	9,0	3,4

(-) ensayos no efectuados

En todos los ensayos realizados con reforzante se observa, una pequeña disminución en el esfuerzo máximo (también un ligero aumento de la ductilidad), después de laminar a 850 °C, como consecuencia del efecto de recocido que éste induce (excepto para Cu-ZrB<sub>2</sub>, 1 %). El efecto de la adición del reforzante se pone de manifiesto al comparar los resultados mecánicos obtenidos de las aleaciones, con los correspondientes al cobre 99,99 % de pureza, cuyos valores son, sensiblemente, los del cobre comercial recocido. Nótese, en este caso, un incremento de las propiedades mecánicas como consecuencia del laminado en caliente, lo que indicaría una insuficiente compactación tras el prensado uniaxial, la cual se manifiesta por valores de densidad relativa del 90 %, en comparación a los del 95 % obtenidos en el caso del cobre aleado. Adicionalmente, se aprecia que el método de compactación propuesto permite obtener propiedades mecánicas, al menos, iguales a las del método HIP y, en algunas aleaciones (Cu-2 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cu-2 % B<sub>4</sub>C y Cu-2 % ZrB<sub>2</sub>), notoriamente superiores. Lo anterior se explica por la mayor temperatura a la que se produce el prensado uniaxial (650 °C) respecto a la compactación isostática en caliente (850 °C) y, por consiguiente, se produce una menor eliminación de las tensiones introducidas en el proceso de molienda.

Resulta interesante resaltar las bajas ductilidades obtenidas en todos los casos, tanto en las muestras compactadas mediante HIP, como en las solo prensadas uniaxialmente en caliente y, también, en las posteriormente laminadas en caliente (los ensayos fueron válidos, con fracturas en la zona de referencia y alejadas de las mordazas). En principio, tal comportamiento puede atribuirse a la estructura heterogénea observada en todas las aleaciones, con una fase de base cobre que contiene el reforzante y los elementos hierro y cromo provenientes de los medios de molienda (fase indicada con color oscuro y señalada con una B en la figura 3), rodeada de una fase que contiene, prácticamente, cobre puro, sin reforzante y con porcentajes bajos de contaminantes provenientes de los medios de molienda (fase indicada con color claro y señalada con una A en la figura 3). A modo de ejemplo, para la aleación Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (2 %), la fase oscura contiene del orden de 1,7 % de hierro y 1,8 % de cromo, mientras que la fase clara contiene 0,85 % hierro y 0,6 % cromo<sup>[17]</sup>. Otra posible causa de pérdida de ductilidad es la presencia de precipitados frágiles en la fase oscura, formados a partir de la interacción de elementos provenientes de los

medios de molienda (Fe-C-Cr) y del reforzante, los cuales precipitarían durante la sinterización en caliente<sup>[17 y 18]</sup>. No se visualiza un efecto atribuible a un insuficiente tiempo de molienda, por cuanto pasadas las 6 h del mismo, y para todas las aleaciones, no se observan cambios microestructurales significativos.

En cuanto a la conductividad eléctrica, el método propuesto genera texturas de deformación y, como consecuencia de ello, los valores obtenidos son inferiores a los correspondientes al HIP. A modo de ejemplo, para las aleaciones Cu-2 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y Cu-2 % B<sub>4</sub>C se obtienen conductividades (% IACS) de 41 y 40, respectivamente, al compactarlas con la secuencia propuesta, y de 53 y 52, al compactarlas mediante HIP. Los bajos valores de las conductividades eléctricas, aún para las muestras tratadas mediante HIP, se explican por un efecto sinérgico producido por la interacción de los elementos contaminantes provenientes de los medios de molienda y el reforzante. Para el caso de cobre con 99,99 % de pureza, se obtienen valores de conductividad eléctrica superiores, 77,7 y 70,5 (% IACS), después del prensado uniaxial y de la laminación en caliente, respectivamente, los cuales se explican por la ausencia de reforzante y la menor contaminación por los medios de molienda al ser más blando el material<sup>[17]</sup>. La disminución de la conductividad eléctrica de los compactos, tras el laminado en caliente, podría atribuirse, a pesar de observarse una menor porosidad, a la presencia de una fuerte textura.

