



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

**Estudio del efecto de la fase MAX Ti_2AlN en las características estructurales y
funcionales del Cobre**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

CHRISTOPHER GONZALO SALVO MEDALLA
CONCEPCIÓN-CHILE
2019

Profesor Guía: Dr. Mangalaraja Ramalinga Viswanathan
Departamento de Ingeniería de Materiales
Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

© 2019, CHRISTOPHER GONZALO SALVO MEDALLA. Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.



TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	vii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xiii
CAPITULO 1	1
MOTIVACIÓN E INTRODUCCIÓN	1
1.1 Hipótesis.....	5
1.2 Objetivos	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos.....	5
CAPITULO 2	6
MARCO TEÓRICO	6
2.1 Metalurgia de polvos.....	6
2.2 Aleado mecánico y molienda	7
2.3 Prensado en caliente (Hot pressing, HP).....	11
2.4 Sinterización asistida por plasma (Spark plasma sintering, SPS).....	12
2.5 Fases MAX.....	13
CAPITULO 3	15
ESTUDIOS PRELIMINARES	15
3.1 Molienda mecánica (MM) para la obtención de la fase MAX Ti_2AlN	15
CAPITULO 4	26

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN MECÁNICA EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FASE MAX Ti_2AlN (BULK) OBTENIDA POR PENSADO EN CALIENTE REACTIVO	26
4.1 Metodología.....	27
4.2 Resultados y discusión	30
4.2.1 Caracterización de la morfología y microestructura de los polvos.....	30
CAPITULO 5	49
SÍNTESIS REACTIVA DE LA FASE MAX Ti_2AlN (BULK) POR SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR PLASMA (SPS).....	49
5.1 Metodología.....	50
5.2 Resultados y discusión	52
CAPITULO 6.	65
EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELÉCTRICAS DE COMPUESTOS Cu-MAX (Ti_2AlN) OBTENIDOS POR PENSADO EN CALIENTE	65
6.1 Marco teórico y estado del arte	65
6.2 Metodología.....	67
6.3 Resultados y discusión	71
CAPITULO 7.	91
CONCLUSIONES.....	91
CAPITULO 8.	94

ANEXOS 94

CAPITULO 9. 96

RESULTADOS DE PRODUCCION 96

CAPITULO 10. 101

REFERENCIAS 101



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Principales propiedades de compuestos Cu-MAX procesados por PM. . 3	
Tabla 3.1. Resumen de parámetros operacionales utilizados en diversas molienda mecánicas.	16
Tabla 4.1. Resultados de los análisis cuantitativos de fases obtenidos mediante el refinamiento Rietveld y los parámetros de refinamiento de calidad de las mezclas de polvos NMAP y MAP. GoF: bondad del ajuste; D: tamaño de cristalita.	33
Tabla 6.1. Nomenclatura de las muestras consolidadas.....	68
Tabla 6.2. Posiciones 2θ observada del pico de Cu (111) y parámetros microestructurales de las muestras de compuestos de Cu-MAX obtenidos por el análisis de Rietveld.....	75
Tabla 6.3. Porcentajes atómicos de las diferentes zonas de la Figura 6.5 determinadas por análisis EDS. Las zonas A, B y C corresponden a Cu-5MAX500, las zonas D, E, F y G corresponden a Cu-5MAX600 y las zonas H, I, J y K corresponden a Cu-5MAX700.....	81
Tabla 6.4. Valores de microdureza Vickers, flexural strength, densidad relativa, IACs (%) y valores de resistividad eléctrica de los compuestos Cu-MAX consolidados a diferentes temperaturas.....	88

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 2.1. Mecanismo de colisión entre bola-polvo-bola [26].....	8
Figura 3.1. Imágenes SEM de los polvos puros utilizados para las moliendas mecánicas (MM), a) Ti-AA, b) Ti-NT y c) AlN.....	17
Figura 3.2. DRX de polvos puros de Ti, AlN y molidos 10h utilizando las condiciones de MM1.....	18
Figura 3.3. Refinamientos Rietveld de los difractogramas de las muestras MM1, MM2 y MM3 (30h).....	19
Figura 3.4. DRX de polvos iniciales y moliendas MM4a y MM4b.	21
Figura 3.5. Refinamiento Rietveld de difractogramas polvos molidos en MM4a y MM4b.....	22
Figura 3.6. DRX de polvos resultantes de moliendas MM6.....	23
Figura 3.7. DRX de mezclas de polvos Ti+AlN denotadas como MM0 (sin molienda) y MM7 (10 horas de molienda).....	24
Figura 3.8. Refinamientos Rietveld de la mezcla de polvos Ti+AlN a) homogeneizados y b) molidos 10 h en ágata según MM7.....	25
Figura 4.1. Imágenes SEM de polvos para a) Ti, b) AlN c) NMAP y d) MAP, respectivamente.....	31
Figura 4.2. Patrones de DRX correspondientes a las mezclas NMAP y MAP.....	32
Figura 4.3. Patrones de DRX de las muestras bulk de la fase MAX Ti ₂ AlN: a) NMAP-HP30, b) NMAP-HP15, c) MAP-HP30 y d) MAP-HP15, respectivamente.	34
Figura 4.4. Imágenes SEM de las muestras pulidas y sin atacar con sus mapas elementales de la misma área para Ti (rojo), Al (verde claro), N (azul claro), Si (naranja) y O (amarillo) para a) NMAP-HP15 y b) MAP-HP15.....	43
Figura 4.5. Imágenes SEM de las superficies de fractura para a) NMAP-HP15, b) NMAP-HP30, c) MAP-HP15 y d) MAP-HP30.....	48

Figura 5.1. DRX de las muestras bulk de fase MAX Ti_2AlN a) MAX-1200 y b) MAX-1300.	53
Figura 5.2. Imágenes SEM de la muestra MAX-1200 pulida y sin atacar en diferentes zonas. El análisis EDS realizado reveló que las zonas A, B y C corresponden a Al_2O_3 , Ti_3Al y TiN , respectivamente.....	56
Figura 5.3. Resultados de refinamientos Rietveld de DRX de muestras consolidadas utilizando polvos activados mecánicamente (MAX-1200MAP y MAX-1300MAP) y/o Nitrógeno como atmósfera de sinterización en SPS (MAX-1200N2 y MAX-1300N2).....	59
Figura 5.4. Imágenes SEM de las muestras pulidas y sin atacar con los mapas elementales de la misma área para Ti (rojo), Al (verde claro), N (azul claro) y O (amarillo) para la a) zona fronteriza externa de MAX-1200, b) Zona media MAX-1200 y c) Zona media MAX-1300.	61
Figura 5.5. Imágenes SEM de las superficies de fractura para (a, b) MAX-1200 y (b, d) MAX-1300.	63
Figura 6.1. Imágenes SEM de a) polvos de Cu y b) polvos de Ti_2AlN utilizados para los compuestos de Cu-MAX. Los patrones DRX que se muestran en c) y d) corresponden a los polvos de fase Cu y Ti_2AlN MAX, respectivamente.	72
Figura 6.2. Patrones de DRX de los compuestos Cu-MAX consolidados obtenidos a diferentes temperaturas de sinterización a) $500^{\circ}C$, b) $600^{\circ}C$ y c) $700^{\circ}C$	74
Figura 6.3. Imágenes SEM de compuestos Cu-MAX consolidados a diferentes temperaturas (500 , 600 y $700^{\circ}C$) y cantidades de Ti_2AlN (0, 2.5 y 5% en peso). .	76
Figura 6.4. Imágenes SEM de a) Cu-0MAX500, b) Cu-0MAX600, c) Cu-5MAX600 and d) Cu-5MAX700.	77
Figura 6.5. Imágenes SEM de las muestras pulidas y sin atacar con los mapas elementales de la misma área para Cu (verde claro), Ti (rojo), Al (azul) y N (azul	

claro) para las partículas MAX rodeadas por Cu (matriz) para a) Cu-5MAX500, b) Cu-5MAX600 y c) Cu-5MAX700. 80

Figura 6.6. a) Imagen SEM de una preparación de muestra de Cu-5MAX500 por FIB y b) Imagen STEM obtenida en la zona de la lámina preparada y mostrada en la Figura 6.6a..... 83

Figura 6.7. a) Imagen STEM de la zona #D de la Figura 5 (b). b) Imagen HR-TEM de la zona observada en la Figura 6a. c) Gran aumento de la imagen STEM de la Figura 6a. d) Mapa elemental coloreado de imágenes STEM de la c). 85

Figura 6.8. Análisis de escaneo de líneas EDS que corresponden a las zonas I, II y III se muestran en la Figura 6.7c. 86

Figura 6.9. a) Curvas de flexión de esfuerzo-flexión y variación de b) dureza y c) resistividad eléctrica de los compuestos Cu-MAX. 89



RESUMEN

Los compuestos matriz Cobre (CMCs) con altas propiedades mecánicas y eléctricas son candidatos para ser usados en aplicaciones eléctricas avanzadas como electrodos para soldadura por punto, interruptores eléctricos de alto rendimiento, respaldos de objetivos giratorios de neutrones, brushes, entre otras. La ruta pulvimetalúrgica (PM) es un método eficiente para ajustar las propiedades de los materiales mediante la adición de partículas de segunda fase, y las fases MAX han demostrado reforzar eficientemente el Cu sin reducir drásticamente la conductividad eléctrica del compuesto, debido a su fuerte unión con la matriz metálica. Sin embargo, aún no se han reportado investigaciones sistemáticas sobre el efecto de la fase MAX Ti_2AlN sobre las características estructurales y funcionales de los compuestos basados en Cu. Entre las interesantes propiedades de las fases MAX destacan: su bajo peso específico y coeficiente de expansión térmica, su alta resistencia mecánica y valores de módulo elástico, conductividad térmica y eléctrica, siendo además resistentes a la oxidación y al choque térmico. La presente tesis doctoral aborda entonces la síntesis y obtención de polvos de fase MAX Ti_2AlN y su efecto sobre las características estructurales y funcionales del Cu en 3 capítulos principales.

Inicialmente, se reporta lo investigado sobre el efecto del proceso de activación mecánica sobre la microestructura y las propiedades mecánicas del bulk de fase MAX Ti_2AlN . La mezcla de polvos de Ti y AlN se preparó en una relación molar de 2:1, y una parte de este polvo se sometió a un proceso de molienda de alta energía en atmósfera de argón durante 10 horas usando ágata como medio de molienda. La densificación y la formación de la fase ternaria Ti_2AlN través de la reacción en estado sólido de los polvos molidos y no molidos se llevaron a cabo mediante prensado en caliente bajo 15 o 30 MPa a 1200°C durante 2 horas. La microestructura de las mezclas de polvo precursor y las muestras consolidadas se

caracterizó mediante el uso de difracción de rayos X (DRX) y un microscopio electrónico de barrido equipado con espectroscopía de rayos X dispersiva de energía (SEM/EDS). Los patrones de DRX se ajustaron utilizando el refinamiento de Rietveld para la cuantificación de fase y para determinar sus parámetros estructurales más importantes. La microestructura y las propiedades mecánicas de las muestras consolidadas se correlacionaron con la carga utilizada para el proceso de prensado en caliente. El aumento sustancial de la dureza, la mayor densificación y los tamaños de grano más bajos observados en las muestras preparadas a partir de los polvos activados se atribuyeron a la formación de segundas fases como Ti_5Si_3 y Al_2O_3 .

Luego, se reporta la síntesis de la fase MAX Ti_2AlN mediante sinterización asistida por plasma (SPS, por sus siglas en inglés), obteniendo una pureza del 99%. Se utilizaron polvos de Ti y AlN como materiales de partida en una relación molar de 2:1, respectivamente, la cual se sometió a SPS bajo 30 MPa a 1200 y 1300 ° C durante 10 minutos en atmósfera de vacío.

Finalmente, se describe la síntesis de compuestos de matriz de cobre reforzado con fase MAX Ti_2AlN MAX (Cu-MAX) mediante prensado en caliente. La microestructura de los compuestos y una reacción evidente entre el refuerzo y la matriz se reporta utilizando SEM, microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX). Se distinguen varias etapas hasta alcanzar una disolución completa de la fase MAX Ti_2AlN en el Cu que, además de incrementarse a temperaturas más altas, depende del tamaño de partícula de refuerzo. Se observó que la difusión total de los átomos de Al de las partículas más pequeñas de Ti_2AlN a la matriz de cobre generó una microestructura compuesta de Cu, solución sólida de Cu (Al, Ti) y partículas de Ti-Cu-N con una microestructura nanolaminar. Los resultados de las propiedades mecánicas, físicas y eléctricas indican que los valores de densidad, dureza y resistencia a la flexión del cobre están influenciados significativamente con bajas cantidades de refuerzo. La resistencia mecánica a la

flexión mostró un incremento sustancial de 355 a 855 MPa mientras se mantuvo la ductilidad al agregar 5 % en peso de Ti_2AlN al Cu, mientras que la conductividad eléctrica se redujo.



ABSTRACT

Copper matrix compounds (CMCs) with high mechanical and electrical properties are candidates for use in advanced electrical applications such as spot welding electrodes, high-performance electrical switches, neutron rotating target backups, brushes, among others. The powder metallurgical route (PM) is an efficient method to adjust the properties of materials by adding second phase particles, and the MAX phases have been shown to efficiently strengthen the Cu without drastically reducing the electrical conductivity of the compound, due to its strong bond with the metal matrix. However, systematic research on the effect of the Ti_2AlN MAX phase on the structural and functional characteristics of Cu-based compounds has not yet been reported. Among the interesting properties of the MAX phases are: its low specific weight and coefficient of thermal expansion, its high mechanical resistance and elastic modulus values, thermal and electrical conductivity, being also resistant to oxidation and thermal shock. The present doctoral thesis then addresses the synthesis and obtaining of Ti_2AlN MAX phase powders and their effect on the structural and functional characteristics of Cu in 3 main chapters.

Initially, the investigation of the effect of the mechanical activation process on the microstructure and the mechanical properties of the bulk Ti_2AlN MAX phase is reported. The mixture of Ti and AlN powders was prepared in a 2:1 molar ratio, and a part of this powder was subjected to a high-energy milling process under an argon atmosphere for 10 hours using agate as the grinding medium. Densification and formation of the Ti_2AlN ternary phase through the solid state reaction of the ground and non-ground powders were carried out by hot pressing under 15 or 30 MPa at 1200°C for 2 hours. The microstructure of the precursor powder mixtures and the consolidated samples was characterized by the use of X-ray diffraction (XRD) and a scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS). The XRD patterns were adjusted using Rietveld refinement for phase

quantification and to determine its most important structural parameters. The microstructure and mechanical properties of the consolidated samples were correlated with the load used for the hot pressing process. The substantial increase in hardness, higher densification and lower grain sizes observed in samples prepared from activated powders were attributed to the formation of second phases such as Ti_5Si_3 and Al_2O_3 .

Then, the synthesis of the MAX Ti_2AlN phase is reported by plasma-assisted sintering (SPS), obtaining a purity of 99%. Ti and AlN powders were used as starting materials in a molar ratio of 2:1, respectively, which was subjected to SPS under 30 MPa at 1200 and 1300 ° C for 10 minutes in a vacuum atmosphere.

Finally, the synthesis of copper matrix compounds reinforced with Ti_2AlN MAX phase (Cu-MAX) by hot pressing is described. The microstructure of the compounds and an obvious reaction between the matrix reinforcement is reported using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Several stages are noted until the complete dissolution of the MAX Ti_2AlN phase in the Cu which, in addition to increasing at higher temperatures, depends on the size of the reinforcing particle. It was observed that the total diffusion of Al atoms of the smallest Ti_2AlN particles to the copper matrix generated a microstructure composed of solid solution of Cu, Cu (Al, Ti) and Ti-Cu-N particles with a nanolamellar microstructure. The results of the mechanical, physical and electrical properties indicate that the values of density, hardness and flexural strength of copper are significantly influenced with low amounts of reinforcement. Mechanical resistance showed a substantial increase from 355 to 855 MPa while maintaining ductility by adding 5% by weight of Ti_2AlN to Cu, while electrical conductivity was reduced.

CAPITULO 1

MOTIVACIÓN E INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de los países en vías de desarrollo debería ser alcanzar un nivel educativo, tecnológico y productivo que permita tanto la explotación de sus materias primas como su manufacturación, como así también ampliar las aplicaciones de estas materias primas, potenciando y fortaleciendo su uso a nivel mundial. En este sentido, Chile, es el mayor productor de Cobre (Cu) de mina, exportando 5.552 miles de toneladas métricas de cobre fino en el año 2016 [1], lo que equivale a un 26,8% de participación a nivel mundial. La exportación de Cu refinado y mineral de Cu representaron el 42% del total de exportaciones de nuestro país en el año 2016, cuyo valor alcanzó 25 billones de dólares [2].

El Cu ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones eléctricas/electrónicas, debido a su excelente relación conductividad eléctrica/costo y buena resistencia a la corrosión [3], sin embargo, sus propiedades mecánicas como esfuerzo de fluencia y límite elástico son bajos. Estas propiedades han sido mejoradas constantemente mediante la fabricación de compuestos matriz cobre (CMCs), potenciando el uso de estas aleaciones en la industria aeroespacial, eléctrica y electrónica [4, 5]. Las aleaciones y compuestos de Cu con altas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas son candidatas para aplicaciones eléctricas avanzadas como electrodos para soldadura por punto, interruptores eléctricos de alto rendimiento, respaldos de objetivos giratorios de neutrones, brushes, entre otras [6-8].

Si bien los mecanismos de reforzamiento de metales como la formación de solución sólida, endurecimiento por deformación en frío y refinamiento de grano son efectivos, estos reducen drásticamente la conductividad eléctrica [9, 10]. En relación a esto, la pulvimetalurgia (PM) se considera un método eficiente para ajustar las propiedades de los materiales mediante la dispersión de partículas de segunda fase estables, y las fases MAX han demostrado ser eficientes en el refuerzo del Cu, sin reducir drásticamente su conductividad eléctrica debido a su fuerte unión con la matriz metálica [7, 11-15].

Estos cerámicos laminados (fases MAX) han llamado la atención los últimos años debido a sus excelentes propiedades, entre las que destacan su bajo peso específico, alta resistencia mecánica y módulo elástico, bajo coeficiente de expansión térmica, alta conductividad térmica y eléctrica, resistencia a la oxidación y choque térmico [13, 16, 17].

Diversos reportes han mostrado que las características funcionales y estructurales del Cu mejoran considerablemente al utilizar partículas de algunas fases MAX como reforzamiento. Un resumen de los valores de límite elástico (MPa), dureza (GPa) y conductividad eléctrica (%IACS) de algunos compuestos Cu-MAX reportados se presenta en la Tabla 1.1. Entre estos compuestos destaca el Cu-Ti₂AlN, que fue obtenido por SPS, debido al buen compromiso entre sus propiedades mecánicas y conductividad eléctrica, sin embargo, aún no se han reportado investigaciones comprensivas del efecto de la fase MAX Ti₂AlN en las características microestructurales, estructurales y funcionales del Cu, ni tampoco mediante prensado en caliente (HP).

Tabla 1.1. Principales propiedades de compuestos Cu-MAX procesados por PM.

Cu-MAX	% fase MAX	Límite elástico (MPa)	Dureza (GPa)	Cond. eléctrica (% IACS)	Ref.
Cu puro (PM)	-	130 - 70	0.25-0.75	84.7	[11]- [15]
Cu-Cr ₂ AlC	10 - 40% vol. *20% vol.	- -	0.83 – 0.86 0.92	47 - 21% 42%	[13]
Cu-Ti ₃ SiC ₂	5 - 40% peso	200	0.98 – 3.4	58 - 6%	[7]
Cu-Ti ₃ AlC ₂	5 - 30% vol.	265-275	0.34-0.57	57 - 14%	[11]
Cu-Ti ₂ AlN	3 - 7% peso	310-380	0.9-1.3	84 - 62%	[12]
Cu-Ti ₂ SnC	5% vol.	200-340	1.1-1.4	-	[15]

Se han reportado varias rutas de procesamiento basadas en la pulvimetalurgia para sintetizar la fase MAX Ti_2AlN (bulk), sin embargo, aún se requiere optimizar los parámetros para obtener materiales con mejores propiedades funcionales. La síntesis de un material bulk de Ti_2AlN es difícil debido a su zona de estabilidad reducida en el sistema ternario Ti-Al-N [18, 19], por lo tanto, este material ha sido menos investigado, a pesar de exhibir mejores propiedades que otras fases MAX debido a su enlace químico más fuerte [20], que vislumbra tener un mejor equilibrio con el cobre a temperaturas elevadas que otras fases MAX [21].

Así también, se ha considerado que el uso de polvos activados mecánicamente reduciría la temperatura para sintetizar la fase MAX Ti_2AlN , esto debido al incremento de la reactividad de los polvos molidos [22]. Esta mayor reactividad de los polvos activados mecánicamente (MAP) se atribuye a la segregación reducida de los componentes, menor tamaño y superficie rugosa [23], lo que puede conducir a la obtención de materiales bulk con una alta densificación [24].

1.1 Hipótesis

En base a la revisión de la literatura desarrollada y a los resultados preliminares se plantearon dos hipótesis:

- a. El uso de una mezcla de polvos (Ti y AlN) activados mecánicamente aumentara la pureza y las propiedades mecánicas de la fase MAX Ti_2AlN obtenida por HP y SPS reactivo debido a la mayor reactividad de los polvos molidos
- b. Al aumentar al doble el porcentaje en peso de partículas de refuerzo de fase MAX Ti_2AlN en el Cu se mejorarán significativamente las propiedades mecánicas y eléctricas del compuesto

1.2 Objetivos

Objetivo general

Investigar el efecto de la fase MAX Ti_2AlN en las características estructurales y funcionales del cobre

Objetivos específicos

1. Estudiar la influencia de las condiciones de molienda de una mezcla de polvos (Ti y AlN) sobre la microestructura de los polvos molidos
2. Consolidar en caliente (HP y SPS) polvos molidos bajo condiciones seleccionadas y estudiar su efecto sobre la microestructura y propiedades mecánicas de la fase MAX Ti_2AlN
3. Estudiar el efecto de la fase MAX Ti_2AlN como refuerzo en las características estructurales y funcionales del Cu obtenido por HP

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Metalurgia de polvos

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia (PM) es un proceso de fabricación de piezas a partir de polvos, los cuales están compuestos por una gran cantidad de partículas. Estas son definidas como la unidad más pequeña de un polvo. Generalmente, el procesamiento con polvos involucra partículas más grandes que el humo (0.01-1 μm) pero más pequeñas que la arena (0.1-3 mm) [25]. Una unidad conveniente para las partículas es el micrómetro (μm) (que equivale a 10^{-6} m), ya que la mayoría de los polvos utilizados poseen un tamaño que se encuentra entre 25 a 200 μm . La caracterización de los polvos es importante en el control del proceso, ayudando a crear especificaciones y entendiendo como los atributos de los polvos afectan las cualidades técnicas finales. Los principales atributos son: tamaño y distribución de partícula, aglomeración de las partículas, área superficial, fricción entre las partículas, flujo y empaquetamiento, estructura interna, composición, homogeneidad y contaminación [25]. Anterior al proceso de sinterización, los polvos se deben compactar, siendo el resultado un compacto denominado “cuerpo en verde” (green body). La sinterización es un proceso térmico aplicado a los polvos el cual produce unión o soldadura parcial de las partículas, generando un material sólido (bulk), el cual posee una resistencia mecánica suficiente para ser utilizable.

2.2 Aleado mecánico y molienda

El aleado mecánico (AM) es una técnica de procesamiento en estado sólido que implica soldadura y fractura repetidamente de las partículas de polvo en un molino de bolas de alta energía [26-28]. Este proceso fue inventado en el laboratorio de investigación de INCO`s por el Dr. Merica alrededor en el año 1966. La intención inicial fue desarrollar un material reforzado mediante dispersión de óxidos, con endurecimiento por precipitación de una fase gamma prima en súper aleaciones base Ni, para aplicaciones en turbinas de gas y otras aleaciones resistentes al calor [29]. Por otro lado, la molienda mecánica (MM) es considerada una técnica que puede ser llevada a cabo con o sin la ocurrencia de una reacción química en estado sólido de los constituyentes [30]. La molienda mecánica es utilizada generalmente para la desintegración de agregados de partículas así como también para cambiar el estado inicial de los polvos.

El mecanismo de colisión bola-polvo-bola fue esquematizado por Suryanarayana [26] y se muestra en la Figura 2.1, en la cual se aprecian dos bolas las cuales poseen una flecha indicando la dirección de la fuerza aplicada a las partículas de polvo entre las bolas. Esta fuerza es de tal magnitud que produce una deformación plástica de las partículas, generando soldadura en frío y/o fractura de las partículas. Anteriormente se reportó la formación de una morfología de hojuela y un incremento en el tamaño de las partícula en la molienda de polvos Ti-30Nb-13Ta-2Mn (% en peso) para 1 hora de molienda debido a la predominancia de la soldadura en frío, sin embargo sobre 30 horas se observó una disminución del tamaño de partícula junto con

su esferoidización y superficie suavizada debido a la predominancia del proceso de fractura [31].

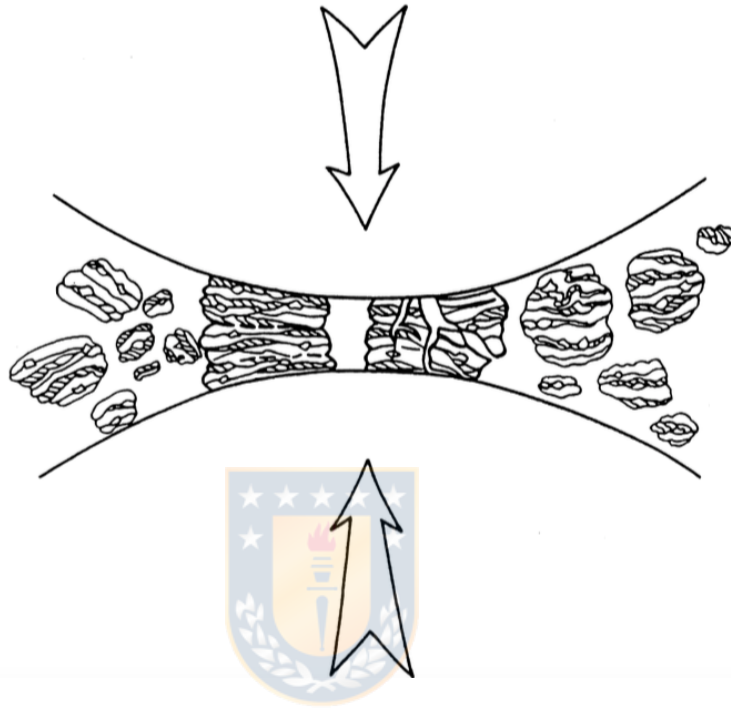


Figura 2.1. Mecanismo de colisión entre bola-polvo-bola [26].

Las principales características del proceso de aleado mecánico son la extensión de solución sólida, refinamiento de estructuras en el rango nanométrico, producción de una fina dispersión de segunda fase y la síntesis de nuevas fases cristalinas, cuasi-cristalinas y amorfas [32]. Los polvos aleados mecánicamente son moldeados y tratados térmicamente para producir piezas, o también son usados como recubrimientos, catalizadores, entre otras aplicaciones. El refinamiento de la estructura y homogeneidad de la aleación sintetizada se aproxima a una función logarítmica y dependen de

la energía mecánica añadida al proceso y el trabajo de endurecimiento de los materiales que se procesan [33].

Es posible alear materiales en polvo de distintas características, ya sea dúctil-dúctil, dúctil-frágil o frágil-frágil. Entre los parámetros más importantes de la molienda se encuentran los descritos por Suryanarayana [26], los cuales no son independientes, y deben ser evaluados en conjunto para realizar un proceso óptimo. Estos corresponden a:

- a. Tiempo de molienda: Es uno de los parámetros más importantes. Se debe minimizar el tiempo de molienda debido a la contaminación inducida por el medio de molienda, efecto que es típico a altos tiempos de molienda y además debido al costo económico asociado.
- b. Velocidad de molienda: Sobre una velocidad crítica la molienda no será efectiva debido a que las bolas no ejercerán la fuerza de impacto necesaria. También una alta velocidad aumenta riesgosamente la temperatura de operación, lo cual genera una contaminación excesiva o aceleración del proceso de transformación de los polvos, descomponiendo la solución sólida sobresaturada u otras fases metaestables formadas en el proceso.
- c. Temperatura: Es posible generar altas temperaturas debido a la velocidad de molienda y el tiempo, es por esto que se suele utilizar tiempos de descansos entre la operación del equipo.
- d. Tipo de molino: Existen diferentes tipos, los que difieren en capacidad, eficiencia de molienda, velocidad de operación y arreglos adicionales para enfriamiento, calentamiento, entre otros. Entre ellos destacan los molinos Spex, Planetario y Attritor.

- e. Contenedor de molienda: Es importante la elección del medio de molienda, debido a que este generalmente induce contaminación a los polvos aleados mecánicamente. Se encuentran disponibles de Acero inoxidable, YSZ, Zafiro, Ágata, SiC, WC, entre otros.
- f. Tipo, tamaño y distribución de las bolas: Se suele utilizar un material igual al del contenedor de molienda. Según la literatura, la utilización de una distribución de tamaños de bolas de molienda genera una mayor energía de colisión, debido a que la combinación de estas disminuiría la cantidad de polvos soldados en frío y en consiguiente la cantidad de polvos soldados a las bolas de molienda.
- g. Razón de carga bolas/polvo (BPR): Una razón de 10:1 es la más utilizada para pequeñas cantidades de polvo, pero al utilizar un molino más grande como Attritor, esta razón se incrementa hasta 50:1 o 100:1.
- h. Volumen de llenado: Se debe utilizar un volumen de llenado del recipiente que permita una molienda efectiva durante el proceso, ya que las bolas y el polvo deben tener espacio suficiente para moverse libremente en el contenedor. Se recomienda no usar un valor de llenado (bolas + polvos) sobre el 50% en volumen del jarro [26].
- i. Agente controlador del proceso (ACP): Existen numerosos tipos de agentes controladores del proceso (ACP) utilizados en el proceso de AM. El ácido esteárico y etilenglicol son los más utilizados debido a su efectividad. El porcentaje de ACP utilizado ronda el 1 a 5 % en peso de los polvos, dependiendo de las propiedades de los materiales a ser molidos. Por ejemplo, para materiales dúctiles, es necesaria una mayor

cantidad de ACP, debido a que en este tipo de materiales predomina la soldadura en frío de los polvos [34].

- j. **Atmósfera de molienda:** El posible efecto de este parámetro es la contaminación de los polvos, por lo que los polvos metálicos altamente afines con el oxígeno, deben ser procesados en una atmósfera de Argón. Si se requiere la formación de nitruros, es posible utilizar una atmósfera de gas Nitrógeno, así también, una atmósfera de gas Hidrógeno permitiría la formación de hidruros.

2.3 Prensado en caliente (Hot pressing, HP)

El prensado en caliente (HP), a menudo referido como sinterización a presión, es un proceso de fabricación importante para metales y cerámicos avanzados. Del prensado en caliente resultan mejores propiedades mecánicas, microestructurales y una alta densificación, en comparación con lo obtenido por prensado convencional y sinterizado. En el prensado en caliente, se aplican simultáneamente presión y temperatura a la muestra (en polvo o en forma de un compacto prensado proveniente de una compactación en frío) en el interior de un molde de metal, cerámica o grafito. La principal ventaja del prensado en caliente es que reduce el tiempo de sinterización, lo que implica un ahorro de energía.

Un equipo de prensado en caliente típicamente es capaz de alcanzar temperaturas de trabajo desde los 500 hasta 2000°C. Es posible aplicar presiones en un rango de 5 a 200 MPa para la consolidación completa de cualquier material no plástico y además de minerales. Los criterios para el diseño del sistemas de horno incluyen el tipo de ambiente en el que se procesa

la carga, incluyendo gases inertes tales como helio, argón y gases reductores como el hidrógeno, control de vacío tanto parcial como total y sistemas de control de temperatura. En general, el sistema de prensa caliente está compuesto por tres partes fundamentales: sistema de prensa hidráulica, sistema de vacío y/o gases y sistema de control de temperatura [35].

2.4 Sinterización asistida por plasma (Spark plasma sintering, SPS)

La sinterización asistida por plasma (SPS) es una técnica mundialmente utilizada en la consolidación y fabricación de una amplia gama de materiales avanzados mediante la ruta pulvimetalúrgica. El equipo funciona aplicando una corriente eléctrica de alta intensidad (1 a 10 kA) directamente sobre las partículas de polvo, reduciendo sustancialmente el tiempo requerido para su consolidación (5 a 15 minutos), obteniendo materiales con un alto grado de densificación (en torno al 99.9 %) y además limitando el excesivo crecimiento de grano que se produce al aplicar técnicas convencionales, tales como la secuencia compactación-sinterización o por prensado en caliente (HP). La corriente eléctrica se concentra en la superficie de las partículas, justo en los puntos donde es necesario activar los mecanismos de transporte de materia que permiten la densificación. El material es calentado directamente a través de los punzones de grafito en contacto con el polvo, el cual es sinterizado entonces por efecto Joule. La gran diferencia en relación a los equipos de compactación en caliente utilizadas comúnmente es la ausencia de elementos calentadores (resistencias).

2.5 Fases MAX

Las fases MAX son relativamente una nueva clase de carburos/nitruros ternarios con la fórmula general $M_{n+1}AX_n$, donde $n = 1, 2$ o 3 , M es un metal de transición temprana, A es un elemento del grupo IIIA y IVA, y X es C y/o N. Además, es posible formar soluciones sólidas en los sitios M- y A- [36]. Estos materiales combinan propiedades cerámicas, tales como: alto módulo elástico, baja expansión térmica, buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas y resistencias superiores a la oxidación y corrosión, con algunas propiedades típicas de los metales, en particular exhiben alta conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia al choque térmico, alta tenacidad a la fractura y buena maquinabilidad [37]. Estas propiedades combinadas los convierten en materiales aptos para muchas aplicaciones de ingeniería, tales como dispositivos termoeléctricos, elementos calefactores, componentes para ambientes corrosivos y/o de alta temperatura, protección contra el desgaste y revestimientos lubricantes [16, 38, 39].

Las fases MAX poseen una estructura cristalográfica hexagonal en capas con un grupo espacial $P63/mmc$, que consiste en capas de octaédrica M_6X alternadas con capas del elemento A puro [38]. La principal diferencia entre las estequiometrias M_2AX (211), M_3AX_2 (312) y M_4AX_3 (413) es que hay dos, tres y cuatro capas del elemento M que separan las capas del elemento A, respectivamente. Por otro lado, como las fases MAX contienen dos fórmulas por celda unitaria, las fases 211, 312 y 413 comprenden cuatro, seis y ocho capas M por celda unitaria y, por lo tanto, el parámetro 'c' debería corresponder $\sim 4, 6$ y 8 veces el parámetro 'a', respectivamente.

Las fases MAX basadas en los sistemas ternarios Ti-Al-N y Ti-Al-C son particularmente atractivas para su industrialización ya que son más livianas y resistentes a la oxidación que otras MAX [40]. El Ti_2AlC fue uno de los primeros compuestos MAX sintetizados y sus propiedades han sido muy investigadas. Como esta fase no se funde congruentemente, se ha sintetizado a partir de polvos elementales de Ti, Al y C o reactivos de partida adecuados mediante sinterización reactiva, entre las que se incluyen prensado en caliente (HP), prensado isostático en caliente (HIP, por sus siglas en inglés), sinterización asistida por plasma (SPS) [40], síntesis autopropagable a alta temperatura (SHS, por sus siglas en inglés) [41], deposición química y física de vapor [42] o aleado mecánico. Por otro lado, la fase MAX Ti_2AlN exhibe mejores propiedades que la Ti_2AlC debido a su fuerte unión química [41]. Sin embargo, esta MAX ha sido menos investigada ya que la síntesis de un material monofásico es muy difícil debido a su reducida zona de estabilidad en el sistema ternario Ti-Al-N [18, 19]. Se han reportado varias rutas de procesamiento basadas en la pulvimetalurgia para sintetizar la fase MAX Ti_2AlN (bulk), entre las que se encuentra HIP de polvos de Ti y AlN [43, 44], aleado mecánico y HP de polvos de Ti y Al [45], HP de polvos de Ti, Al y TiN [46, 47] o polvos de Ti y AlN [48, 49], síntesis por reacción de polvos de Ti y AlN [22, 50] y SPS de polvos de Ti, Al y TiN [51, 52] o polvos de Ti y AlN [53].

CAPITULO 3

ESTUDIOS PRELIMINARES

3.1 Molienda mecánica (MM) para la obtención de la fase MAX Ti_2AlN

Diversos estudios de molienda de alta energía se llevaron a cabo preliminarmente en vías de obtener polvos de refuerzo de fase MAX Ti_2AlN . Si bien los resultados no lograron el objetivo, se identificó un importante efecto de los parámetros de molienda sobre los polvos producidos. Los parámetros de algunas moliendas mecánicas (MM) estudiadas se presentan en la Tabla 3.1. Las nomenclaturas se mencionan en el siguiente texto.



Tabla 3.1. Resumen de parámetros operacionales utilizados en diversas molienda mecánicas.

	MM0	MM1	MM2	MM3	MM4		MM5		MM6	MM7
tipo				A - B	A	B	A	B	A	A
Ti	AA	AA	AA	NT	AA	AA	AA	AA	AA	AA
ACP	0 %	1% (a.e.)	2% (a.e.)	2% (a.e.)	3% (a.e.)	6% (a.e.)	150 mL etanol	150 mL etanol	6% (a.e.)	3% (a.e.)
BPR	-	10/1	10/1	10/1	10/1	10/1	10/1	10/1	10/1	10/1
rpm	150	300	200	180	200	200	300	300	200	200
t _{on} /t _{off}	-	30/15	30/15	10/10	20/10	20/10	30/15	30/15	20/10	20/10
medio de molienda	-	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	HS	HS	HS	ZrO ₂	Ágata	Ágata
tiempo	2h	10h	10h	10 y 30h	10h	10h	10h	10h	10, 30 y 50h	10h

Inicialmente se molieron durante 10 horas (MM1) polvos de Ti (99,9% pureza, <75 μm , Alfa Aesar, Ti-AA) y polvos de AlN (99,9%, <75 μm , Alfa Aesar, AlN) utilizando 1% de ácido esteárico (a.e.) como agente controlador del proceso (ACP), BPR=10:1, 300 rpm, t_{on}/t_{off}=30/15 y medio de molienda acero endurecido (HS, por sus siglas en inglés). Para una posterior molienda (MM3) se utilizaron polvos de Ti de otro fabricante (99,9% pureza, Noah Technologies, Ti-NT), para estudiar el efecto del tamaño de partícula. Las imágenes SEM de los polvos de partida se presentan en la Figura 3.1. La diferencia de tamaños entre los polvos de Ti (Ti-AA y Ti-NT) y AlN es notable y se aprecia al comparar las Figuras 3.1a y 3.1c.

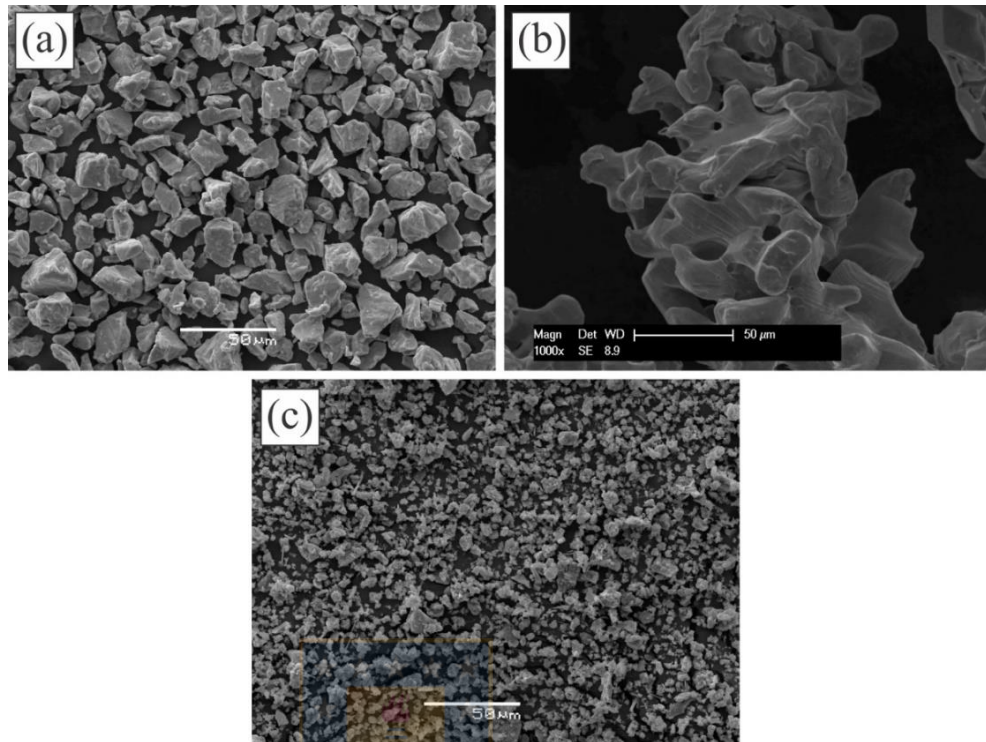


Figura 3.1. Imágenes SEM de los polvos puros utilizados para las moliendas mecánicas (MM), a) Ti-AA, b) Ti-NT y c) AlN.

Se observó una soldadura en frío excesiva de los polvos en los jarros en reiteradas ocasiones, sin embargo, se obtuvieron muestras las cuales fueron caracterizadas por DRX. Los difractogramas de los polvos puros (Ti-AA y AlN) y los polvos de la molienda MM1 se presentan en la Figura 3.2. En el caso de los polvos puros, los patrones fueron indexados y se analizan en detalle en el siguiente capítulo. Por otro lado, para la MM1, los reflejos correspondientes a los polvos puros no son apreciables, siendo reemplazados por un set de reflejos ensanchados y de intensidad reducida.

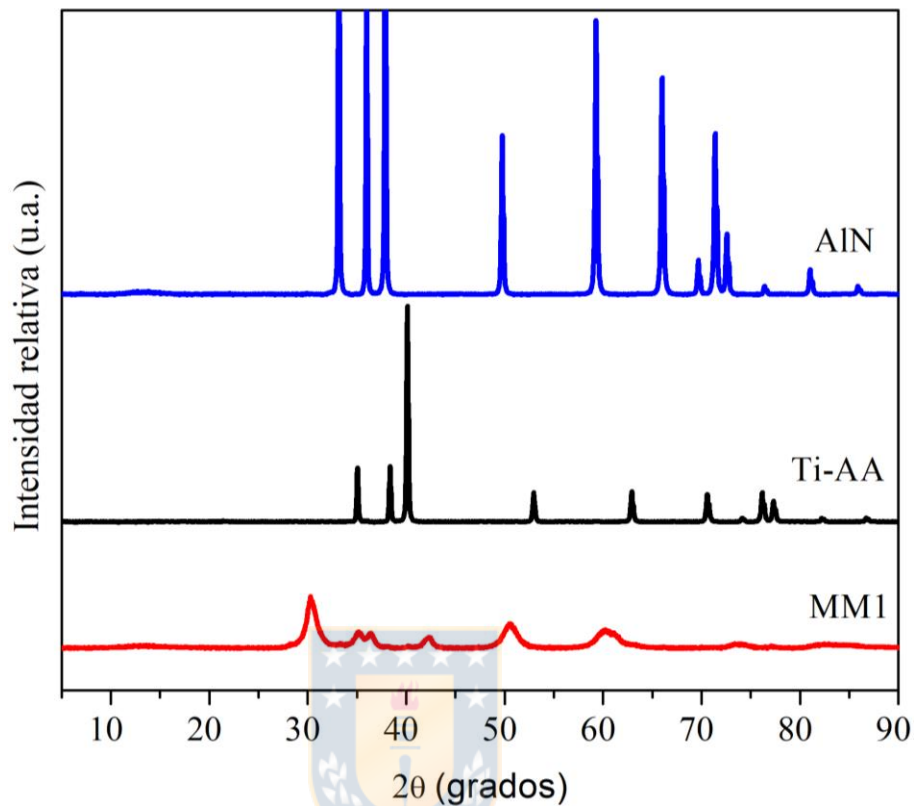


Figura 3.2. DRX de polvos puros de Ti, AlN y molidos 10h utilizando las condiciones de MM1.

El análisis mediante refinamiento Rietveld del difractograma de MM1 utilizando el software TOPAS se presenta en la Figura 3.3a y concluye que los reflejos anchos del difractograma de los polvos de MM1 corresponderían principalmente (~62% en peso) a una solución sólida $(\text{Ti,Zr})(\text{N,O})_2$. Los valores de bondad del ajuste (GOF) Rietveld de los difractogramas de MM1, MM2 y MM3 son aceptables y corresponden a 1.20, 1.18 y 1.87, respectivamente. Su formación se atribuye a la contaminación de los polvos con el medio de molienda utilizado (ZrO_2). De hecho, una alta contaminación se verifica mediante la presencia de otros óxidos mixtos de Zr, Al y reflejos

que corresponderían al material de los jarros y bolas. Se observan porcentajes bajos de los polvos puros iniciales (menos del 5% en peso) para MM1.

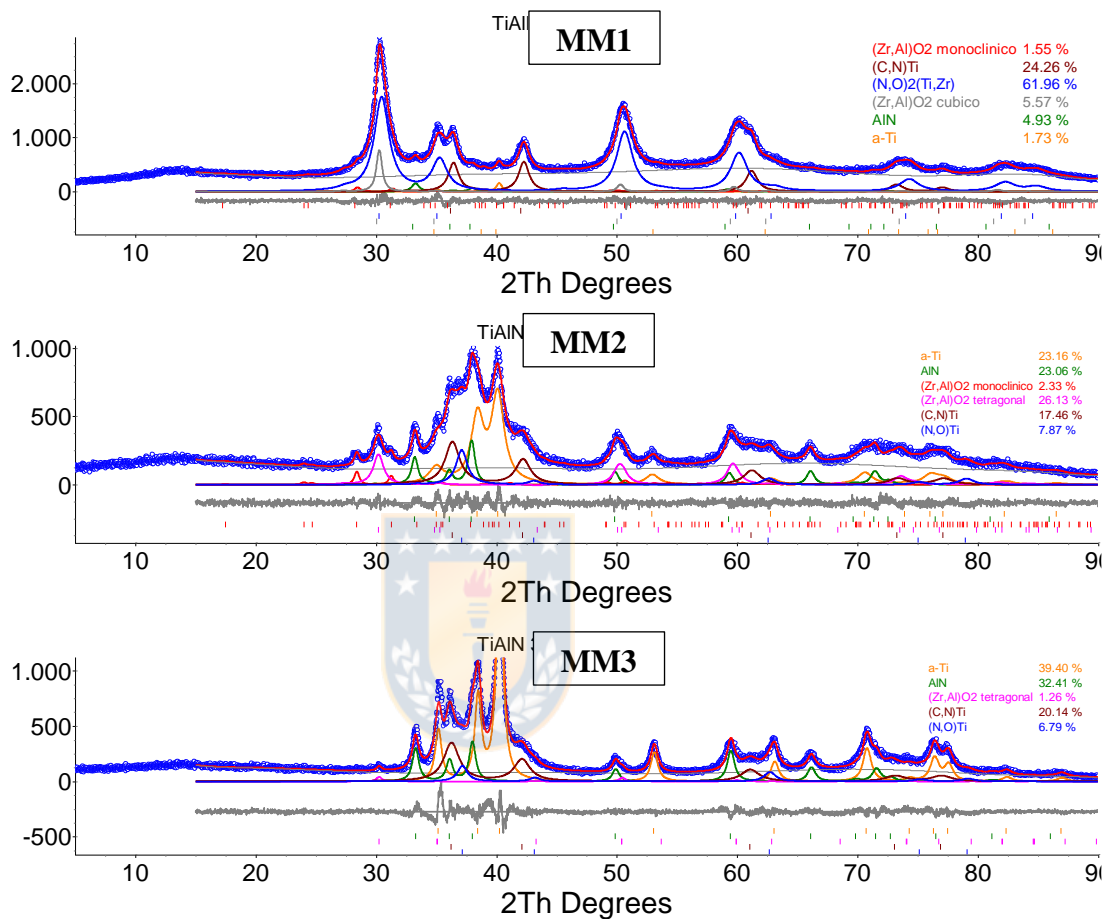


Figura 3.3. Refinamientos Rietveld de los difractogramas de las muestras MM1, MM2 y MM3 (30h).