#### 4. CONCLUSIONES

El método de compactación propuesto densifica en buena forma, con resultados mecánicos, al menos, comparables a los de HIP. La etapa de la laminación en caliente produce una disminución de la dureza y la resistencia a la tracción, como consecuencia de la recristalización dinámica que en ella se induce. En consecuencia, el laminado posterior puede evitarse para compactos homogéneos en dureza, después del prensado a 650 °C durante 2 h, a 90 MPa. En cambio, si no se logran durezas homogéneas en esa primera etapa, como consecuencia, por ejemplo, de una inadecuada lubricación en las paredes de la matriz, la etapa del laminado a 850 °C se hace necesaria por cuanto, en ella, se homogenizan la densidad y la dureza. Adicionalmente, todas las aleaciones muestran una baja ductilidad, atribuible, en principio, a una estructura heterogénea con dos fases y a la existencia de

precipitados frágiles formados a partir de elementos provenientes de los medios de molienda, que precipitarían durante el sinterizado en caliente. En cuanto a la conductividad eléctrica, el efecto sinérgico del reforzante y de los contaminantes provenientes de los medios de molienda, serían la causa de los bajos valores obtenidos.

### Agradecimiento

Los autores agradecen a la Comisión Nacional de Investigación en Ciencia y Tecnología de Chile (CONICYT), a través del Proyecto Fondecyt N° 1000476 y a la Fundación Andes por proporcionar el aporte financiero para la realización del trabajo. Asimismo al CENIM por la realización de compactaciones mediante HIP.

### REFERENCIAS

- [1] C. SAUER *et al.*, *Int. J. Powder Metall.* (1997) 45-53.
- [2] K. ANDERSON *et al.*, *Metall. Mater. Trans.* (1995) 2.197.
- [3] D. ELLIS, G. MICHAL y N. ORTH, *Scr. Metall. Mater.* (1990) 885-890.
- [4] A. YEOH, C. PERSAD y Z. ELIEZER, *Scr. Mater.* (1997) 271-277.
- [5] S. DONG *et al.*, *Metall. Mater. Trans.* (2002) 1.275-1.280.
- [6] K. ANDERSON y J. GROZA, *Metall. Mater. Trans.* (2001) 1.211-1.244.
- [7] J. GROZA y J.C. GIBELING, *Mater. Sci. Eng.* (1993) 115-127.
- [8] J. HIRSCHORM, *Introduction to Powder Metallurgy*, American Powder Institute, 1969, p. 102.
- [9] R. GERMAN, *Powder Metallurgy Science*, Pennsylvania State University, 1997, p. 65.
- [10] V. VERGARA, M. LÓPEZ, R. BENAVENTE y C. CAMURRI, *PM 98 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition*, Granada, España, 1998, pp. 341-348.
- [11] M. LÓPEZ, V. VERGARA, R. BENAVENTE y B. CARTES, *Proc. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 1999, p. 141.
- [12] V. VERGARA, M. LÓPEZ, C. CAMURRI y B. CARTES, *Proc. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 1999, p. 151.
- [13] V. VERGARA, M. LÓPEZ, C. CAMURRI, B. CARTES y J. JIMÉNEZ, *Copper'99*, Phoenix, EE. UU., 1999, pp. 303-310.
- [14] M. LÓPEZ, V. VERGARA, C. CAMURRI y J. JIMÉNEZ, *Proc. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2000, p. 143.
- [15] M. LÓPEZ, V. VERGARA, C. CAMURRI y J. JIMÉNEZ, *Proc. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 2001, p. 157.
- [16] J. INOSTROZA, Tesis de Grado, Departamento de Metalurgia, Universidad de Concepción, 2001, pp. 36-57.
- [17] CH. JARA, Tesis de Grado, Departamento de Metalurgia, Universidad de Concepción, 2001, pp. 49-72.
- [18] C. CAMURRI, M. LÓPEZ, V. VERGARA, J. INOSTROZA y J. JIMÉNEZ, *PM 2001 European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy*, Niza, Francia, 2001, vol. 2, pp. 143-148.

**Fe de erratas:** En las líneas 23 y 24 la columna izquierda de la página 39 del vol. (39) 1, correspondiente a Enero-Febrero 2003, donde **dice:** "...se explica por la mayor temperatura..."; **debe decir:** "...se explica por la menor temperatura..."