A modo de disminuir la contaminación, el proceso se desarrolló bajo condiciones de menor energía, aumentando al doble el ACP y reduciendo la velocidad de molienda desde 300 a 200 rpm para MM2, y además cambiando el polvo de Ti inicial en MM3 (Ti-NT). La contaminación continuó presente en MM2 sin embargo se redujo su valor drásticamente (Figura 3.3b), además

evidenciando un alto porcentaje de las fases iniciales (Ti y AlN, ~50 % en peso). Al utilizar polvos de Ti de mayor tamaño (Ti-NT, Figura 3.1b) en la MM3 se reduce aún más la energía del proceso, lo cual se confirma mediante el mayor % de polvos iniciales sin reaccionar (~70% en peso), sin embargo, se continua observando contaminación del medio de molienda (Figura 3.3c). Esta excesiva contaminación se atribuye a una mala calidad de los jarros utilizados. En este sentido, se evaluó la molienda mecánica de la mezcla inicial de Ti+AlN utilizando como medio de molienda acero endurecido. Las moliendas MM4a y MM4b se llevaron a cabo moliendo polvos de Ti-AA y polvos de AlN utilizando BPR:10/1, 200 rpm, $t_{on}/t_{off}=20/10$ en jarros de acero endurecido y 3 o 6 % en peso de ácido esteárico como ACP (MM4a y MM4b, respectivamente).



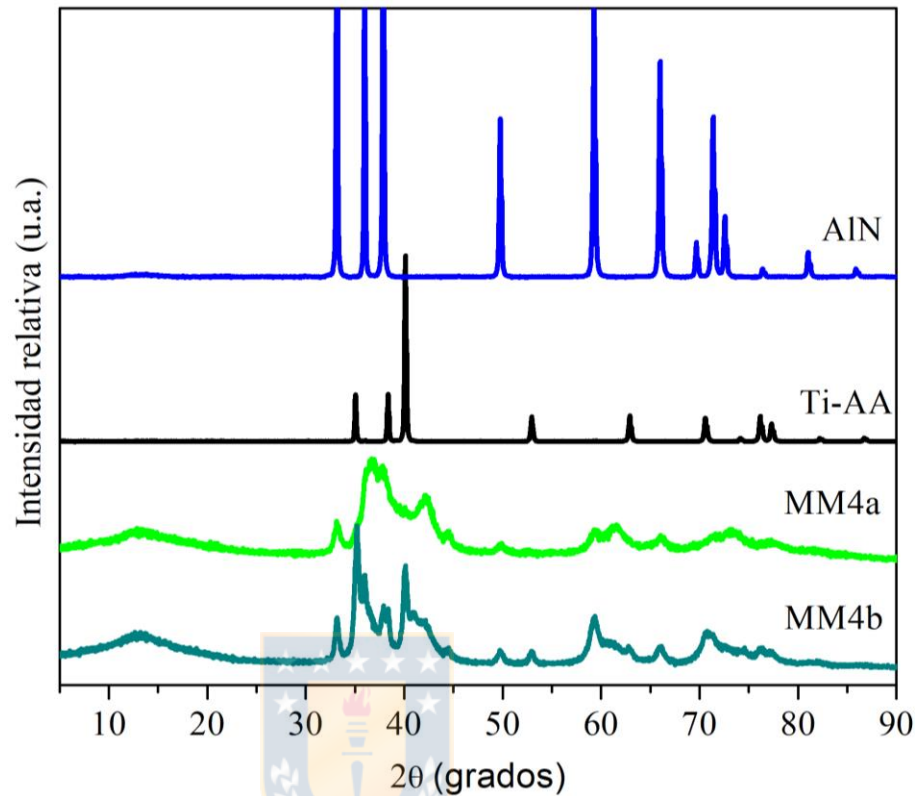


Figura 3.4. DRX de polvos iniciales y moliendas MM4a y MM4b.

Los análisis mediante refinamiento Rietveld de los DRX de las moliendas MM4 (Figura 3.5) evidencian la formación de TiN y la prevalencia de las fases iniciales Ti y AlN. Además, se identificó la presencia de TiC que puede formarse debido a la interacción del Ti con el ACP. Al aumentar la cantidad de ACP se redujo el tamaño de cristalita del Ti, concretamente desde un tamaño de 14.7 hasta 5.3 nanómetros para 3 y 6% de ACP, respectivamente. Los porcentajes de la fase AlN luego del proceso de aleado mecánico prácticamente son constantes en las 2 condiciones de ACP añadido, sin embargo, en los polvos con 3% de ACP se favoreció la estabilización de la fase TiN al doble (pasó de 9,5 a 18% para 6 y 3% de ACP, respectivamente).

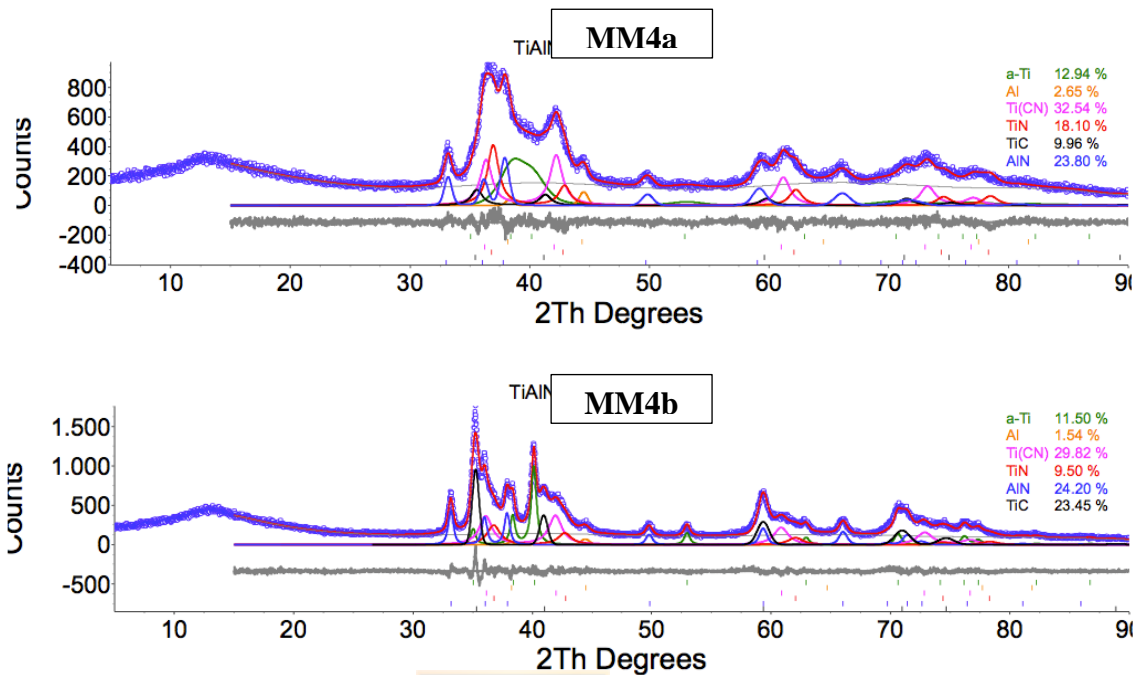


Figura 3.5. Refinamiento Rietveld de difractogramas polvos molidos en MM4a y MM4b.

Las moliendas MM5 corresponden a moliendas mecánicas en húmedo utilizando etanol como principal aditivo, las cuales resultaron en un excesivo desgaste del medio de molienda (observando lo mismo para ambos, HS (acero endurecido) y ZrO_2). Para un mejor entendimiento, los resultados de los refinamientos Rietveld de los difractogramas de las moliendas de la Tabla 3.1 se presentan en los Anexos.

El carácter abrasivo de la mezcla Ti+AlN al someterla a molienda mecánica se atribuye más a los polvos de AlN (cerámicos) que al Ti (metal). Además del acero endurecido (HS) y de la zirconia (ZrO_2), se estudió el efecto de utilizar ágata como medio de molienda y los difractogramas de mezclas de Ti+AlN (en proporciones estequiométricas para formar Ti_2AlN) que fueron sometidas a diferentes tiempos de molienda (10, 30 y 50 horas)

se presentan en la Figura 3.6. En general los difractogramas de los polvos molidos a los 3 tiempos de molienda solo exhiben los reflejos correspondientes a Ti y AlN, lo cual indica una poca o nula contaminación proveniente del medio de molienda.

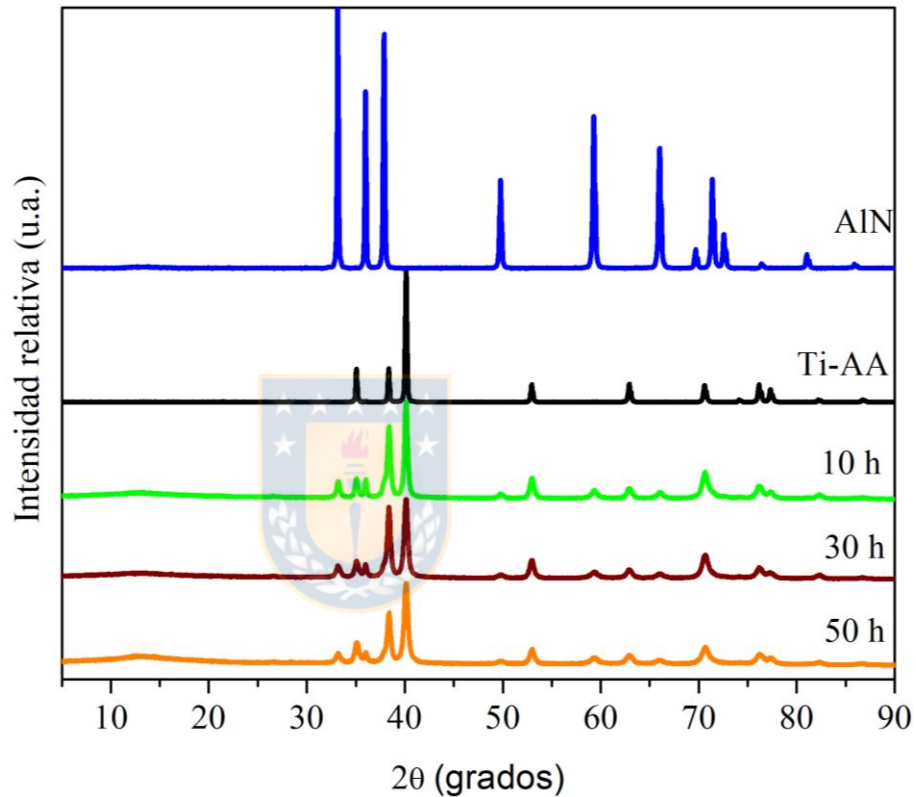


Figura 3.6. DRX de polvos resultantes de moliendas MM6.

A modo de optimizar el tiempo de molienda requerido para inducir un efecto notable en las mezclas de polvos de Ti+AlN, es que se redujo el % de ACP utilizado, el cual se incrementó inicialmente para evitar la excesiva soldadura en frío de los polvos al jarro y bolas. Los difractogramas de la mezcla de Ti+AlN homogeneizada por molienda de bolas (MM0) y posteriormente molida según MM7 se presentan en la Figura 3.7. Así

también, los refinamientos Rietveld de MM0 y MM7 se presentan en las Figuras 3.8a y 3.8b, respectivamente.

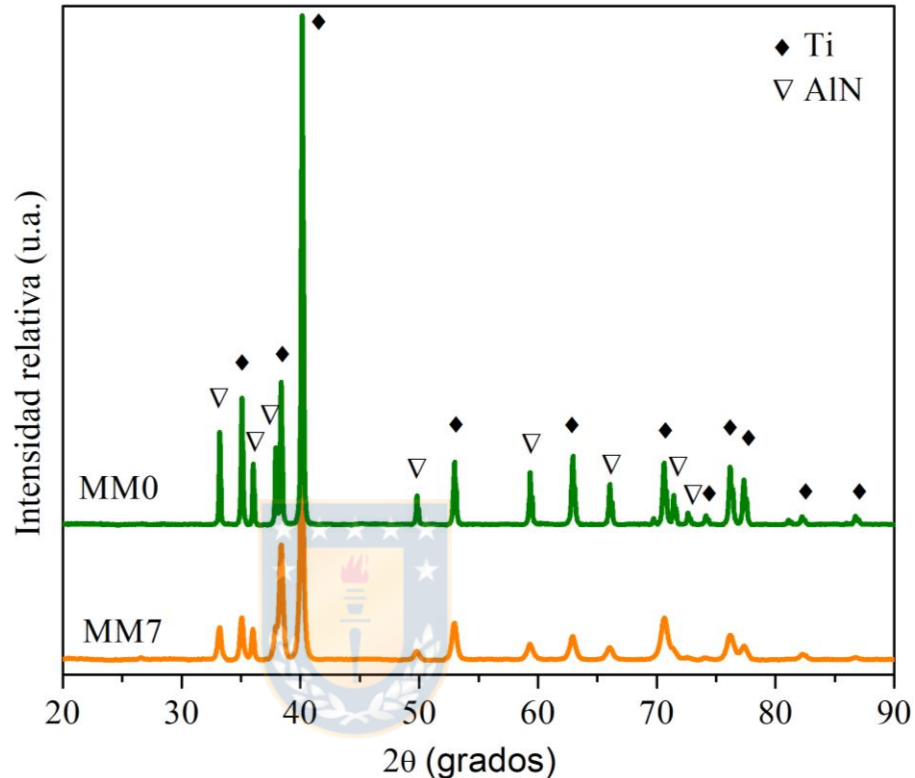


Figura 3.7. DRX de mezclas de polvos Ti+AlN denotadas como MM0 (sin molienda) y MM7 (10 horas de molienda).

Los porcentajes de ambas fases indexadas en los DRX de MM0 y MM7 se correlacionan con las cantidades iniciales añadidas, y la contaminación identificada para MM7 asciende a menos de un 1 % en peso (SiO_2), lo cual es bastante menor a los porcentajes de contaminación inducidos por otros medios de molienda. La reducción de las intensidades de los reflejos de difracción y su ensanchamiento vislumbran un efecto microestructural de la molienda mecánica, lo cual dio pie para el análisis llevado a cabo en el siguiente Capítulo (Capítulo 4. Estudio de la influencia

del proceso de activación mecánica en la microestructura y propiedades mecánicas de la fase MAX Ti_2AlN (bulk) obtenida por prensado en caliente reactivo). Además del estudio de diferentes parámetros de síntesis de la fase MAX mediante HP reactivo, se estudiaron algunos mediante SPS, lo cual se presenta en el Capítulo 5.

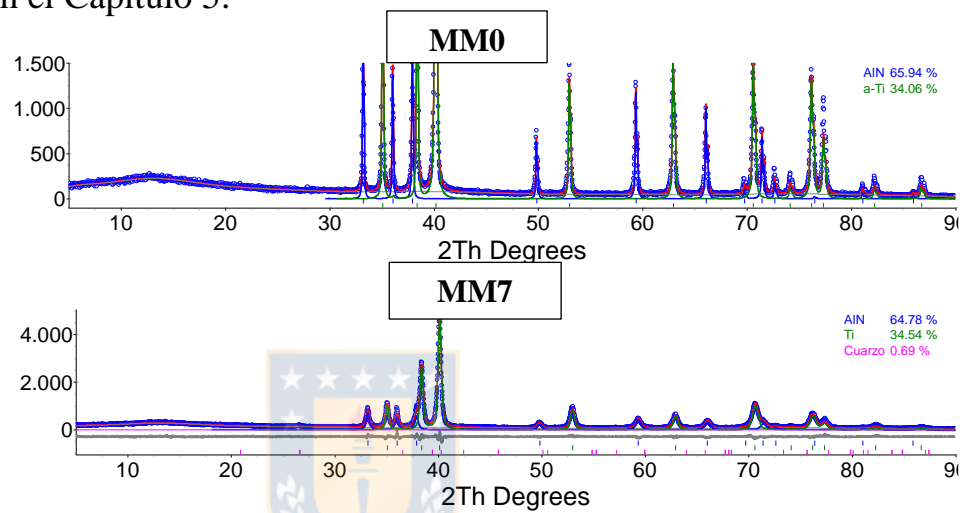


Figura 3.8. Refinamientos Rietveld de la mezcla de polvos Ti+AlN a) homogeneizados y b) molidos 10 h en ágata según MM7.

CAPITULO 4

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN MECÁNICA EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FASE MAX Ti_2AlN (BULK) OBTENIDA POR PRENSADO EN CALIENTE REACTIVO

Este capítulo se centra en estudiar el efecto del uso de un proceso de activación mecánica sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de materiales de fase MAX Ti_2AlN , obtenidos por prensado en caliente reactivo. Se ha considerado que el uso de polvos activados mecánicamente reduciría el tiempo y la temperatura para sintetizar la fase MAX Ti_2AlN , esto debido al incremento de la reactividad de los polvos molidos [22]. Esta mayor reactividad de los polvos activados mecánicamente (MAP) se atribuye debido a la segregación reducida de los componentes, menor tamaño y superficie rugosa [23], lo que puede conducir a la obtención de materiales bulk con una alta densificación [24]. Para este objetivo, se preparó una mezcla estequiométrica de polvos de Ti y AlN y una parte de estos polvos se activaron mecánicamente mediante un proceso de molienda de alta energía en atmósfera de argón. Tanto los polvos molidos como los no molidos se consolidaron por separado mediante prensado en caliente a 1200°C, induciendo la formación de la fase ternaria Ti_2AlN mediante una reacción en estado sólido. Uno de los principales inconvenientes durante la fabricación de las fases MAX es la presencia de fases binarias y ternarias, las cuales pasan

a ser impurezas en el material final, las cuales afectan negativamente en las propiedades del material.

4.1 Metodología

La mezcla de polvos de Ti y AlN de alta pureza (99.5%, suministrado por Alfa Aesar) con un tamaño de partícula inferior a $44\ \mu\text{m}$ (malla -325) se preparó en una relación molar Ti:AlN = 2:1, homogeneizando y mezclando en un molino de bolas a 150 rpm durante 1 hora. Esta mezcla de polvos se activó mecánicamente mediante un proceso de molienda mecánica (MM) durante 10 horas bajo atmósfera de argón (99.999% de pureza, Indura Chile) utilizando un molino planetario Retsch PM400 a 200 rpm y con 3 % en peso de ácido esteárico de Sigma-Aldrich (99.5 % de pureza) como agente de control del proceso (ACP). Se utilizó un recipiente de ágata de 250 mL y bolas de ágata de 9 mm de diámetro en una relación de peso de bola a polvo (BPR, por sus siglas en inglés) equivalente a 10:1. Se utilizó un ciclo de encendido/apagado de 20/10 minutos durante el proceso para evitar el sobrecalentamiento del vial y mantener una temperatura estable. La mezcla de polvos sin proceso de activación mecánica se designó como NMAP (polvos no activados mecánicamente, por sus siglas en inglés) y la mezcla de polvos con proceso de activación mecánica se definió como MAP (Polvos activados mecánicamente, por sus siglas en inglés). La observación de la morfología de partículas de NMAP y MAP se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6380LV.

La fase MAX Ti_2AlN se sintetizó mediante sinterización reactiva bajo prensado en caliente de los polvos NMAP y MAP en atmósfera protectora de

argón (99.999% de pureza, Indura Chile). Las mezclas de polvo se compactaron a temperatura ambiente en una matriz de acero endurecido, y los compactos en verde se introdujeron en una matriz de grafito con un diámetro interno de 12.7 mm. El molde se colocó en un horno de prensado en caliente (HP-20 Thermal Technology Systems, EE. UU.) para el tratamiento térmico y la matriz se sometió a la presión uniaxial correspondiente (15 o 30 MPa) durante 2 horas a la temperatura de sinterización. Se utilizó una velocidad de calentamiento de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente (RT) hasta 100°C y $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 100°C hasta la temperatura de sinterización de 1200°C . Las muestras consolidadas se enfriaron a temperatura ambiente a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Las muestras resultantes se identificaron como NMAP-HP15 y NMAP-HP30, para las mezclas de NMAP consolidadas bajo 15 y 30 MPa, respectivamente, y MAP-HP15 y MAP-HP30, para las mezclas de MAP consolidadas bajo 15 y 30 MPa, respectivamente. Las densidades experimentales de las muestras consolidadas se determinaron por el método de Arquímedes, de acuerdo con la norma ASTM E373. Las densidades teóricas de las muestras se obtuvieron utilizando la regla de la mezcla. Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se llevaron a cabo para NMAP, MAP y materiales consolidados para caracterizar las fases cristalinas presentes en las muestras mediante el uso de un difractómetro Bruker AXS D4 Endeavour utilizando radiación de $\text{Cu-K}\alpha$. Los DRX se registraron en geometría convencional de Bragg-Brentano para 2θ desde 5 a 90° con un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 2 segundos. Se empleó una corriente de 20 mA y un voltaje de 40 kV como configuración del tubo. Las fases cristalinas presentes en los patrones de DRX se

determinaron utilizando el software DIFFRACplus EVA de Bruker AXS y la base de datos JCPDS. Sin embargo, este procedimiento no permitiría identificar inequívocamente las fases presentes en las muestras debido a los reflejos superpuestos de las diferentes fases. Además, no es irrazonable esperar la presencia de algunas fases asociadas a la contaminación durante el proceso de molienda, que pueden desempeñar un papel importante en las propiedades del producto final. Esto puede resolverse ajustando todo el patrón de difracción medido con la versión 4.2 del programa de análisis Rietveld TOPAS (Bruker AXS) y la información cristalográfica obtenida de la base de datos de la estructura cristalina de Pearson [54]. La calidad y la fiabilidad del ajuste se cuantificaron por las figuras de mérito o factores R, como el factor de perfil ponderado, R_{wp} , el factor estadísticamente esperado, R_{exp} , el factor residual del perfil, R_p y la bondad del ajuste, GoF. Para eliminar el error instrumental de los patrones de DRX en el análisis de forma de perfil utilizado (doble Voigt), la función del instrumento se calculó a partir de un patrón DRX de una muestra de referencia de corindón A13-B73 proporcionada por Bruker.

Las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de los materiales consolidados se evaluaron mediante el uso de indentadores de macro y microdureza suministrados por Zwick y Struers, respectivamente. El valor de microdureza se obtuvo por un valor promedio tomado de diez indentaciones realizadas aplicando una carga de 10 N durante 10 segundos sobre una superficie pulida, en diferentes ubicaciones en el medio de cada muestra. Por otro lado, la resistencia a la fractura, K_{IC} , se evaluó midiendo la longitud de la grieta emanada en las esquinas de las indentaciones Vickers obtenidas con

una carga de 300 N y aplicando la misma en la ecuación de Evans y Charles [55]:

$$K_{IC} = 0.16 (c/a)^{-1.5} (H_a^{1/2}) \quad (4.1)$$

donde 'c' es la longitud promedio de las grietas obtenidas en las puntas de las indentaciones Vickers (μm), 'a' es la mitad de la longitud promedio de la diagonal de las indentaciones Vickers (μm) y 'H' el valor de microdureza Vickers (MPa). Las características microestructurales se analizaron en las superficies pulidas y fracturadas de las muestras sinterizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo HITACHI (FESEM), modelo S-4800, equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía Bruker-XFlash 4010 (EDS). Además, a partir de las muestras fracturadas, el tamaño medio del grano se determinó mediante análisis de imagen utilizando el programa de software Image-Pro Plus.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Caracterización de la morfología y microestructura de los polvos

La morfología y el tamaño de los polvos de Ti y AlN recibidos, y las mezclas NMAP y MAP se muestran comparativamente en las imágenes SEM de la Figura 4.1. Como se observa en estas micrografías, las partículas de polvo de Ti y AlN iniciales son angulares con un tamaño medio inferior a 20 y 5 μm , respectivamente. Durante el proceso de molienda, estas partículas se deforman por colisiones repetidas de bola-polvo-bola que producen un aplanamiento de partículas de Ti, y una disminución progresiva en el tamaño

de las partículas de AlN, las cuales además se encuentran aglomeradas como se observa en la Figura 4.1d.

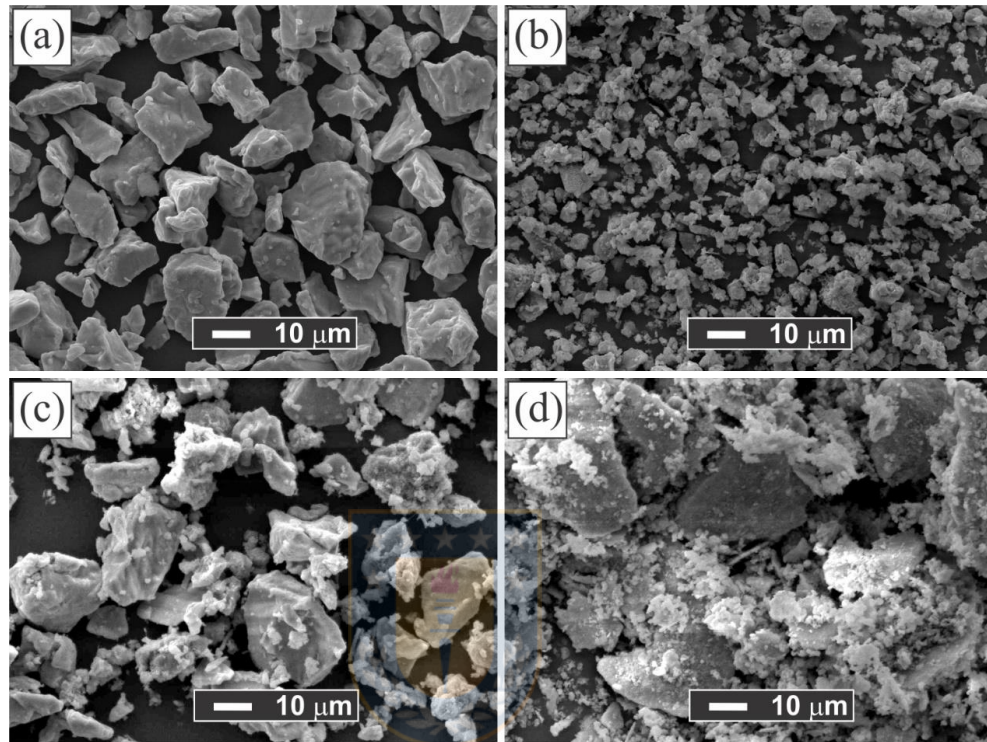


Figura 4.1. Imágenes SEM de polvos para a) Ti, b) AlN c) NMAP y d) MAP, respectivamente.

La evolución microestructural de las mezclas de polvos de Ti+AlN durante la molienda de alta energía se investigó comparando los patrones DRX de los polvos NMAP y MAP. Como se muestra en la Figura 4.2, la principal diferencia entre ambos patrones consiste en un ensanchamiento de los reflejos de Ti y AlN. Además, solo se evidencia un pico de difracción adicional en los polvos MAP, el cual corresponde a SiO₂ (JCPDS: 46-1045), atribuible a contaminación inducida durante la molienda proveniente del medio de molienda. Debido a que no se observan otros reflejos adicionales en el difractograma de los polvos MAP (Figura 4.2), y las posiciones de los

reflejos de Ti y AlN se mantuvieron, se concluye que ambas fases no habrían reaccionado durante el proceso de activación mecánica.

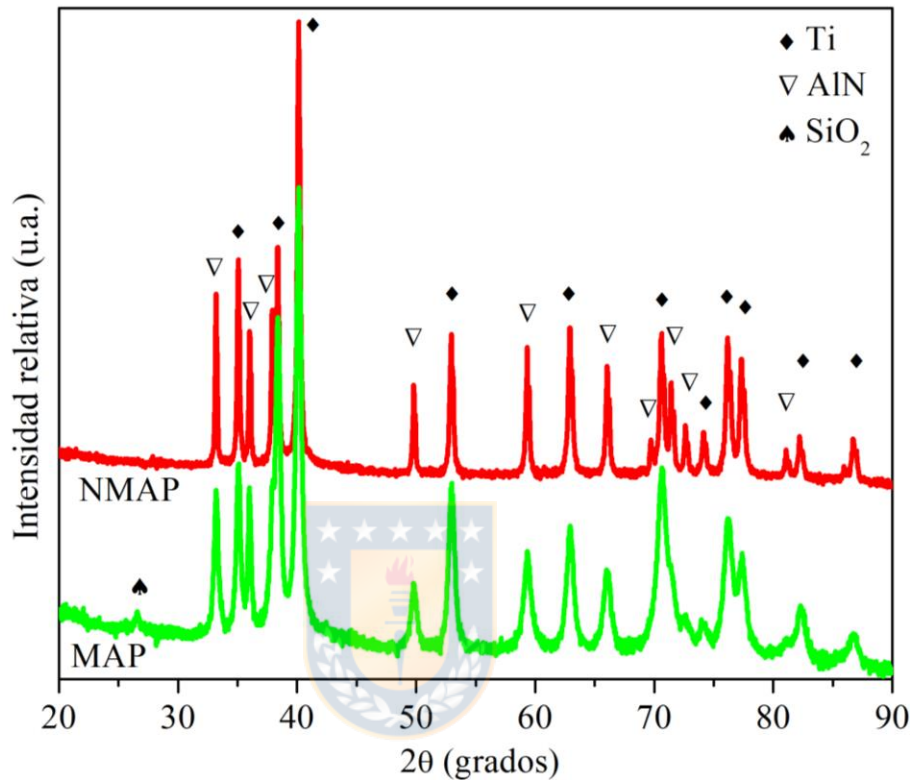


Figura 4.2. Patrones de DRX correspondientes a las mezclas NMAP y MAP.

Así también, a partir del refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de NMAP y MAP (Tabla 4.1), se concluye que la deformación plástica inducida a los polvos durante el proceso de activación mecánica causó un aumento de la microdeformación de la estructura cristalina del Ti y AlN en un orden de magnitud, asociado a defectos cristalinos, especialmente dislocaciones [56]. Por otro lado, el tamaño de cristalita del Ti mostró una reducción, lo que no se observó para los polvos de AlN, lo cual se debería a su naturaleza cerámica (material duro).

Tabla 4.1. Resultados de los análisis cuantitativos de fases obtenidos mediante el refinamiento Rietveld y los parámetros de refinamiento de calidad de las mezclas de polvos NMAP y MAP. GoF: bondad del ajuste; D: tamaño de cristalita.

Muestra	R_{exp}	GoF	Fase	microdeformación	
				D (nm)	(r.m.s.)
NMAP	7.1	1.5	Ti	> 150	0.00043
			AlN	> 150	0.00015
MAP	6.7	1.2	Ti	35	0.00127
			AlN	> 150	0.00150

4.2.2 Caracterización de la fase MAX Ti_2AlN

Los patrones de DRX de las mezclas NMAP y MAP consolidadas mediante prensado en caliente a $1200^{\circ}C$ se muestran en la Figura 4.3. La ausencia de un fondo amorfo detectable en estos difractogramas confirma una cristalinidad completa de las muestras. Las fases presentes en estos patrones de difracción se identificaron mediante el uso de la base de datos JCPDS.

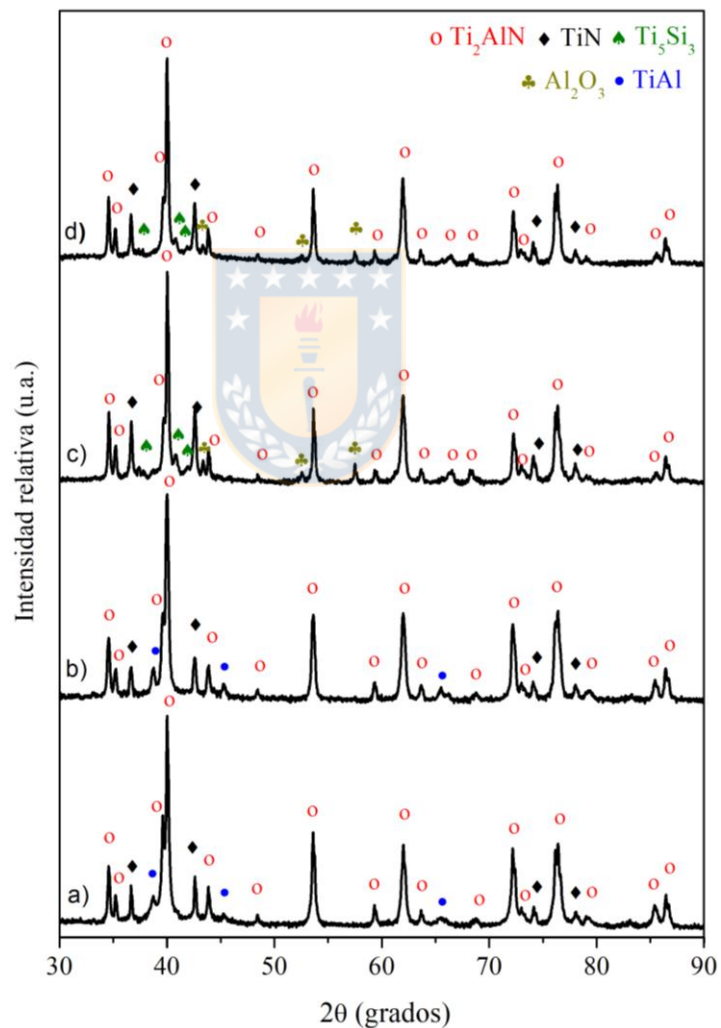


Figura 4.3. Patrones de DRX de las muestras bulk de la fase MAX Ti_2AlN :

a) NMAP-HP30, b) NMAP-HP15, c) MAP-HP30 y d) MAP-HP15, respectivamente.

Para las muestras NMAP-HP30 y NMAP-HP15 (Figuras 4.3a y 4.3b), las principales fases presentadas son Ti_2AlN (JCPDS No.:18-0070), $TiAl$ (JCPDS No.:05-0678) y TiN (JCPDS No.:38-1420). Por otro lado, para las muestras MAP-HP30 y MAP-HP15 (Figuras 4.3c y 4.3d), las principales fases indexadas son Ti_2AlN , TiN , Ti_5Si_3 (JCPDS No.:29-1362) y Al_2O_3 (JCPDS No.: 46-1212). Según lo reportado por Cui et al. [51], las fases TiN y $TiAl$ corresponden a subproductos que se pueden obtener durante la síntesis de las fases MAX y, por lo tanto, con frecuencia coexisten con ellas.

El análisis cuantitativo de fases es lógicamente el siguiente paso después de un examen cualitativo de las fases cristalinas formadas durante el prensado en caliente reactivo para evaluar la influencia de la activación mecánica y la presión uniaxial utilizada en la eficiencia de la ruta de síntesis. Aunque existen varios métodos de cuantificación para el análisis de DRX, los métodos de ajuste de patrones completos (WPF, por sus siglas en inglés) son los procedimientos más adecuados para analizar patrones complejos muchas veces superpuestos, ya que estos utilizan todas las reflexiones, independientemente de una superposición. Entre todos los métodos WPF, el método Rietveld se ha utilizado ampliamente para un análisis cuantitativo relativamente preciso. El método de refinamiento Rietveld incluye algunos parámetros designados para describir la confiabilidad de los resultados de una manera simple. Entre estos parámetros se encuentran los descritos por las ecuaciones (4.2), (4.3) y (4.4) [57], donde $y_i (obs)$ corresponde a la intensidad observada en el ángulo i , $y_i (cal)$ corresponde a la intensidad calculada en el ángulo i , w_i corresponde a $1/w_i (obs)$, N al número de cuentas y P el número de parámetros. Al observar estas ecuaciones, se concluye que

el mejor ajuste de la curva calculada mediante refinamiento Rietveld se obtiene cuando los valores de R_{wp} y/o $R_{exp} \rightarrow 0$ y cuando $GOF(\sigma) \rightarrow 1$.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

$$GOF(\sigma) = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4.4)$$



Los resultados del análisis cuantitativo de Rietveld utilizando la información de la estructura cristalina a temperatura ambiente de las fases previamente identificadas en el análisis cualitativo se muestran en la Tabla 4.1. Aunque los valores de bondad de ajuste (GoF) de los refinamientos son inferiores a 2, no puede excluirse a partir de este análisis la presencia de otras fases en cantidades inferiores a los límites de cuantificación mediante DRX. Este hecho se muestra en el siguiente capítulo durante la caracterización de la fase MAX Ti_2AlN obtenida por SPS.

De acuerdo con la literatura [45, 48, 53], las principales reacciones en estado sólido que ocurren durante la formación de la fase MAX Ti_2AlN a partir de diferentes mezclas de polvos corresponden a:



Las reacciones mencionadas anteriormente no necesariamente siguen el mismo orden. La reacción en estado sólido entre el Ti y AlN es definida por la ecuación (4.5), la cual posee un valor negativo de energía libre de Gibbs, prediciendo la viabilidad de su reacción interfacial [58]. Por otro lado, Jordan et al. [50] estudiaron la cinética de la mezcla de polvos de Ti+AlN mediante análisis térmico diferencial (DTA) e informaron un solo pico amplio que indica una reacción en estado sólido. Esto ocurre cuando los átomos de Al y N poseen la suficiente energía para difundir a través de la interfase para entrar en los defectos de la fase de Ti, reaccionando y formando intermetálicos de TiN y TiAl [48], lo que sugiere que son generados a partir de una solución sólida de Ti, representada por la ecuación (4.6) [59].

Tabla 4.2. Resultados de los análisis cuantitativos de fases obtenidos mediante el refinamiento Rietveld y los parámetros de refinamiento de calidad. GoF: bondad de ajuste; D: tamaño de cristalita.

Muestra					
	R_{exp}	GoF	Fase	% en peso	D (nm)
NMAP-HP15	7.9	1.7	Ti ₂ AlN	90.0	49
			TiN	6.7	46
			TiAl	3.3	20
NMAP-HP30	7.3	1.9	Ti ₂ AlN	91.5	110
			TiN	4.6	147
			TiAl	3.9	23
MAP-HP15	7.2	1.6	Ti ₂ AlN	80.3	111
			TiN	11.6	111
			Ti ₅ Si ₃	3.3	62
			Al ₂ O ₃	4.8	197
MAP-HP30	8.1	1.9	Ti ₂ AlN	74.3	141
			TiN	15.0	108
			Ti ₅ Si ₃	4.9	56
			Al ₂ O ₃	5.8	199

Además, se ha reportado que los átomos de Al se disuelven por sustitución en las posiciones atómicas de Ti, generando así una amplia variedad de intermetálicos de Ti-Al como TiAl, Ti₃Al, Al₃Ti, Al₂Ti, los

cuales, debido a la alta solubilidad de los átomos de N, pueden finalmente precipitar como la fase MAX Ti_2AlN [39, 46].

El sistema ternario Ti-Al-N es un sistema muy difícil de estudiar debido a la coexistencia de una amplia variedad de fases [18], pero la evidencia experimental demuestra que la formación de Ti_2AlN finalmente concluye con la reacción de la ecuación (4.9). Lo anterior corrobora la viabilidad de generar los subproductos obtenidos en las muestras (TiN y TiAl), debido a reacciones intermedias incompletas durante la sinterización reactiva de las mezclas de polvos de Ti y AlN.

La combinación de tiempo y carga utilizada para el prensado en caliente reactivo de la mezcla NMAP no fue suficiente para obtener 100% de la fase MAX Ti_2AlN . La mayor cantidad de fase MAX Ti_2AlN obtenida al incrementar la carga de 15 a 30 MPa (y su consiguiente aumento en el tamaño de cristalita) evidencia la reacción favorecida de la ecuación (4.9) (en el que los reactivos son producidos por la ecuación (4.8)), de acuerdo con el análisis cuantitativo de Rietveld presentado en la Tabla 4.2. Los estrechos reflejos de difracción correspondientes a las fases Ti_2AlN y TiN obtenidas con una carga de 30 MPa, se relacionan con una mayor cristalinidad de estas fases, lo cual coincide con el incremento de tamaños de cristalita determinado por los refinamientos de Rietveld. Los polvos de AlN activados mecánicamente (de la mezcla MAP), son más finos y consecuentemente se encuentran mejor distribuidos (Figura 4.1d), lo cual incrementa significativamente la velocidad de difusión de los átomos de Al y N durante el proceso de sinterización, generando un agotamiento local de Al, favoreciendo la formación de TiN, a expensas de la formación de la fase MAX Ti_2AlN . Un comportamiento

opuesto fue identificado para las muestras NMAP-HP. Estos resultados (de las muestras MAP-HP) están de acuerdo con lo reportado por Kovalev et al. [22], en el que observaron una disminución en la cantidad de la fase Ti_2AlN desde un 5 a un 10 % en peso, favoreciendo la formación de TiN , en muestras obtenidas a partir de polvos de $Ti+AlN$ (mecánicamente activados) prensados y sinterizados en atmosfera de Argón a 1100, 1300 y 1500°C.

La contaminación inducida (SiO_2) a las muestras de MAP-HP durante el proceso de activación mecánica y la posterior descomposición debido a los parámetros de prensado en caliente utilizados, son los responsables de la formación de las fases Ti_5Si_3 y Al_2O_3 . Se ha reportado que el aumento de la densidad de defectos cristalinos contribuido por un proceso de activación mecánica facilita los procesos de difusión, permitiendo la formación de estos compuestos [23]. Los tamaños de cristalita de las fases Ti_5Si_3 y Al_2O_3 parecieran no ser afectados por la carga de prensado en caliente utilizada, por lo que el tiempo y la temperatura de consolidación son los parámetros más importantes para su formación. Además, a pesar de que los polvos iniciales utilizados para la consolidación de las muestras MAP-HP15 y MAP-HP30 deberían tener una cantidad similar de SiO_2 , se obtuvo un mayor porcentaje de ambas fases para la muestra MAP-HP30, lo cual se asocia al error relativo del análisis cuantitativo realizado por el análisis de Rietveld. J.Y Li et al. [60] reportaron la formación in situ de Al_2O_3 a través de una reacción sólida de $TiAl_3$ y precursores de TiN en un proceso de prensado en caliente en atmósfera de vacío. Barsoum et al. [43] también reportaron la formación de Al_2O_3 durante la consolidación de Ti_2AlN utilizando una mezcla de polvos

de Ti y AlN, en los que la única fuente de oxígeno eran los polvos utilizados (hasta 1.27% en peso de O).

Las densidades teóricas de las muestras se calcularon de acuerdo con la regla de las mezclas, utilizando los valores de densidad de 4.3, 5.4, 3.8, 4.3 y 3.9 g·cm³ para las fases Ti₂AlN, TiN, TiAl, Ti₅Si₃ y Al₂O₃, respectivamente, y se presentan en la Tabla 4.4. Posteriormente, el contenido de volumen de cada fase se calculó utilizando el porcentaje en peso obtenido por los refinamientos de Rietveld presentados en la Tabla 4.1. Es bien sabido que la densidad de los cuerpos sinterizados depende de la morfología y el tamaño de los polvos, así como los parámetros de sinterización, y que las mezclas de polvos con menores tamaños de partícula densifican con mayor facilidad que las mezclas de polvos con mayores tamaños de partículas, en las mismas condiciones de sinterización [61]. Ambas muestras MAP-HP exhibieron mayores densidades relativas en comparación con las muestras de NMAP-HP, lo que se atribuye a los polvos de menor tamaño utilizados para la consolidación y a la mayor cantidad de defectos cristalinos (dislocaciones y vacancias), los cuales son rutas rápidas de difusión. Además, estos polvos más finos (MAP) promovieron la difusión de los átomos de Al y N más rápido que en los polvos no activados, dando más tiempo a las muestras para la densificación. Estos valores de densidades coinciden con la cantidad de poros apreciada en la Figura 4.5. Según la literatura, alcanzar una densificación completa en la fase Ti₂AlN MAX es muy difícil, incluso utilizando técnicas de procesamiento avanzadas, bajo largos tiempos de consolidación y altas temperaturas (1400 ° C durante 48 horas) [43].

La microestructura de las muestras pulidas (NMAP-HP y MAP-HP) se muestra en las Figuras 4.4a y 4.4b, respectivamente, y los porcentajes atómicos correspondientes de las zonas analizadas se presentan en la Tabla 4.3. Para la zona analizada de la muestra NMAP-HP15, como primer enfoque, es fácil distinguir dos fases mixtas (áreas grises y claras), presentando la fase clara dos tamaños medios, y el tamaño más pequeño se observa en la parte central de la imagen (Figura 4.4a). Por otro lado, las zonas negras observadas corresponden a porosidad. El análisis EDS en la zona A confirma que la fase gris correspondería al intermetálico TiAl, lo cual también se verifica debido a la alta concentración de Al y Ti y la baja concentración de N en su respectivo mapa elemental (Figura 4.4a). Por otro lado, la zona B (fase clara de menor tamaño en la zona media) exhibió porcentajes atómicos (Tabla 4.3) que están cerca de la relación atómica 2:1:1 para Ti:Al:N, la cual correspondería a la fase MAX Ti_2AlN . La zona C (fase clara de mayor tamaño) exhibió porcentajes atómicos (Tabla 4.2) que corresponderían a la fase TiN con una pequeña cantidad de Al detectada (10 % atómico), lo cual está de acuerdo con el hecho de que la fase TiN es estable con un contenido de N en el rango de 37–50 % at. [62]. Los átomos de Al difunden a través del TiN para formar la fase más estable, pero no se disuelven en la estructura de TiN, lo que se confirma mediante el cero desplazamiento de los reflejos de DRX correspondientes a esta fase, como se muestra en la Figura 4.2. Por lo tanto, el área analizada corresponde a una zona de reacción donde coexistirían las fases TiN, TiAl y Ti_2AlN , de acuerdo con el diagrama de fase Ti-Al-N [19]. Estas zonas de reacción fueron

observadas también durante la consolidación de Ti_2AlN mediante SPS por Liu et al. [53].

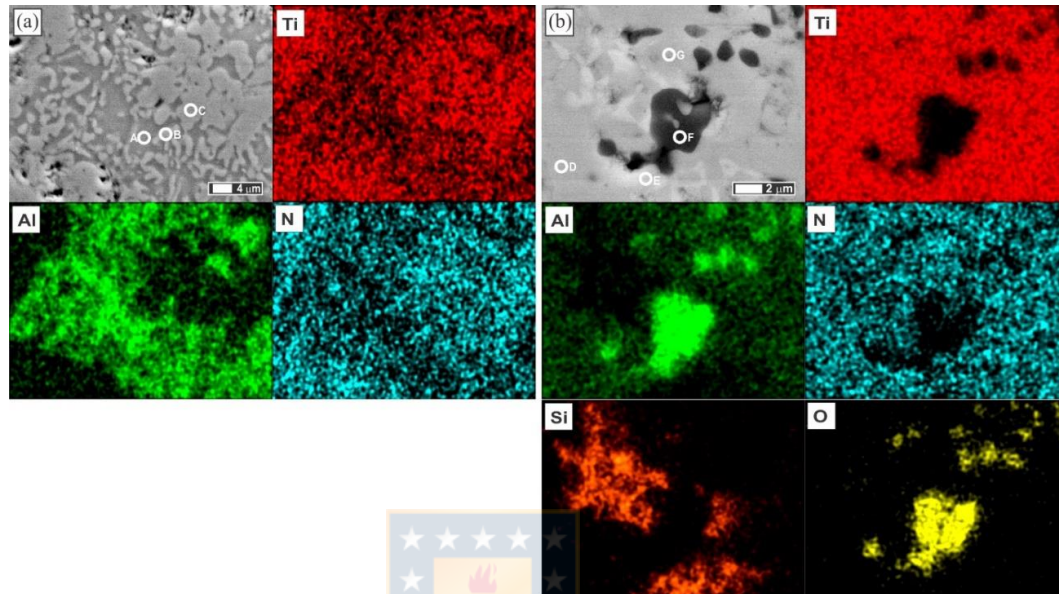


Figura 4.4. Imágenes SEM de las muestras pulidas y sin atacar con sus mapas elementales de la misma área para Ti (rojo), Al (verde claro), N (azul claro), Si (naranja) y O (amarillo) para a) NMAP-HP15 y b) MAP-HP15.

Por otro lado, en la zona analizada de la muestra MAP-HP15 se aprecian claramente tres fases (áreas claras, grises y oscuras). La fase gris fue analizada mediante EDS en las zonas D y G, exhibiendo dos composiciones atómicas las cuales corresponderían a Ti_2AlN y TiN , respectivamente. El EDS de la zona F evidencia que la área oscura corresponde a la fase Al_2O_3 , lo cual coincide con la alta concentración de Al y O y la baja concentración de los otros elementos en sus respectivos mapas elementales. La zona E exhibió altos porcentajes atómicos para Ti y Si, lo que confirma la formación y presencia del intermetálico Ti_5Si_3 , el cual fue detectado mediante DRX. Además, en la zona E se detectaron pequeñas cantidades de Al y N, lo cual

se asocia con el volumen de excitación del análisis EDS, ya que esta zona se encuentra entre las fases Ti_2AlN y TiN .

Tabla 4.3. Porcentajes atómicos de las diferentes zonas de la Figura 4 determinadas por análisis EDS. Las zonas A, B y C corresponden a NMAP-HP15 y las zonas D, E, F y G corresponden a MAP-HP15.

Zona	Ti	Al	N	Si	O	Fase
A	44.5	55.5	-			TiAl
B	54.7	24.4	20.9	-	-	Ti_2AlN
C	49.0	10.2	40.8	-	-	TiN
D	50.6	25.2	24.2	-	-	Ti_2AlN
E	63.5	11.3	7.7	17.5	-	Ti_5Si_3
F	-	39.7	-	-	60.3	Al_2O_3
G	40.7	5.4	53.9	-	-	TiN

Las características de las muestras NMAP-HP y MAP-HP, consolidadas mediante prensado en caliente reactivo a $1200^{\circ}C$ durante 2 horas a 15 o 30 MPa se presentan en la Tabla 4.3. Los valores de dureza, para las muestras de NMAP-HP30 están de acuerdo con los valores reportados por Liu et al. (4.3 GPa) [63], siendo un poco más altos que los valores reportados por Barsoum et al. (4.0 y 3.5 GPa) [43, 49]. La mejora de las propiedades mecánicas de las muestras MAP-HP con respecto a las muestras NMAP-HP

consolidadas bajo la misma carga es considerable, exhibiendo un incremento en la dureza del 75% para MAP-HP15 y del 37% para MAP-HP30 en comparación con NMAP-HP15 y NMAP-HP30, respectivamente, lo cual evidencia el impacto positivo del proceso de activación mecánica sobre las propiedades mecánicas de materiales de fase MAX Ti_2AlN . Esta mejora en las muestras de MAP-HP se atribuye al resultado sinérgico de la mayor densificación obtenida y al efecto de reforzamiento producido por las partículas de Ti_5Si_3 y Al_2O_3 dispersadas en la matriz de Ti_2AlN . Estas fases también se ha propuesto para ser utilizadas como refuerzo para materiales compuestos de aleaciones TiAl debido a su compatibilidad y estabilidad termoquímica [64]. Al aplicar 10 N de carga para la medición de microdureza, no se generaron grietas en las esquinas de las indentaciones, lo cual se asocia al comportamiento pseudoplástico de este tipo de material [43]. Luego, para estudiar la resistencia a la fractura por indentación (K_{IC}), fue necesario usar 300 N de carga para observar grietas emanando de las puntas de las indentaciones. Los valores estimados obtenidos mediante el uso de la fórmula de Evans y Charles (ecuación (4.1)) se muestran en la Tabla 4.4. Los valores de K_{IC} dependen principalmente de la microestructura, cuyos valores se ha reportado son mayores para a) fases MAX de grano grueso y b) presencia de fases metálicas (subproductos) [65, 66].

Tabla 4.4. Características de las fases MAX Ti₂AlN obtenido bajo diferentes cargas de prensado en caliente reactivo.

Características	NMAP-HP		MAP-HP	
	1200 °C / 2h		1200 °C / 2h	
	15 MPa	30 MPa	15 MPa	30 MPa
Dureza (GPa)	3.2 ± 0.3	4.3 ± 0.4	5.6 ± 0.5	5.9 ± 0.7
Tenacidad a la fractura (MPa·m^{1/2})	2.4 ± 0.1	4.8 ± 0.7	3.7 ± 0.5	3.9 ± 0.5
Densidad teórica (g·cm⁻³)	4.34	4.32	4.38	4.41
Densidad experimental (g·cm⁻³)	3.90 ± 0.02	4.13 ± 0.02	4.16 ± 0.02	4.31 ± 0.04
	90.0 ± 0.1	95.6 ± 0.2	95.0 ± 0.2	97.7 ± 0.5
Densidad relativa (%)				
Tamaño de grano (µm)	6.1 ± 2.1	11.2 ± 2.3	4.9 ± 1.8	6.9 ± 2.1

Chlubny et al. [67] reportaron un aumento en los valores de K_{IC} de las fases MAX Ti₂AlN a medida que estas contenían mayores cantidades de TiN, debido a su elevada rigidez y tenacidad en comparación con la fase MAX Ti₂AlN. Los valores más altos de K_{IC} de las muestras MAP-HP en comparación con las muestras NMAP-HP15 están asociados a su a) mayor cantidad de TiN (alrededor de 10 % en peso más que las muestras NMAP-HP), b) la presencia de Al₂O₃ y Ti₅Si₃, las cuales podrían actuar como obstáculos en la propagación de grietas y c) las porosidades más bajas. Por otro lado, la muestra NMAP-HP30 exhibió el valor de K_{IC} más alto, notando

que los factores más importantes para obtener valores de tenacidad superiores son el tamaño de grano y la porosidad.

4.2.3 Fractografía

Las superficies de fractura de las muestras NMAP-HP y MAP-HP se presentan en las Figuras 4.5a y 4.5b y en las Figuras 4.5c y 4.5d, respectivamente. Los tipos de falla corresponden principalmente a intergranular y transgranular para las muestras NMAP-HP y MAP-HP, respectivamente. Además, se observa un refinamiento del tamaño de grano al utilizar el proceso de activación mecánica (MAP) para la consolidación de las fases MAX, ayudando también a la densificación de la microestructura, siendo ambos claramente observados en las imágenes SEM de la Figura 4.5 con valores detallados en la Tabla 4.3. Los tamaños de grano para ambas muestras MAP-HP son más pequeños que los valores informados previamente en otros trabajos [11, 13-17, 19], siendo este aspecto atribuible a una fracción de volumen mayor de partículas de segunda fase (TiN , Ti_5Si_3 y Al_2O_3) que inhiben el crecimiento de grano que también sería responsable del aumento de la densidad.

Cabe señalar que existe una considerable discrepancia entre el tamaño de cristalita determinado por el refinamiento de Rietveld para la fase MAX Ti_2AlN y el tamaño de grano que se muestra en las Tablas 4.1 y 4.3, respectivamente. Las tendencias para ambos parámetros no son las mismas con respecto a la aplicación de un proceso de activación mecánica, ya que las muestras MAP-HP poseen un tamaño de grano menor y un mayor tamaño de cristalita que las muestras NMAP-HP. El tamaño de cristalita determinado a

partir de patrones de DRX proporciona el tamaño de los dominios de dispersión coherente que corresponden a regiones con un orden cristalino perfecto. Un solo grano observado por microscopía puede contener múltiples dominios que están separados por defectos de ángulo bajo (fallas de apilamiento, defectos, etc.) y, por lo tanto, rara vez muestran coherencia entre sí. Como la difusión puede incrementarse mediante la activación mecánica y/o una presión de consolidación más alta, la concentración del defecto se reducirá, causando el aumento del tamaño de cristalita observado en la Tabla 4.1.

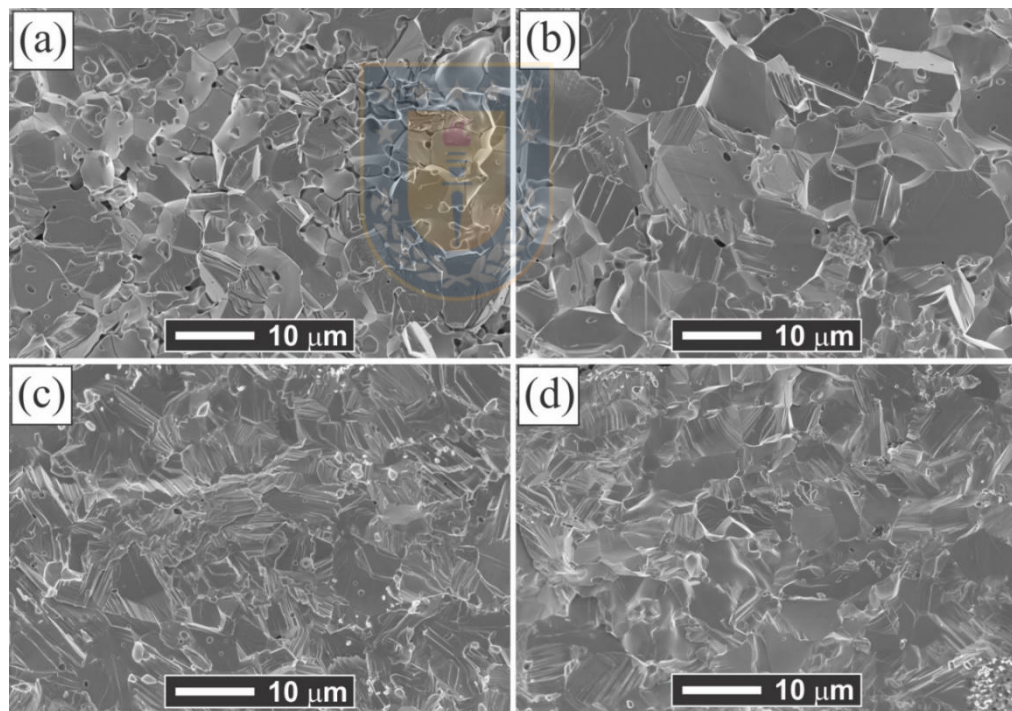


Figura 4.5. Imágenes SEM de las superficies de fractura para a) NMAP-HP15, b) NMAP-HP30, c) MAP-HP15 y d) MAP-HP30.

CAPITULO 5

SÍNTESIS REACTIVA DE LA FASE MAX Ti_2AlN (BULK) POR SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR PLASMA (SPS)

El presente capítulo se centra en la síntesis de la fase MAX Ti_2AlN y en la prevención de la formación de fases secundarias no deseadas mediante la optimización de los parámetros SPS. Entre los variados métodos de fabricación de la fase MAX Ti_2AlN , el SPS demuestra ventajas económicas y tecnológicas en el procesamiento y la formación de fases individuales, como un tiempo de procesamiento más corto, temperaturas de sinterización más bajas, mayor densidad y tasa de densificación, propiedades mecánicas mejoradas y tamaño de grano refinado [68]. La microestructura y las fases en las muestras finales están significativamente influenciadas por los parámetros de procesamiento de SPS [69]. Akhlaghi et al. afirmaron que la alta velocidad de calentamiento del SPS es un requisito esencial para la síntesis de la fase MAX monofásica [70]. Aun así, los últimos reportes de síntesis de fase MAX Ti_2AlN por SPS también resultaron estar acompañados de fases secundarias no deseadas [53, 71, 72]. Por lo tanto, todavía existe una falta de conocimiento sobre los parámetros óptimos para obtener una fase MAX Ti_2AlN (bulk) monofásica. Para este capítulo, se preparó una proporción estequiométrica de polvos de Ti y AlN mezclando en una Turbula® y se consolidó mediante SPS a 1200 y 1300°C en atmósfera de vacío. Además, se estudió preliminarmente el efecto de utilizar atmosfera de Nitrógeno y mezcla de polvos activados mecánicamente sobre el % de la fase MAX. Sin embargo, ya que los efectos fueron muy similares a lo reportado en el capítulo

anterior (muestras MAP-HP) y que se presentó un gran porcentaje de fases no deseadas es que no se profundizó en ellos.

5.1 Metodología

Los polvos utilizados como materias primas, AlN (malla -325, número CAS 24304-00-5) y Ti (99.5% de pureza, malla -325, número CAS 7440-32-6), se compraron en Alfa Aesar, USA. La mezcla de polvos se preparó en una relación molar de Ti:AlN=2:1 utilizando una mezcladora Turbula® T2F durante 4 horas. Adicionalmente se utilizó una mezcla de polvos activados mecánicamente. La sinterización reactiva de las mezclas de polvo se llevó a cabo utilizando la técnica de sinterización asistida por plasma (SPS) en una atmósfera de vacío (10 Pa). Adicionalmente se realizaron experiencias utilizando atmósfera de Nitrógeno de alta pureza. La mezcla en polvo se introdujo en una matriz de grafito con un diámetro interno de 15 mm y se colocó en el dispositivo de SPS (Modelo 515S, SPS Sinter Inc. Kanagawa, Japón). La sinterización reactiva se realizó con una velocidad de calentamiento de 100°C/min hasta la temperatura de sinterización de 1200°C o 1300°C, durante 10 min con la aplicación de 30 MPa de presión uniaxial. La temperatura se midió con un pirómetro óptico centrándose en el lado de la matriz de grafito. Las muestras resultantes se notaron como MAX-1200 y MAX-1300, para las mezclas de polvo consolidadas a 1200 y 1300°C, respectivamente. Las densidades experimentales de las muestras se determinaron mediante el método de Arquímedes, de acuerdo con el estándar ASTM B962-17 y la densificación se determinó considerando como densidad teórica de Ti_2AlN un valor de $4.30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Los valores de microdureza de las

muestras sinterizadas se obtuvieron usando un penetrador piramidal de diamante Vickers, Zwick 3212, con una carga aplicada de 10 N durante 10 s. En esta prueba, se realizaron diez indentaciones en las muestras a temperatura ambiente. La dureza de Vickers se determinó por la relación de la carga aplicada a través de un penetrador definido geoméricamente con respecto al área de contacto (proyectada) de la impresión resultante, usando la siguiente ecuación:

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad (5.11)$$

donde "P" es la carga aplicada (kg) y "d" es la longitud diagonal de la indentación (mm).

Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se llevaron a cabo para caracterizar las fases cristalinas presentes en las muestras usando un difractómetro Bruker AXS D4 Endeavor usando radiación Cu-K α . Los datos de DRX se registraron en geometría convencional de Bragg-Brentano para escaneos de 2 θ que varían de 30 a 90 ° con un paso de 0.02 ° y un tiempo de conteo por paso de 2 s/paso. Se empleó una corriente de 20 mA y un voltaje de 40 kV como configuración del tubo. Las fases cristalinas presentes en los patrones DRX se determinaron utilizando el software DIFFRACplus EVA de Bruker AXS y la base de datos JCPDS. La información microestructural y la cuantificación de fase se realizaron ajustando todo el patrón de difracción medido con la versión 4.2 del programa de análisis Rietveld TOPAS (Bruker AXS) y la información cristalográfica obtenida de la base de datos de la estructura cristalina de Pearson [54]. La caracterización microestructural por SEM de las muestras requirió una preparación metalográfica previa. Para

ello, las muestras fueron montadas en una resina termoplástica transparente sensible al alcohol (Remet TPT002). Las muestras montadas fueron desbastadas con discos diamantados de granulometrías de 200, 400 y 600 (Remet I200200, Remet I400200 y Remet I600200) y luego sometidas a 3 etapas de pulido de 30, 45 y 60 min, empleando paños especiales con suspensiones diamantadas de tamaño de partículas de diamante de 10-20 μm (Arfex 20, Paño R200), 4-8 μm (Arfex 8, Paño RR200) y 0-2 μm (Arfex 2, Paño M200), respectivamente. La microestructura se analizó en las superficies pulidas y las fracturadas de las muestras sinterizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo HITACHI (FESEM), modelo S-4800, equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía Bruker-XFlash 4010 (EDS). Además, a partir de las muestras fracturadas, el tamaño medio del grano se determinó mediante análisis de imagen utilizando el software Image-Pro Plus.

5.2 Resultados y discusión

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras obtenidas por SPS de las mezclas de polvo de Ti y AlN se muestran en la Figura 5.1. Se observa que ambas muestras consisten principalmente de Ti_2AlN (JCPDS: 18-0070). Sin embargo, el DRX de la muestra MAX-1300 exhibe visibles reflejos de difracción que corresponden a TiN (JCPDS No.:38-1420). La baja intensidad relativa de los reflejos de TiN sugiere que esta fase no deseada se encuentra en pequeñas cantidades. De hecho, el análisis de Rietveld determinó cantidades inferiores a 2 % en peso de fases auxiliares para las muestras MAX-1200 y MAX-1300. Estas cantidades

reducidas pueden estar asociadas a una disociación a alta temperatura de la fase MAX Ti_2AlN a TiN a temperaturas de sinterización superiores a $1200^{\circ}C$ y/o a TiN que quedó sin reaccionar, y que es producido durante la formación de la fase MAX Ti_2AlN .

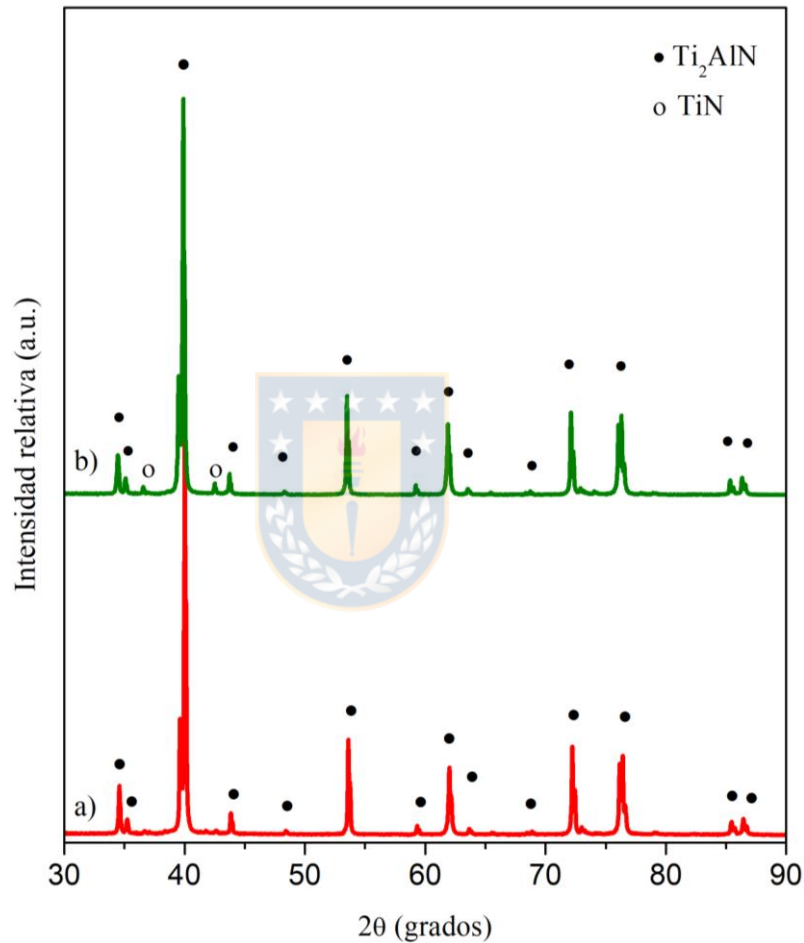


Figura 5.1. DRX de las muestras bulk de fase MAX Ti_2AlN a) MAX-1200 y b) MAX-1300.

Se espera que una reacción en estado sólido entre Ti y AlN genere la fase Ti_2AlN MAX en varios pasos asociados. El mecanismo de formación y las secuencias de reacción entre 800 y $1450^{\circ}C$ que ocurren durante la síntesis por SPS reactivo se han discutido previamente por otros

investigadores, donde casi se obtuvo un material monofásico de fase MAX Ti_2AlN a $1400^{\circ}C$, 50 MPa de presión uniaxial y 5 min de tiempo de sinterización [53]. Además, recientemente Gilev y Kachenyuk [71] informaron sobre la formación de diferentes fases en la síntesis de Ti_2AlN por SPS utilizando polvos de Ti y AlN (activados mecánicamente) como materiales de partida en el rango de temperatura de 900 y $1400^{\circ}C$, donde la pureza máxima de la fase MAX Ti_2AlN (90%) se logró a $1300^{\circ}C$, 10-30 MPa de presión uniaxial y 5 min de tiempo de permanencia. En comparación a estos reportes, es notable la temperatura de sinterización más baja ($1200^{\circ}C$) a la se obtuvo la fase MAX Ti_2AlN (prácticamente 100%) a partir de una mezcla de polvo de Ti y AlN y procesado a través de SPS reactivo en la presente tesis. Esto se atribuye principalmente a las diferencias del procedimiento experimental, tales como: a) la ausencia de un proceso de activación mecánica antes de la sinterización, b) el tiempo de permanencia fue el doble y c) la presión uniaxial utilizada fue menor. Se sabe que el proceso de molienda de bolas llevado a cabo antes de la etapa de sinterización ,promueve una fragmentación del grano y aumenta la microdeformación [70] y se ha informado que en el caso del Ti_2AlN induce la formación de fases secundarias no deseadas [22, 51]. El diagrama de fases ternarias de Ti-Al-N es un sistema difícil de estudiar debido a la coexistencia de una amplia variedad de fases en las diferentes temperaturas a las cuales el Ti_2AlN es estable [18, 19], observándose entre 700 y $1600^{\circ}C$ [73]. Además, las fases como TiN y TiAl son subproductos que se pueden obtener durante la síntesis de las fases MAX y, por lo tanto, con frecuencia coexisten con ellas [51]. Por otro lado, Yan et al. y Cui et al. [51, 52] obtuvieron Ti_2AlN bulk casi

monofásico a través de SPS a 1200 y 1300°C, respectivamente, pero a partir de polvos de partida de Ti: Al: TiN en relaciones molares de 1:1:1 y 1:1.1:1, respectivamente.

El hecho de la existencia de otras fases en cantidades menores a la detección mediante DRX y el rango de composición sensible de obtención de la fase MAX Ti_2AlN se expone en la Figura 5.2a. Esta imagen SEM se tomó en un punto del borde exterior de la muestra MAX-1200, y se observa claramente la existencia de dos microestructuras diferentes. Se observa la fase MAX Ti_2AlN en la zona derecha de la imagen con algunos desprendimientos de granos que ocurrieron durante el pulido de las muestras (indicado con flechas blancas en la Figura 5.2a). El análisis EDS de las diferentes zonas identificadas reveló la composición de las fases de la zona izquierda (una zona de mapa elemental de la microestructura izquierda de la Figura 5.2a se muestra en la Figura 5.4a), lo que sugiere que la fase oscura (zona A, Ti: 4.9 %, Al: 33.8 % y O: 61.3 % at.) corresponde a partículas de Al_2O_3 que están incrustadas entre granos alargados/en forma de placas de TiN (zona C, Ti: 54.3 %, Al: 10.0 %, y N: 35.7 % at.) y Ti_3Al (zona B, Ti: 73.4 % y Al: 26.6 % at.). Debido al consumo de átomos de Al para la formación de Al_2O_3 , es posible evidenciar la microestructura de una fase MAX Ti_2AlN subdesarrollada. Como se mencionó, la fase blanca exhibió porcentajes atómicos que corresponderían a TiN y se detecta una pequeña cantidad de Al (10 % at.), lo que está de acuerdo con la estabilidad de la fase de TiN con contenidos de N en el rango de 37- 50 % atómico [62].

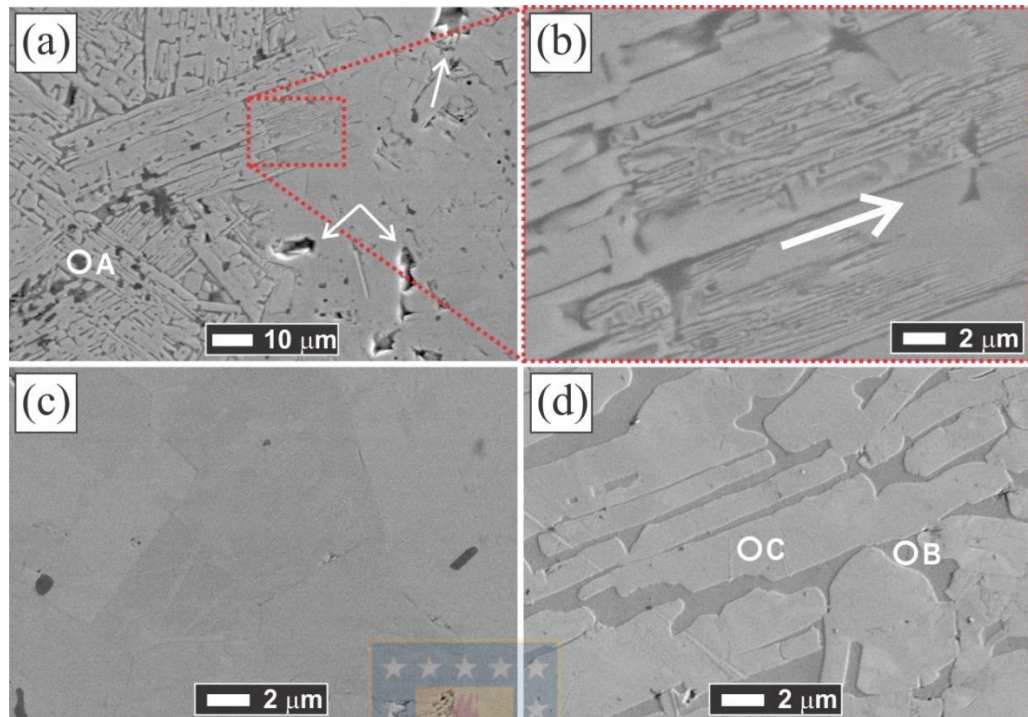


Figura 5.2. Imágenes SEM de la muestra MAX-1200 pulida y sin atacar en diferentes zonas. El análisis EDS realizado reveló que las zonas A, B y C corresponden a Al_2O_3 , Ti_3Al y TiN , respectivamente.

Se supone que esta inesperada microestructura mixta ($\text{TiN} + \text{Ti}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$) se generó durante la formación de Ti_2AlN y exhibe una zona de reacción intermedia incompleta que permanece de la última secuencia de reacción en estado sólido ocurrida durante la sinterización reactiva del polvo de Ti y AlN mezcla (formada a una temperatura alrededor de 1000°C). Cuando los átomos de Al y N tienen suficiente energía para difundir a través de la interfaz y entrar en el defecto de la fase de Ti, se forman compuestos de TiN y Ti-Al [48], obteniendo una variedad de fases de Ti-Al como TiAl, Ti_3Al , Al_3Ti y Al_2TiN [39, 46]. Además, es notable el progreso de la formación de la estructura de capas de la fase MAX Ti_2AlN , al comparar las

microestructuras mostradas en las Figuras 5.2b y 5.2d, observando que la microestructura laminada es más fina ya que la relación atómica Ti:Al:N está cerca de 2:1:1 (en este caso esto aparece a la derecha de la microestructura, indicado con la flecha blanca). Las partículas de Al_2O_3 presentaron un tamaño en el rango de 5 a 8 μm y están distribuidas de manera heterogénea, principalmente ubicadas entre los granos de la fase TiN o dentro de ellos (Figura 5.2a). Luego, se concluye que la formación de Ti_2AlN se inhibió debido a la formación de partículas de Al_2O_3 en este borde de la muestra. El valor calculado para la presión parcial de oxígeno en el vacío utilizado (10 Pa) por la ley de Dalton corresponde a 2.1 Pa, que es mucho más alto que la presión parcial de oxígeno en equilibrio a 1200°C (10^{-23} Pa), lo que puede haber permitido la oxidación del metal [74], preferiblemente en el borde de la muestra. Entonces, sería razonable pensar en usar un vacío más alto que el usado o algún gas inerte para la síntesis de este material. Los valores de presión de vapor para Ti y Al a la temperatura de formación óptima de la fase Ti_2AlN MAX (1200-1300 $^\circ\text{C}$) corresponden a $5 \cdot 10^{-5}$ y 0.8 Pa, respectivamente, lo que indica que un uso de alto vacío debería volatilizar y sublimar el Al y algo de Ti, prefiriendo el uso de una atmósfera de gas inerte (argón o helio) para la sinterización reactiva de Ti_2AlN .

Además, tal como fue mencionado en la introducción de este capítulo, diversos estudios experimentales fueron realizados en el marco de la presente tesis utilizando Nitrógeno como atmósfera de sinterización (a 1200 y 1300 $^\circ\text{C}$, denotadas como MAX-1200N2 y MAX-1300N2, respectivamente) y/o polvos activados mecánicamente (denotadas como MAX-1200MAP y MAX-1300MAP). Las muestras preparadas utilizando estas condiciones fueron

caracterizadas preliminarmente mediante DRX, identificando un alto porcentaje de fases no deseadas, las cuales fueron cuantificadas mediante refinamiento Rietveld. Los refinamientos correspondientes se presentan en la Figura 5.3. El uso de una mezcla de polvos activados mecánicamente consolidados por SPS disminuyó el % de fase MAX Ti_2AlN debido a la formación de las fases Ti_5Si_3 y Al_2O_3 , al igual que lo ocurrido mediante prensado en caliente reactivo (HP). Por otro lado, el uso de Nitrógeno promovió la formación de la fase TiN por sobre la fase MAX Ti_2AlN , alcanzando un mínimo de 37 % en peso de Ti_2AlN sinterizado a $1200^{\circ}C$ bajo 30 MPa por 10 min.



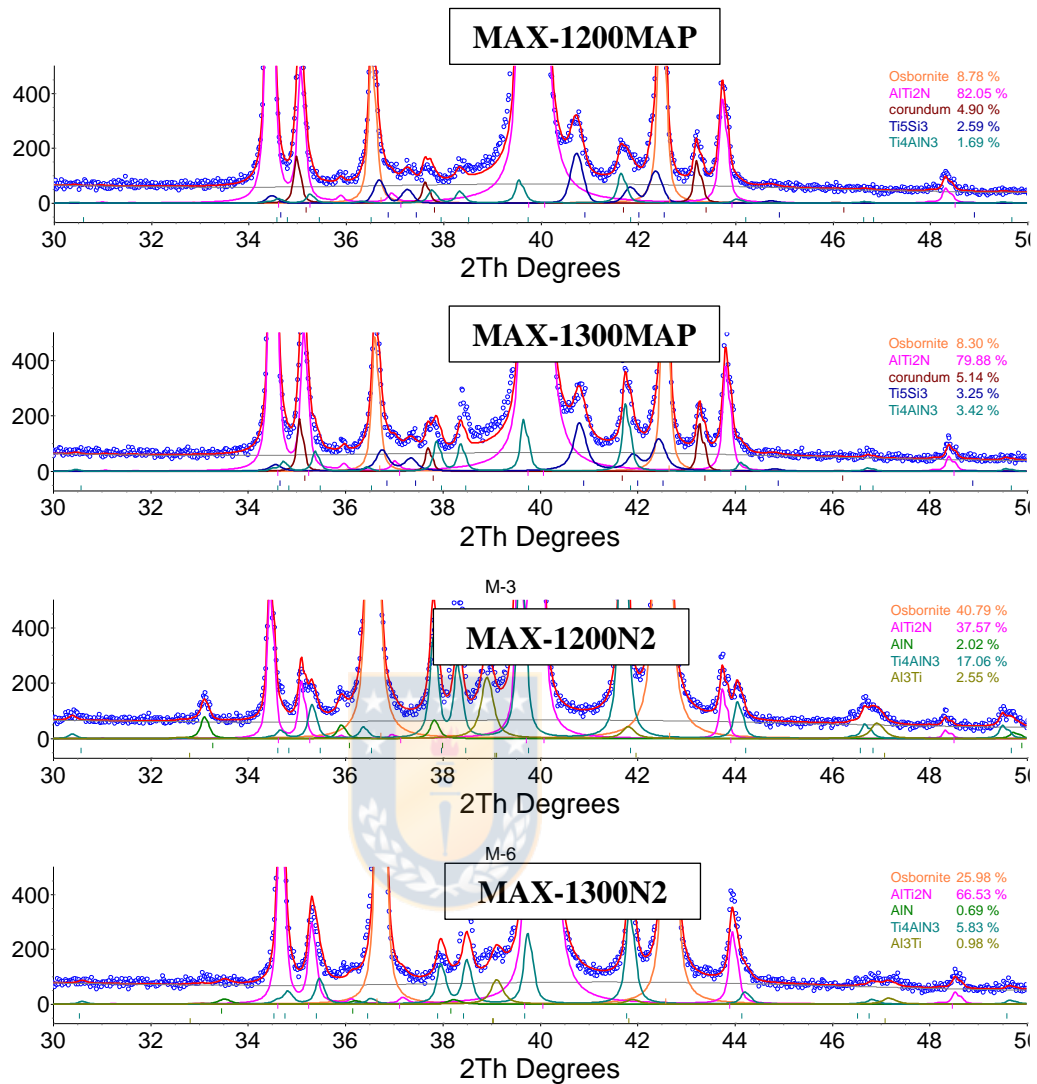


Figura 5.3. Resultados de refinamientos Rietveld de DRX de muestras consolidadas utilizando polvos activados mecánicamente (MAX-1200MAP y MAX-1300MAP) y/o Nitrógeno como atmósfera de sinterización en SPS (MAX-1200N2 y MAX-1300N2).

Las muestras MAX-1200 y MAX-1300 se estudiaron mediante SEM y análisis composicional y los mapas elementales de las microestructuras observadas se muestran en las Figuras 5.4b y 5.4c, respectivamente, que se

tomaron en la parte media de las muestras. Se observan pequeñas inclusiones de Al_2O_3 (fase oscura) de alrededor de $2\ \mu\text{m}$ en ambas muestras bulk de fase MAX Ti_2AlN . Este tipo de inclusiones se han informado varias veces durante la formación de la fase Ti_2AlN MAX, atribuyéndose a la presencia de oxígeno en los polvos iniciales [43, 60, 75]. El análisis EDS llevado a cabo en la matriz de microestructura (fase gris) confirmó que la relación atómica de Ti:Al:N es 2:1:1, lo que indica que la fase gris de la Figura 5.4b y 5.4c corresponden a Ti_2AlN . Además, las partículas aisladas de TiN (fase blanca) se observan en la fase MAX Ti_2AlN obtenida a 1300°C (Figura 5.4c).



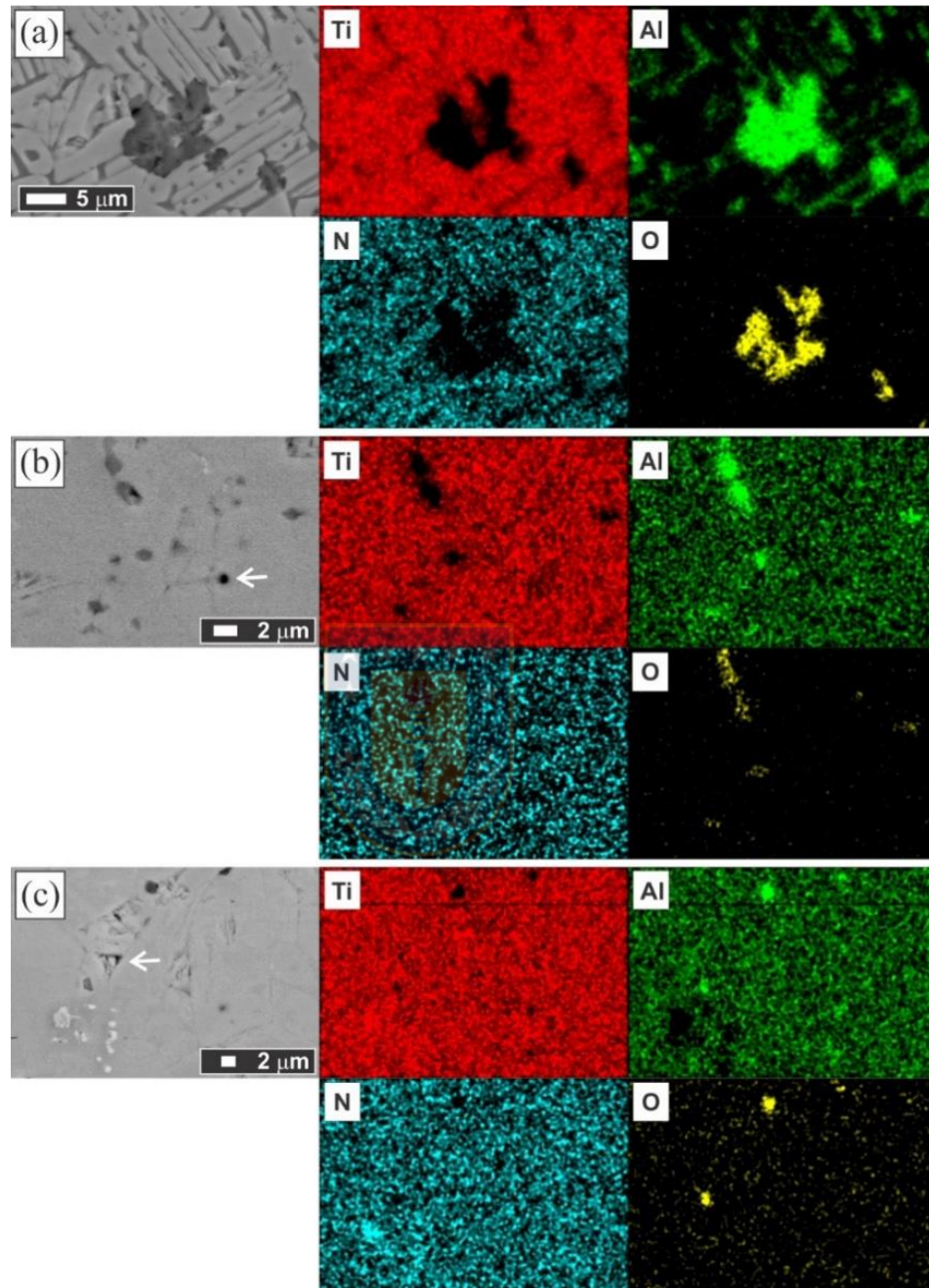


Figura 5.4. Imágenes SEM de las muestras pulidas y sin atacar con los mapas elementales de la misma área para Ti (rojo), Al (verde claro), N (azul claro) y O (amarillo) para la a) zona fronteriza externa de MAX-1200, b) Zona media MAX-1200 y c) Zona media MAX-1300.

Las superficies de fractura de las muestras MAX-1200 y MAX-1300 se muestran en las Figuras 5.5a-b y 5.5c-d, respectivamente. La falla es una combinación de fracturas frágiles, lo cual es habitual en los materiales cerámicos. Concretamente, se observaron fracturas intergranulares y transgranulares (algunas se señalan con flechas blancas en las Figuras 5.5b y 5.5d), y la fractura transgranular presenta el carácter estructural de capas que es típico de las fases MAX. Las superficies de fractura revelaron una morfología de granos mixtos con granos equiaxiales y en forma de placa. Este último, mostró un rápido crecimiento de grano (alrededor del doble) al aumentar la temperatura de sinterización de 1200 (MAX-1200) a 1300°C (MAX-1300), pasando los granos en forma de placa de ~18 y 5 μm (longitud y ancho medios tamaño) a ~30 y 10 μm , respectivamente. La relación de aspecto de grano promedio para las muestras obtenidas a 1200 y 1300°C corresponde a 3.3 y 3.1, respectivamente, lo que indicaría una dirección de crecimiento no preferencial de los granos de Ti_2AlN al variar la temperatura de sinterización.

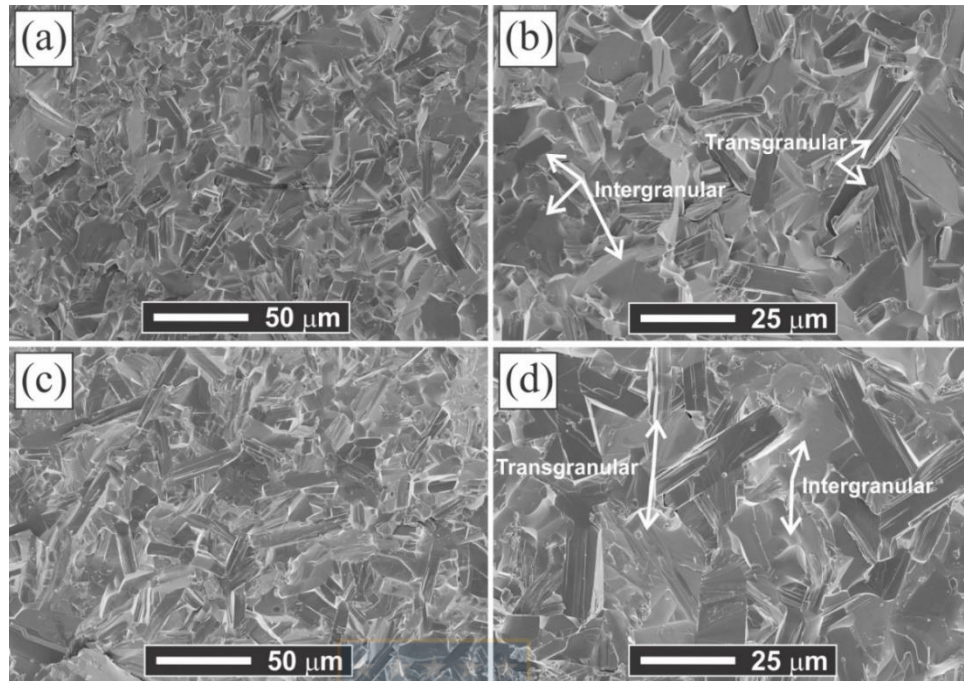


Figura 5.5. Imágenes SEM de las superficies de fractura para (a, b) MAX-1200 y (b, d) MAX-1300.

La densidad aparente medida por Arquímedes de las muestras MAX-1200 y MAX-1300 fue muy similar y alcanzó un $96 \pm 1\%$ de la densidad relativa. Según la literatura, la obtención de una densificación completa en la fase Ti_2AlN MAX es difícil por SPS, cuyos valores no se informaron claramente y en los pocos informes solo se menciona que las muestras obtenidas son casi completamente densas. Cui et al. informó una densificación del 99% utilizando una mezcla de Ti/Al/TiN consolidada por SPS reactivo [51] y Ming et al. informaron una densificación del 97.9% utilizando una mezcla de Ti/Al/TiN consolidada por prensado en caliente reactivo [47]. Parece que la única forma de obtener una fase densa de Ti_2AlN es usar un tiempo de consolidación muy largo como Barsoum et al. reportaron (1400 ° C y 40 MPa durante 48 horas usando HIP reactivo) [43], pero

suponiendo la desventaja de tener entre 10 y 15% en peso de fases auxiliares y los mayores costos asociados. Los valores de dureza obtenidos para las muestras MAX-1200 y MAX-1300 corresponden a 4.4 ± 0.1 GPa y 4.0 ± 0.1 GPa, respectivamente, que al comparar con su tamaño de grano respectivo, notaron que la dureza dependería del tamaño medio de grano de la fase MAX Ti_2AlN . Además, estos valores están de acuerdo y en el rango de los pocos valores reportados previamente.



CAPITULO 6.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LA MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELÉCTRICAS DE COMPUESTOS Cu-MAX (Ti₂AlN) OBTENIDOS POR PENSADO EN CALIENTE

6.1 Marco teórico y estado del arte

El cobre se ha utilizado ampliamente en aplicaciones eléctricas y electrónicas debido a su excelente relación conductividad eléctrica/costo, buena resistencia a la corrosión, maquinabilidad y resistencia a la fatiga [3], pero sus propiedades mecánicas son limitadas. Es por esto que diferentes compuestos y aleaciones base Cu han sido constantemente investigados para abordar los requisitos de su utilidad en aplicaciones funcionales. Los mecanismos de endurecimiento involucrados en los compuestos de matriz metálica han sido discutidos previamente por varios grupos de investigación [76-78]. Se ha demostrado que la formación de solución sólida, el endurecimiento por deformación en frío y el refinamiento del grano son efectivos como mecanismos de reforzamiento de los metales, sin embargo, reducen drásticamente la conductividad eléctrica del material [9, 10]. Este problema puede superarse centrándose en el método de endurecimiento por dispersión, utilizando partículas de segunda fase como óxidos, carburos, nitruros, entre otros como refuerzo [79]. Por este lado, los compuestos de matriz de Cu con refuerzos cerámicos han recibido gran atención debido a su excelente combinación de conductividades térmicas y eléctricas, estabilidad

microestructural y retención de resistencia a temperaturas elevadas [80]. Los compuestos a base de Cu exhiben una combinación única de propiedades de sus constituyentes, que se mejoran en comparación con la matriz de Cu (no reforzada) pura. Las propiedades se pueden adaptar y manejar variando la cantidad de partículas de refuerzo, debido a que la microestructura depende en gran medida de esta variable.

En general, las diferentes estrategias para dispersar las partículas de refuerzo se clasifican como métodos *ex situ* o *in situ* [81]. La pulvimetalurgia (PM), clasificada como método *ex situ*, se considera un método eficiente para dispersar homogéneamente los refuerzos, que es el factor más importante para mejorar las propiedades mecánicas de los compuestos [10]. Entre la variada oferta de refuerzos disponibles, las fases MAX han demostrado ser eficientes para el fortalecimiento del Cu sin una reducción drástica de su conductividad eléctrica [7, 11-15, 82, 83]. Sin embargo, aún no se han reportado investigaciones sistemáticas sobre el efecto de la fase MAX Ti_2AlN sobre las características microestructurales, estructurales y funcionales de los compuestos basados en Cu.

El presente capítulo se centra en estudiar sistemáticamente el efecto de la cantidad de refuerzo (Ti_2AlN) en la microestructura y su influencia en las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales compuestos de Cu-MAX producidos por prensado en caliente. Se utilizaron temperaturas de sinterización relativamente bajas para la consolidación del cobre para evitar posibles reacciones entre la matriz y el refuerzo.

6.2 Metodología

Se prepararon mezclas en polvo de Cu (99,5% de pureza suministrada por Alfa Aesar) y polvos de Ti_2AlN producidos en nuestro laboratorio usando 0, 2.5 y 5 % en peso de fase MAX Ti_2AlN como partículas de refuerzo. Estas mezclas se obtuvieron homogeneizando y mezclando en un molino de bolas a 150 rpm durante 1 hora. Los polvos de partículas de refuerzo (Ti_2AlN) utilizados para la preparación de mezclas de polvo se obtuvieron taladrando las muestras bulk de fase MAX que se sintetizaron mediante prensado en caliente a $1200^{\circ}C$ a 15 MPa durante 2 horas, cuyo estudio microestructural se reporta en el capítulo 4 de la presente tesis. La morfología y la microestructura de los polvos se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JSM-6380LV) y difracción de rayos X (DRX, Bruker, D4 Endeavor) cuyas mediciones se llevaron a cabo utilizando la línea Cu $K\alpha$ de 40kV y 20 mA dentro del rango de ángulo de difracción de $5-90^{\circ}$. Las fases se identificaron mediante la técnica de búsqueda de coincidencias utilizando la base de datos JCPDS. Las mezclas de polvo se pre-compactaron a temperatura ambiente en una matriz de acero endurecido, y los compactos en verde se introdujeron en una matriz de grafito con un diámetro interno de 25.4 mm. La consolidación de las mezclas en polvo se llevó a cabo mediante la técnica de prensado en caliente (HP) en atmósfera inerte de Ar (99,999% de pureza, Indura Chile). El molde se colocó en un horno HP (HP-20 Thermal Technology Systems, EE.UU.) para el tratamiento térmico y la matriz se sometió a una presión uniaxial de 30 MPa durante 30 minutos a la

temperatura de sinterización correspondiente (500, 600 o 700°C), con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10°C·min⁻¹.

Las muestras sinterizadas se denotaron de acuerdo con sus parámetros de procesamiento (Tabla 6.1). Las densidades de las muestras sinterizadas se midieron por el método de Arquímedes utilizando agua doblemente destilada (ASTM E373). A modo de comparación, la densidad teórica de los compuestos de Cu-MAX se calculó utilizando la regla de las mezclas al considerar las densidades de Cu y Ti₂AlN como 8.96 y 4.30 g·cm⁻³, respectivamente.

Tabla 6.1. Nomenclatura de las muestras consolidadas

% Ti₂AlN (% en peso)	Temperatura de sinterización (°C)	Notación
0	500	Cu-0MAX500
	600	Cu-0MAX600
	700	Cu-0MAX700
2.5	500	Cu-2.5MAX500
	600	Cu-2.5MAX600
	700	Cu-2.5MAX700
5	500	Cu-5MAX500
	600	Cu-5MAX600
	700	Cu-5MAX700

La microdureza de las muestras sinterizadas se determinó utilizando un micro durómetro *Struers* con una carga de 10 N aplicada durante 10 s. Se hicieron diez indentaciones en cada muestra. La dureza Vickers se determinó

mediante la relación de la carga aplicada a través de un penetrador definido geoméricamente al área de contacto (proyectada) de la impresión resultante usando la siguiente ecuación:

$$Hv = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad (6.1)$$

donde "P" es la carga aplicada (Kg) y "d" es la longitud diagonal de la indentación (mm). Para medir la resistividad eléctrica, se prepararon barras rectangulares de 3×4×30 mm a partir de las muestras prensadas en caliente y las mediciones de resistencia, se llevaron a cabo utilizando un ohmímetro digital de baja resistencia (DLRO, AVO Biddle 247002). La resistividad eléctrica (ρ) se calculó utilizando la Eq. (6.2):

$$\rho = \frac{R \times A}{L} \quad (6.2)$$

donde "R" es la resistencia, "A" es el área y "L" es la longitud de la muestra. Además, se realizaron pruebas de flexión a las mismas muestras utilizando una máquina de prueba universal (Instron 5505) a una velocidad de carga de 0.3 mm·min⁻¹. La resistencia mecánica de los materiales compuestos se determinó por la carga máxima alcanzada "F" y la resistencia a la flexión se obtuvo utilizando la Eq. (6.3)

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2ws^2} \quad (6.3)$$

donde "L" es la distancia entre los soportes (15 mm), "w" es el ancho de la placa de la muestra y "s" es el grosor de la muestra [84].

La microestructura de las muestras sinterizadas se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo HITACHI

(FESEM), modelo S-4800, equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía Bruker-XFlash 4010 (EDS). Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se llevaron a cabo para caracterizar las fases cristalinas presentes en las muestras usando un difractómetro Bruker AXS D4 Endeavor usando radiación Cu-K α . Los datos de DRX se registraron en geometría convencional de Bragg-Brentano para escaneos de 2θ que varían de 30 a 90 ° con un ancho de paso de 0.02 ° y un tiempo de conteo de 2 s/paso. Se empleó una corriente de 20 mA y un voltaje de 40 kV como configuración del tubo. Las fases cristalinas presentes en los patrones DRX se determinaron utilizando el software DIFFRACplus EVA de Bruker AXS y la base de datos JCPDS.

Las muestras TEM se obtuvieron por haz de iones de foco (FIB) en una estación de haz transversal Zeiss Auriga que funciona a 30 kV, siguiendo el método de extracción in situ [85]. Las imágenes del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) y el Scanning-TEM han sido obtenidos por FEI TALOS F200S equipado con sistemas de espectrometría de rayos X dispersivos de energía Super-X (FEI ChemiSTEM) provistos de su software específico para adquisición y datos procesamiento (software Oxford INCA® y Thermo Fisher Velox®, respectivamente). La distribución elemental y la composición química de las muestras se han estudiado en condiciones STEM a 200 kV mediante espectroscopía de rayos X (EDS).

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Caracterización microestructural y morfológica de los polvos de partida

La morfología de los polvos de partida correspondientes a Cu y Ti_2AlN utilizados para los compuestos Cu-MAX se muestra en las Figuras 6.1a y 6.1b, respectivamente. El polvo de Cu consiste en partículas con tamaños entre 20-50 μm y una morfología irregular. Por otro lado, los polvos de fase MAX Ti_2AlN son angulares y exhiben una amplia gama de tamaños de partículas de 1 a 20 μm aproximadamente. El patrón DRX para Cu (Figura 6.1c) presenta reflejos de difracción a 43.2, 50.3 y 74.1°, que corresponden a las reflexiones (111), (200) y (220) del Cu, respectivamente. Por otro lado, para la DRX de los polvos Ti_2AlN (Figura 6.1f), las fases principales presentadas son Ti_2AlN (tarjeta JCPDS No.:18-0070) y TiN (tarjeta JCPDS No.:38-1420). Según lo discutido por Cui et al., el TiN y el TiAl son subproductos que se pueden obtener durante la síntesis de las fases MAX y, por lo tanto, con frecuencia coexisten con ellos [51]. El análisis cuantitativo de fase realizado por el refinamiento de Rietveld estima la presencia de TiN en alrededor de 6 % en peso.

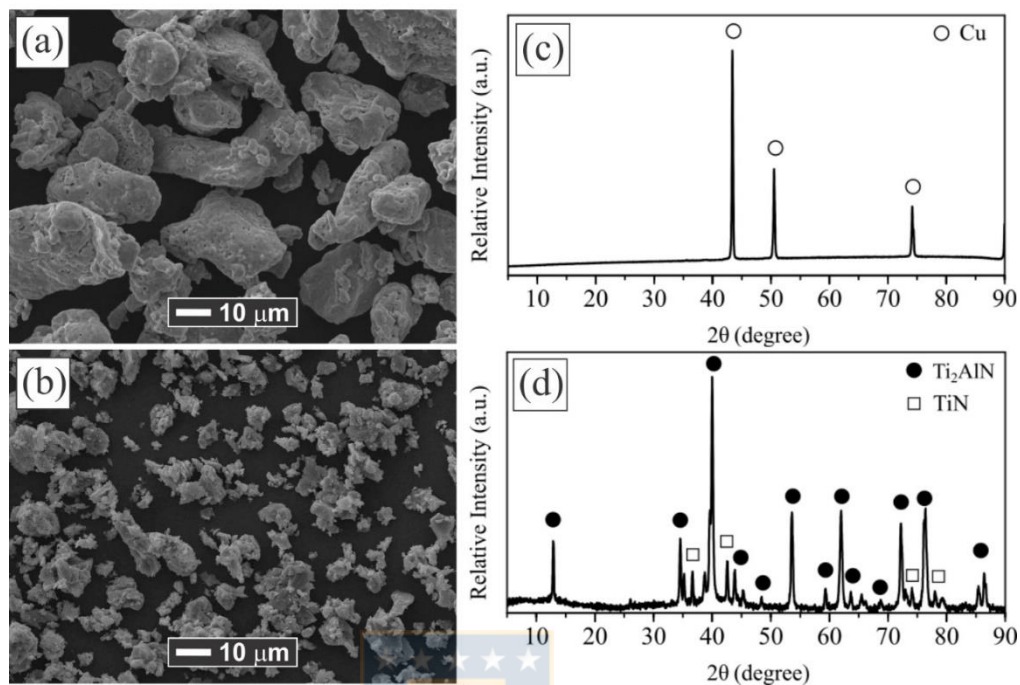


Figura 6.1. Imágenes SEM de a) polvos de Cu y b) polvos de Ti_2AlN utilizados para los compuestos de Cu-MAX. Los patrones DRX que se muestran en c) y d) corresponden a los polvos de fase Cu y Ti_2AlN MAX, respectivamente.

6.3.2 Caracterización microestructural de los compuestos Cu-MAX

Las características estructurales de los compuestos de Cu- Ti_2AlN fueron estudiadas mediante DRX. Los patrones de DRX de los compuestos Cu-MAX consolidados se muestran en la Figura 6.2. Las fases presentes se identificaron mediante la búsqueda de coincidencias utilizando la base de datos JCPDS. Para todas las muestras, la fase principal presentada fue Cu (número de tarjeta JCPDS: 04-0836) cuyos reflejos se representan cerca de las posiciones 43.2, 50.3 y 74.1° 2θ. Como se esperaba, para las muestras no reforzadas (Cu-0MAX), solo se observó Cu. Para las muestras reforzadas, los

reflejos de difracción de la fase MAX Ti₂AlN no son claramente visibles debido a sus relativamente bajas intensidades, en comparación con el Cu, y/o debido a la baja cantidad de Ti₂AlN (2.5 o 5% en peso). El reflejo de intensidad máxima del Ti₂AlN, correspondiente al plano cristalográfico (103), se detectó en las muestras consolidadas a 500°C y 600°C (ver el zoom para los patrones DRX correspondientes entre 39 y 41 ° en las Figuras 6.2a y 6.2b).

Por otro lado, se observa que todos los reflejos de Cu son simultáneamente: a) desplazados hacia ángulos más pequeños y b) ligeramente reducidos en intensidad, al incrementarse la de Ti₂AlN (% en peso) para todas las temperaturas de sinterización. La posición 2θ observada del reflejo de intensidad máxima de Cu para todas las muestras se presenta en la Tabla 6.2. El ángulo de difracción de este reflejo depende de varios factores, como la presencia de fallas de apilamiento [86, 87], microdeformación [88], la cantidad de soluto en solución o, cuando se desplaza el eje del difractor [89]. La ley de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$), donde "d" es la distancia del plano de átomos paralelos, "λ" es la longitud de onda incidente y "θ" es el ángulo entre la luz incidente y el plano de cristal, brinda información sobre la relación entre la red (que se puede obtener de "d") y la posición de pico (θ) e indica que cuanto menor es θ, mayor es la constante de la red. Además, se observa una notable reducción progresiva de la intensidad máxima para la reflexión (103) de la fase MAX Ti₂AlN a temperaturas de sinterización más altas, cuyo reflejo prácticamente no se observa a la temperatura de sinterización más alta utilizada. Entonces, el cambio de la

posición de los reflejos de DRX está asociado al aumento en el parámetro de red que, junto con los hallazgos de HR-TEM, indicaría la formación de una solución sólida sustitucional de Ti y/o Al en Cu, debido al hecho de que los átomos de soluto (Ti : 0.147 nm y/o Al: 0.143 nm) y los átomos de solvente (Cu: 0.128 nm) son de tamaño similar, lo que hace que los átomos de soluto ocupen sitios de red [90].

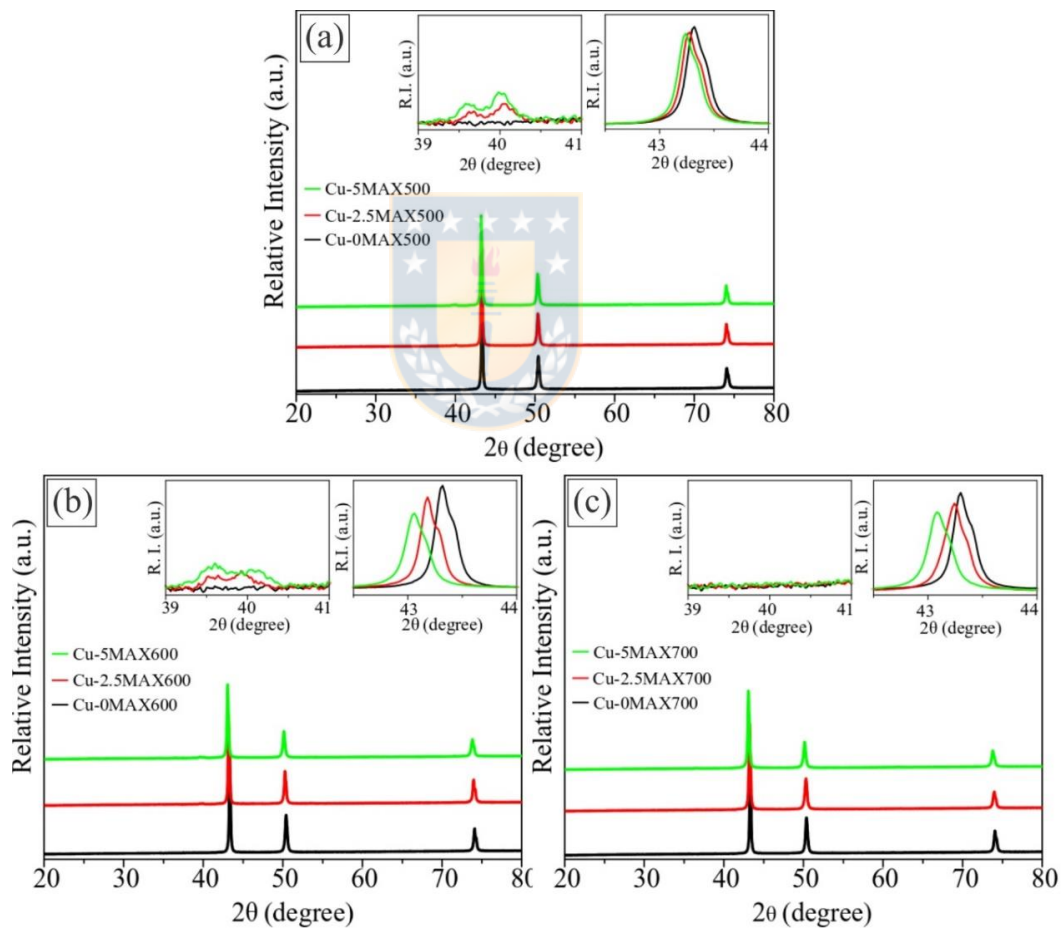


Figura 6.2. Patrones de DRX de los compuestos Cu-MAX consolidados obtenidos a diferentes temperaturas de sinterización a) 500°C, b) 600°C y c) 700°C.

Tabla 6.2. Posiciones 2θ observada del pico de Cu (111) y parámetros microestructurales de las muestras de compuestos de Cu-MAX obtenidos por el análisis de Rietveld.

Muestra	Posición observada θ del reflejo Cu(111)	Tamaño de cristalita promedio (nm)	Parámetro de red a (nm)
Cu-0MAX500	43.32	112	0.3618
Cu-2.5MAX500	43.27	111	0.3617
Cu-5MAX500	43.24	106	0.3617
Cu-0MAX600	43.31	119	0.3618
Cu-2.5MAX600	43.18	120	0.3616
Cu-5MAX600	43.06	90	0.3621
Cu-0MAX700	43.30	114	0.3619
Cu-2.5MAX700	43.24	85	0.3621
Cu-5MAX700	43.08	77	0.3625

Las imágenes SEM de los compuestos de Cu-MAX consolidados se muestran en la Figura 6.3. Estas vistas microscópicas revelaron una distribución homogénea de las partículas de refuerzo (Ti_2AlN). Las flechas blancas denotan porosidad residual del proceso de sinterización. Como primer enfoque, se observa una disminución de la porosidad con el aumento

de la cantidad de partículas de Ti_2AlN (para 2.5 y 5% en peso), que están en concordancia con la densidad relativa determinada por el método de Arquímedes y presentada en la esquina inferior derecha de las micrografías de la Figura 6.3.

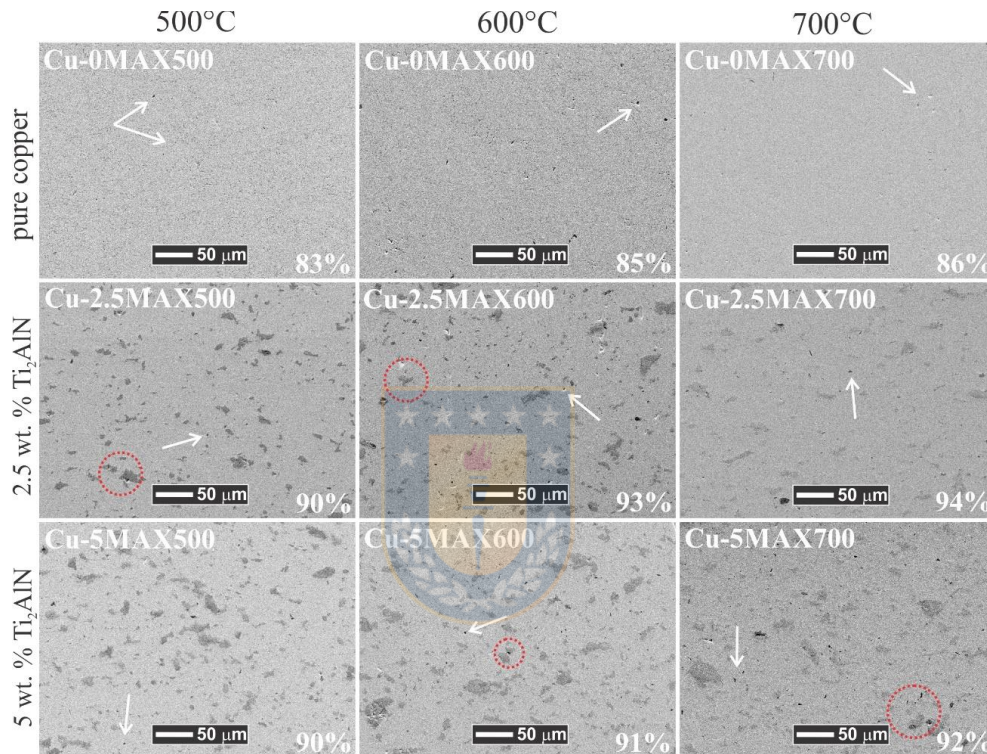


Figura 6.3. Imágenes SEM de compuestos Cu-MAX consolidados a diferentes temperaturas (500, 600 y 700°C) y cantidades de Ti_2AlN (0, 2.5 y 5% en peso).

Además, al observar micrografías con mayores aumentos, se detectó un proceso de sinterización incompleto para el cobre puro consolidado a 500°C (Figura 6.4a). Como era de esperar, la densificación aumenta a temperaturas de sinterización más altas, lo que está representado por la reducción del tamaño de poro residual y la eliminación de los microporos de sinterización más pequeños, fenómenos que se observan al comparar las

imágenes SEM de las Figuras 6.4a y 6.4b (Cu consolidado a 500°C vs 600°C). Además, las partículas de Ti_2AlN dispersadas en el cobre promovieron la reducción del tamaño de poro residual de alrededor de 4 μm (Figura 6.4b) a 1 μm (Figura 6.4c), prácticamente ausentes a más de 600°C y 700°C (Figura 6.4d). A pesar de esto, no se alcanzó la densificación completa de los compuestos de Cu-MAX, y los valores de densidad relativa disminuyeron ligeramente al aumentar la cantidad dispersa de las partículas de Ti_2AlN a todas las temperaturas de sinterización. Este aspecto se atribuye a los poros observados dentro de las partículas de refuerzo más grandes (Figura 6.4c), formados posiblemente por efecto Kirkendall. Algunos de estos poros observados en los compuestos Cu-MAX están marcados con círculos rojos punteados en la Figura 6.3.

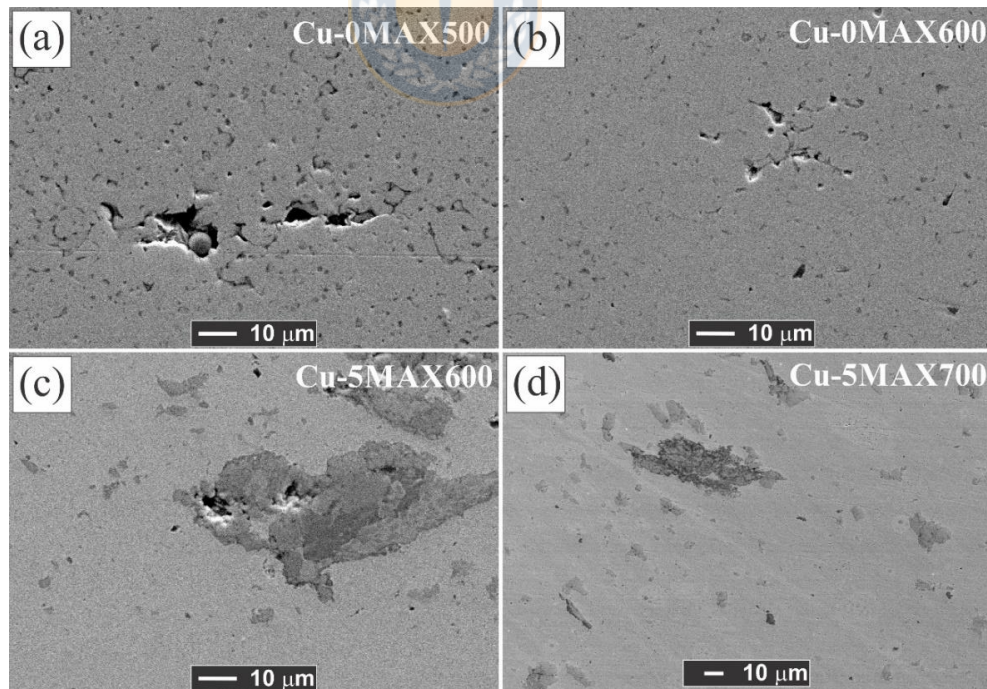


Figura 6.4. Imágenes SEM de a) Cu-0MAX500, b) Cu-0MAX600, c) Cu-5MAX600 and d) Cu-5MAX700.

Es notable que las fases de reacción formadas por la interacción de Ti_2AlN y Cu son diferentes, y dependen en parte del tamaño de partícula de la segunda fase y principalmente de la temperatura de sinterización utilizada para la consolidación de las mezclas de polvo. Por este lado, las imágenes SEM de partículas de refuerzo más grandes representativas para cada temperatura de sinterización utilizada en este estudio para la consolidación de los compuestos de Cu-MAX se muestran en la Figura 6.5, que revelaron una reacción de estado sólido entre el Ti_2AlN y el Cu. El análisis semicuantitativo EDS de las diferentes zonas marcadas en las Figuras 6.5a, 6.5b y 6.5c se presenta en la Tabla 6.3. Como es bien sabido, a mayor temperatura de sinterización, mayor velocidad de difusión, que produjo diferentes fases de reacción de difusión observadas en las Figuras 6.5a-c. A 500°C , se detectó la formación de pequeñas áreas de reacción (zona C). El análisis de composición EDS sugiere una relación atómica de $\text{Ti}:\text{Al}:\text{Cu}:\text{N} = 2:0.5:0.5:1$. Además, se identificó Ti_2AlN sin reaccionar a esta temperatura de sinterización (zona B). Luego, a 600°C de temperatura de sinterización, el Ti_2AlN permanece encerrado (zona E) por múltiples fases como se muestra en la Figura 6.5b. Mientras que los átomos de Cu se difunden dentro del Ti_2AlN , los átomos de Al se difunden fuera de la matriz de Cu (zona D) debido a la alta solubilidad de Al en Cu a esta temperatura (hasta 18% atómico) [91]. La formación de dos fases entre las zonas de Ti_2AlN puro y Cu corresponderían a fases ricas en Cu (zona F) y ricas en Ti (zona G), y se sospecha que se forman debido a la muy baja solubilidad mutua entre el Ti en el Cu, y viceversa ($<1\%$ atómico) [91]. Karakulak et al. [92] informó una interacción similar entre la matriz y las segundas partículas, durante el

estudio de los compuestos de Cu-Ti, obteniendo múltiples capas de diferentes fases intermetálicas, como CuTi_2 , Cu_2Ti , Cu_4Ti entre el Ti puro y el Cu puro. Finalmente, a 700°C de temperatura de sinterización, las partículas de Ti_2AlN más grandes se reemplazan completamente por una mezcla de fases de TiN, Ti-Cu y Ti-Cu-N, detectando la presencia de Al en casi todos ellos (Tabla 6.3) y la fase de TiN se encuentra de forma discontinua en el borde exterior de las partículas de refuerzo finales más grandes.



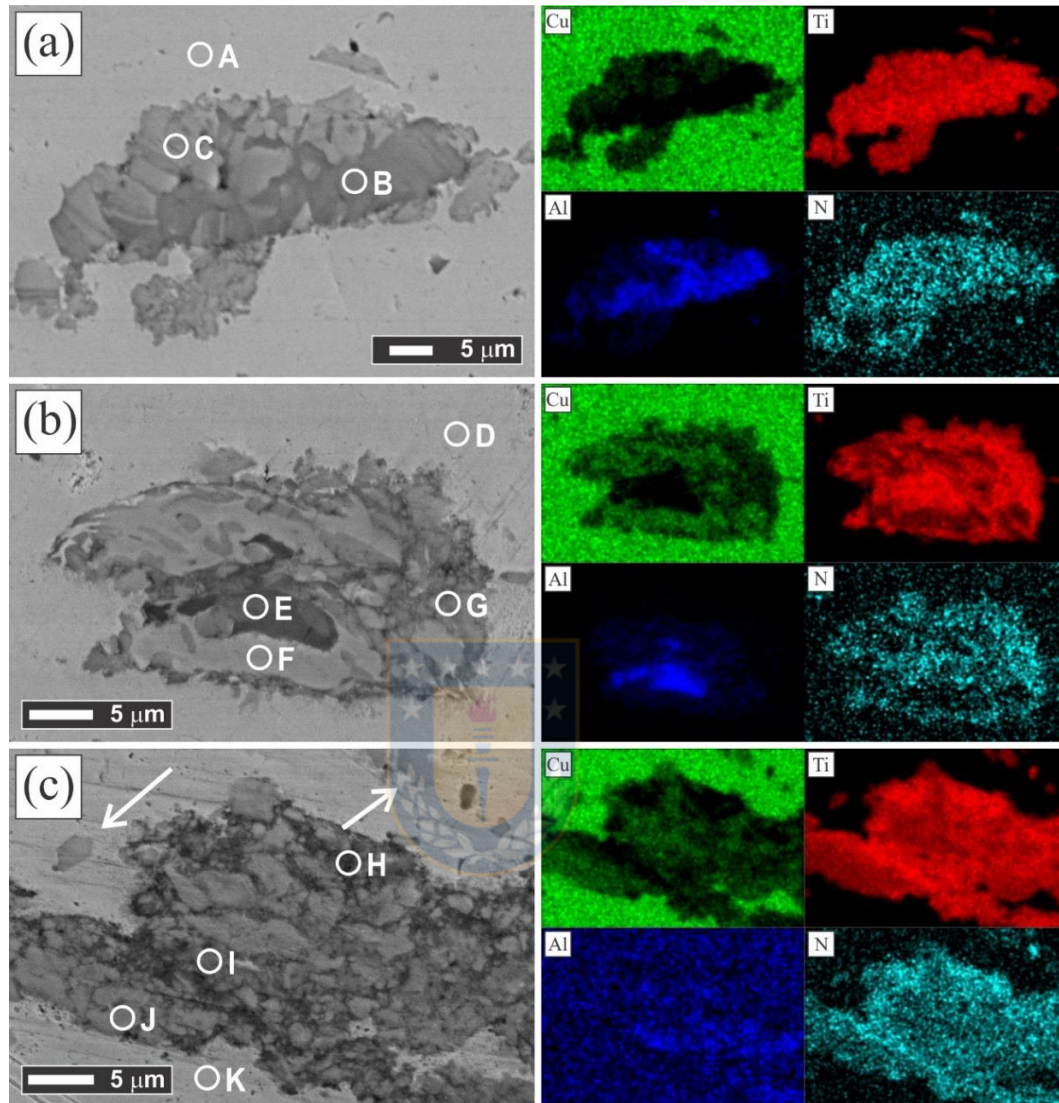


Figura 6.5. Imágenes SEM de las muestras pulidas y sin atacar con los mapas elementales de la misma área para Cu (verde claro), Ti (rojo), Al (azul) y N (azul claro) para las partículas MAX rodeadas por Cu (matriz) para a) Cu-5MAX500, b) Cu-5MAX600 y c) Cu-5MAX700.

Tabla 6.3. Porcentajes atómicos de las diferentes zonas de la Figura 6.5 determinadas por análisis EDS. Las zonas A, B y C corresponden a Cu-5MAX500, las zonas D, E, F y G corresponden a Cu-5MAX600 y las zonas H, I, J y K corresponden a Cu-5MAX700.

Zona	Ti	Al	N	Cu	Phase
A	-	-	-	100	Cu
B	55.1	31.8	13.1	-	Ti ₂ AlN
C	55.6	11.8	20.7	11.9	TiAlCuN
D	1.1	3.2	2.9	92.8	Cu s.s.
E	54.5	28.4	14.7	2.4	Ti ₂ AlN
F	30.2	16.6	-	53.2	Cu s.s.
G	48.1	1.4	32.2	18.3	Ti s.s.
H	55.5	1.3	38.5	4.7	TiN
I	66.1	6.3	-	27.6	Ti ₂ Cu
J	40.3	-	19.9	39.8	TiCuN
K	1.9	1.4	-	96.7	Cu s.s.

Por otro lado, las partículas de Ti₂AlN más pequeñas que 5 μm (Figuras 6.4c y 6.4d) parecen ser completamente afectadas debido a la interdifusión de átomos y exhiben una sola fase, con una cantidad insignificante de Al. Varios análisis de EDS a todas las temperaturas de

sinterización sugirieron una relación atómica de $\text{Ti}:\text{Cu}:\text{N}=2:2:1$. Otras de estas partículas de refuerzo más pequeñas se observan con flechas blancas en la Figura 6.5c. Algunas lamellas de la muestra Cu-5MAX500 se prepararon usando FIB y una de las zonas interesantes se presenta en la Figura 6.6a. Así también, la imagen STEM a gran aumento de la zona del rectángulo rojo punteado se presenta en la Figura 6.6b. Los mapas elementales revelados por los análisis EDS notaron 4 áreas, que están marcadas en el mapa elemental de Cu (Figura 6.6): la zona A corresponde a Cu puro con cantidades insignificantes de Al y Ti (Cu: 98.3, Al: 1.1 y Ti: 0.6 % atómico), las zonas B y D que tienen una composición atómica similar (Ti: 37, Cu: 39 y N: 21 % atómico) y la zona C que puede corresponder a TiN (Ti: 40 y N: 60 % atómico). Es notable que esta zona (Figura 6.6b) se haya encontrado en la muestra Cu-5MAX500, lo que sugiere que la reacción completa entre el Ti_2AlN y el Cu es factible a partir de más de 500°C . Además, que la zona de reacción de las partículas de refuerzo parece depender de su tamaño.

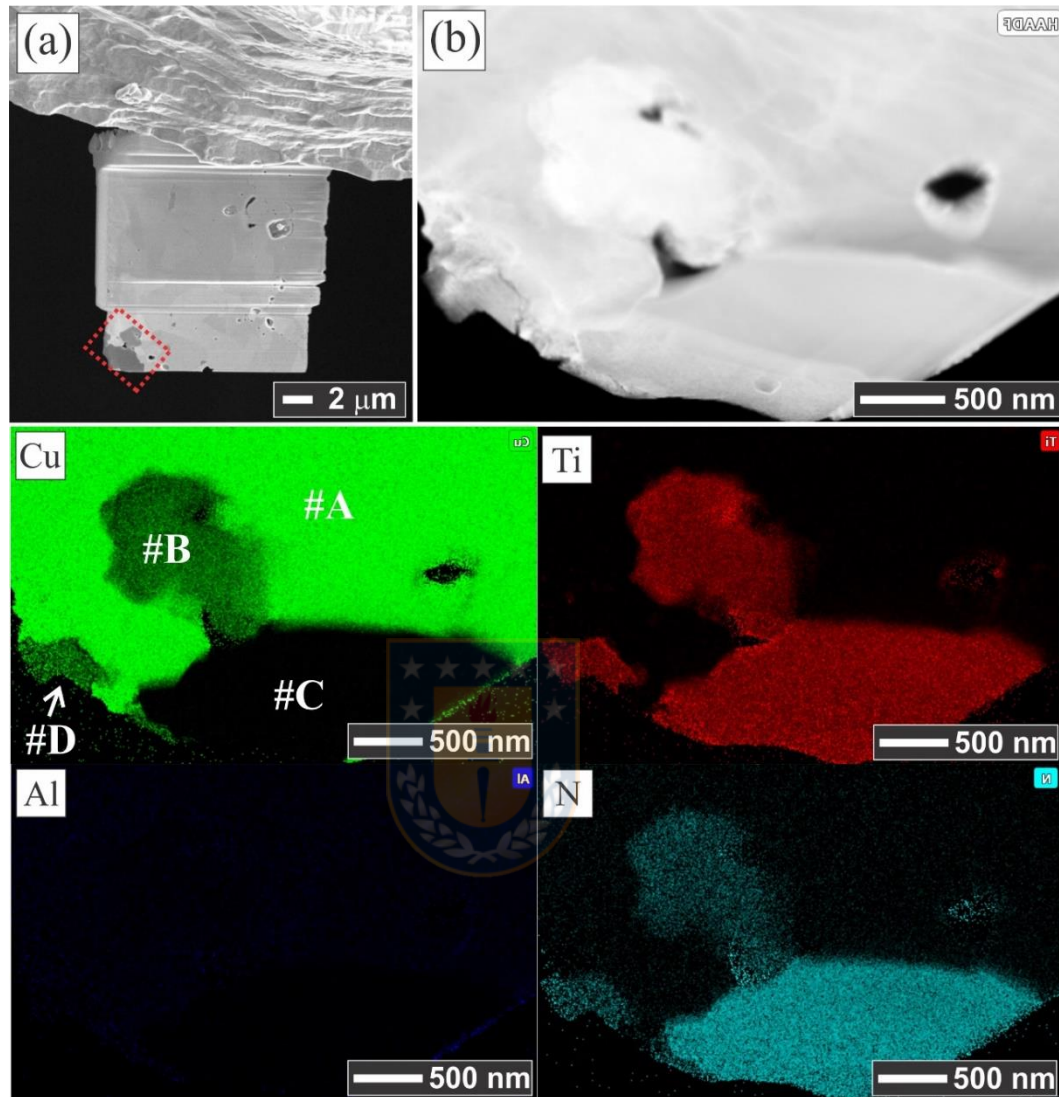


Figura 6.6. a) Imagen SEM de una preparación de muestra de Cu-5MAX500 por FIB y b) Imagen STEM obtenida en la zona de la lámina preparada y mostrada en la Figura 6.6a.

La microestructura de la zona D fue analizada en detalle por HAADF-STEM (Figura 6.7a). Se evidencia una estructura laminada que pertenece al sistema Cu-Ti-N y está compuesta de láminas intercaladas blancas y negras. En las imágenes HAADF-STEM, el contraste es aproximadamente

proporcional a $Z^{1.7}$, donde Z se refiere al número atómico [93]. La marcada diferencia de contraste entre las láminas sugiere diferentes composiciones principales, las zonas con un alto porcentaje de Cu ($Z=29$) están en blanco y las zonas con mayor porcentaje de Ti ($Z=22$) están en gris. El mapa elemental EDS (Figura 6.7d) confirma la evidencia de que las fases intercaladas son ricas en Ti y ricas en Cu, lo que además se verifica mediante el perfil lineal EDS (Figura 6.8). Las láminas poseen ~ 3 y 4 nm de espesor como se observa en las imágenes STEM y HR-TEM correspondientes, Figuras 6.7a-b y 6.7c, respectivamente. El perfil resultante del análisis de escaneo de líneas EDS llevado a cabo a lo largo de las láminas se presenta en la Figura 6.8 que muestra las diferencias entre ellas. En las láminas ricas en Ti, el porcentaje de Ti oscila entre 50 y 60 % atómico, con al menos 40 % atómico de N y cantidades menores de Cu. Por otro lado, en las láminas ricas en Cu, la cantidad de Cu es de alrededor de 80 % atómico y los porcentajes de Ti y N son inferiores a 15 % atómico. Recientemente se informó un comportamiento similar durante la producción de compuestos $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Cu}$ (relación de volumen 60-40) mediante AM y HP a 950°C , lo que provoca la fusión completa de las partículas de la fase MAX Ti_3AlC_2 , dejando Cu (Al) solución sólida y fases de TiC_x [21]. Además, un estudio microestructural detallado de la interfaz Cu- Ti_3AlC_2 usando TEM reveló que las partículas de la fase MAX son reemplazadas por capas alternativas (~ 150 nm cada una) de $\text{TiC}_{0.61}$ y Cu (Al), manteniendo la estructura natural en capas de MAX, cuyo comportamiento es muy similar al observado en el presente trabajo [94].

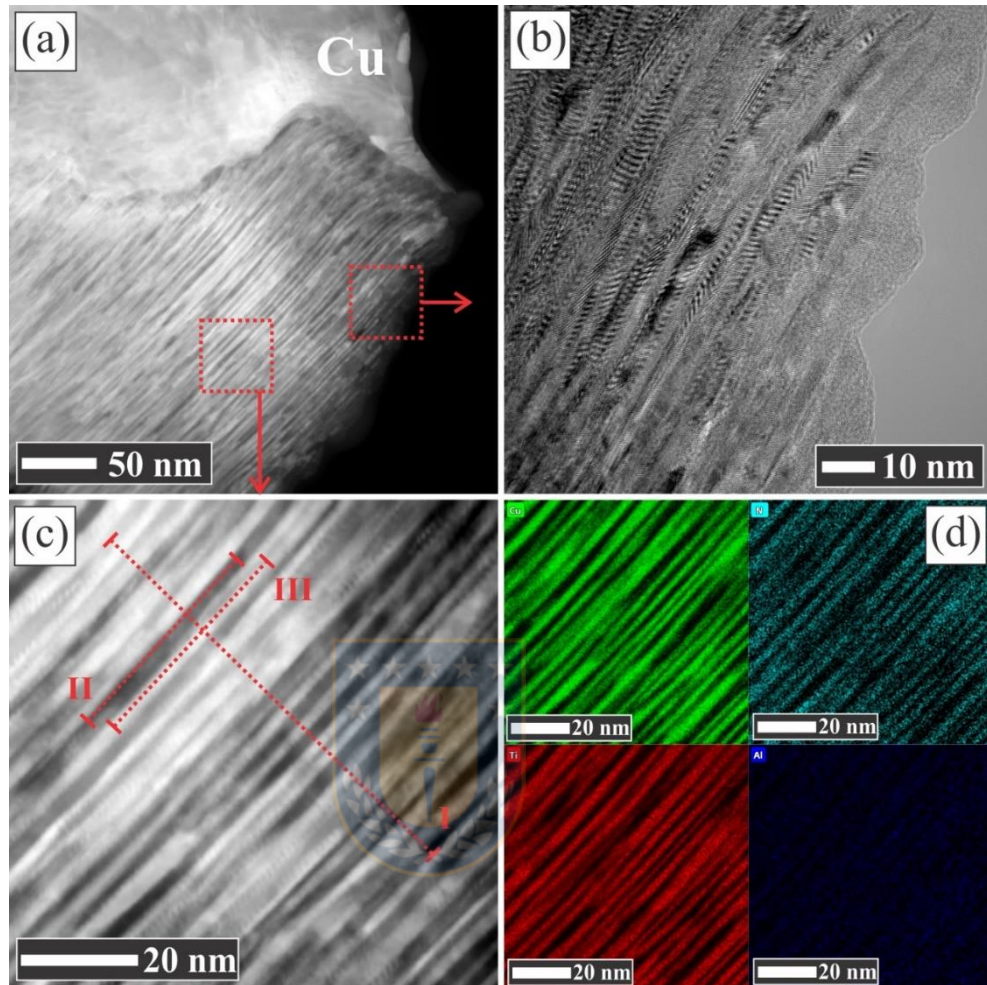


Figura 6.7. a) Imagen STEM de la zona #D de la Figura 5 (b). b) Imagen HR-TEM de la zona observada en la Figura 6a. c) Gran aumento de la imagen STEM de la Figura 6a. d) Mapa elemental coloreado de imágenes STEM de la c).

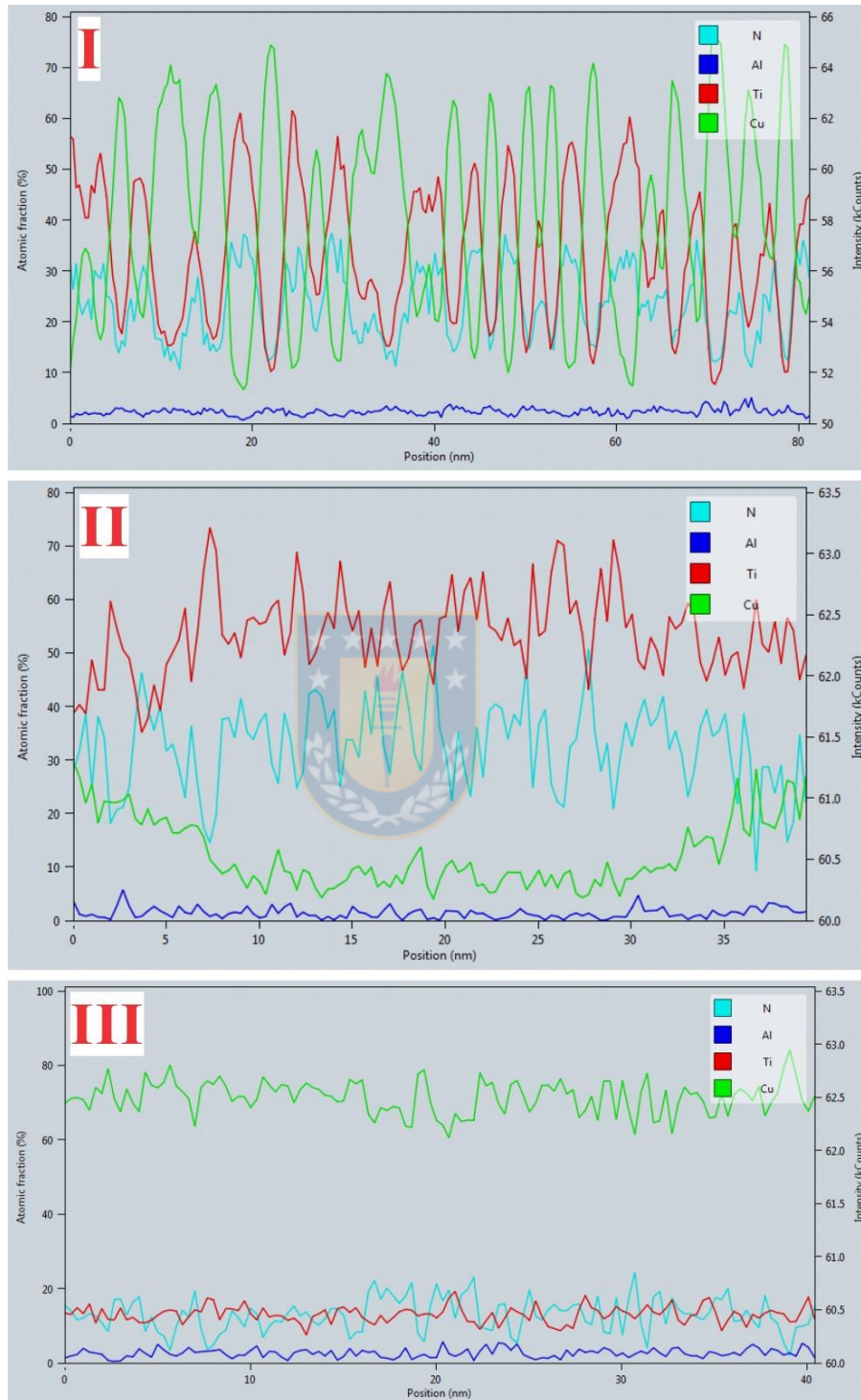


Figura 6.8. Análisis de escaneo de líneas EDS que corresponden a las zonas I, II y III se muestran en la Figura 6.7c.

6.3.3 Propiedades físicas, mecánicas y eléctricas de los compuestos de Cu-MAX

La microdureza (Vickers), resistencia a la flexión (MPa), densidad relativa (%) y los valores de conductividad eléctrica (IAC) de los compuestos Cu-MAX se investigaron y se presentan en la Tabla 6.4 y la Figura 6.9. Los valores de resistencia a la flexión para el puro Cu están en el rango de valores de varios estudios de compuestos basados en Cu obtenidos mediante pulvimetalurgia [83, 92, 95]. En general, se observa que la resistencia mecánica, la dureza y la resistividad eléctrica se incrementan a una temperatura de sinterización más alta y una mayor cantidad de refuerzo de Ti_2AlN , con un aumento sustancial de la dureza (de 0.48 a 1 GPa). Con respecto a los valores de resistencia a la flexión, incrementaron un 150% (de 355 a 885 MPa), pero con una disminución indeseable de la conductividad eléctrica del 80% (de 89 a 16 IACs), al comparar las condiciones de consolidación extremas utilizadas (muestras de Cu-0MAX500 y Cu-5MAX700). Además, se observó una mejora en la densificación al incorporar Ti_2AlN como partículas de refuerzo. A pesar de su porosidad ligeramente más alta, los compuestos de Cu-5MAX mostraron mayor dureza y resistencia a la flexión (con ductilidad similar) que los compuestos de Cu-2.5MAX (Tabla 6.4). Se ha informado que los poros/huecos formados durante la consolidación pueden ejercer efectos de fortalecimiento similares a los asociados a las partículas de la segunda fase [96, 97]. Aunque las fracciones de la segunda fase utilizadas en el presente estudio son bajas (hasta 5% en peso), la amplia distribución del tamaño de partícula y la formación de una

solución sólida de Cu (Al, Ti) alrededor de las partículas de refuerzo producirían un efecto de refuerzo combinado en el cobre [98].

Tabla 6.4. Valores de microdureza Vickers, flexural strength, densidad relativa, IACs (%) y valores de resistividad eléctrica de los compuestos Cu-MAX consolidados a diferentes temperaturas.

Parámetros	Cu-0MAX			Cu-2.5MAX			Cu-5MAX		
	500	600	700	500	600	700	500	600	700
Dureza (HV)	42.6	41.6	48.7	65.2	86.8	92.1	82.7	82.4	101.7
Flexural strength (MPa)	285	350	355	450	405	815	480	600	885
Densidad relativa (%)	83.4	85.4	86.4	90.4	93.9	94.4	89.9	91.2	92.7
IACs (%)	82	89	89	79	60	31	64	30	16
R ($\Omega \cdot m \times 10^{-8}$)	2.11	1.94	1.93	2.18	2.88	5.51	2.72	5.69	10.6

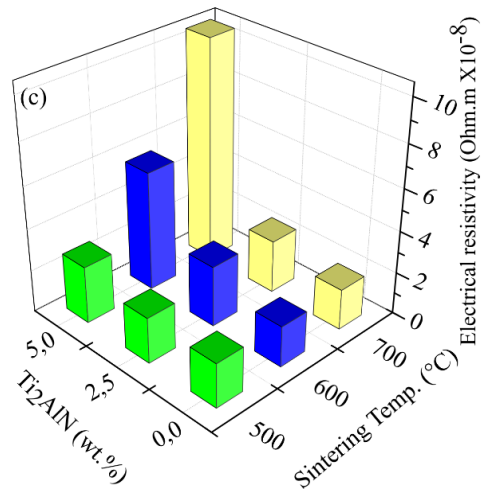
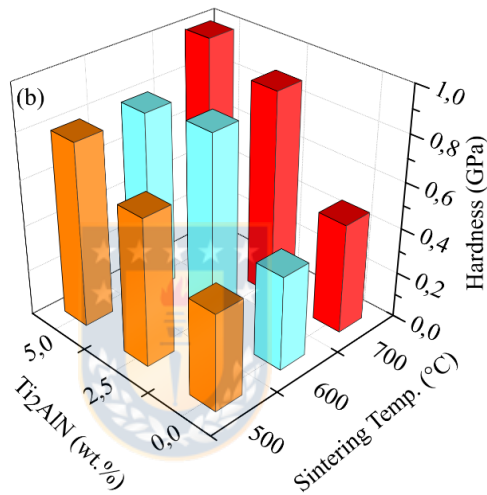
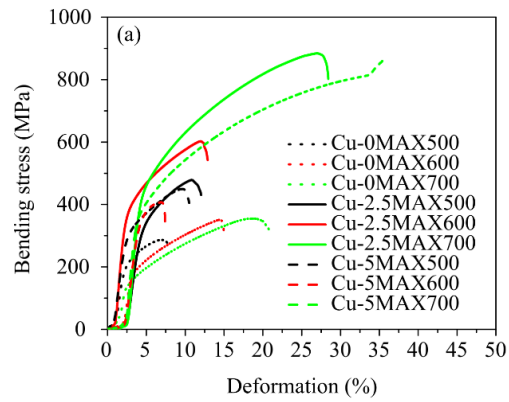


Figura 6.9. a) Curvas de flexión de esfuerzo-flexión y variación de b) dureza y c) resistividad eléctrica de los compuestos Cu-MAX.

A pesar de que la introducción de Ti_2AlN mejoró sustancialmente las propiedades mecánicas del Cu, la conductividad eléctrica se redujo significativamente, lo cual se atribuye a que los solutos (Ti y Al) y las partículas de la segunda fase dificultan los movimientos de los electrones. Esta desventaja en las propiedades eléctricas, debido a la formación de la solución sólida por la disolución parcial del refuerzo de partículas en fase MAX, se ha informado para los compuestos Cu- Ti_3AlC_2 obtenidos por prensado en caliente, pero que ocurren a temperaturas sobre 900 - 1150°C [99] (sinterización casi en fase líquida). En comparación con otros compuestos recientemente basados en Cu [92, 100], los compuestos de Cu- Ti_2AlN obtenidos por prensado en caliente exhibieron resultados promisorios. Para aplicaciones industriales a alta temperatura, los materiales deben tener un valor IACs superior a 50 [101], siendo esto logrado por algunos de los compuestos de Cu-MAX reportados en este capítulo.

CAPITULO 7.

CONCLUSIONES

Mediante los diversos estudios de molienda de alta energía llevados a cabo en vías de obtener polvos de refuerzo de fase MAX Ti_2AlN se identificó un importante efecto de los parámetros de molienda sobre la microestructura de los polvos producidos.

La influencia del proceso de activación mecánica en el desarrollo de la fase MAX Ti_2AlN mediante prensado en caliente se estudió con éxito a través de la reacción en estado sólido de dos mezclas de polvo: a) mezcla de Ti y AlN sin moler (NMAP) y b) mezcla de Ti y AlN activada mecánicamente (MAP). Las fases TiN y TiAl sin reaccionar observadas en las muestras NMAP-HP se redujeron al aumentar la carga utilizada en el prensado en caliente y, por lo tanto, se incrementó el contenido de la fase MAX Ti_2AlN . Por otro lado, en las muestras MAP-HP, la descomposición del SiO_2 proveniente de los medios de molienda permitió la formación de las fases Ti_5Si_3 y Al_2O_3 durante la reacción de estado sólido de Ti y AlN en el prensado en caliente. La presencia de estas fases y la mayor cantidad de TiN mejoró la densificación y la dureza de las muestras, las cuales poseen un alto contenido de fase MAX Ti_2AlN con menores tamaños de grano promedio el cual fue observado en las superficies de fractura.

En relación a la consolidación por SPS, la optimización de los parámetros SPS para obtener un material casi puro de fase MAX Ti_2AlN se preparó con éxito a partir de una mezcla de polvo de Ti:AlN en una relación molar de 2:1 utilizando temperaturas de sinterización de 1200 y 1300°C. Se reporta la importancia de usar polvos no mecánicamente activados para

obtener un material de única fase MAX Ti_2AlN . La microestructura final estaba compuesta de granos en forma de placa alargados y equiaxiales, y el mecanismo de formación de la microestructura interlaminada que es típico de las fases MAX fue revelado por la inhibición del desarrollo del Ti_2AlN debido a la formación de partículas de Al_2O_3 en una pequeña zona en el borde de la muestra MAX-1200. En este sentido, y debido a los buenísimos porcentajes de fase MAX obtenidos por prensado en caliente, se sugiere que el uso de una atmósfera de gas inerte (Argón o Helio) podría incrementar el porcentaje de la fase MAX. Por otra parte, la densificación de las muestras MAX-1200 y MAX-1300 fue muy similar y alcanzó ~96% de densidad relativa y sus valores de dureza fueron 4.4 y 4.0 GPa, respectivamente.

Finalmente, los compuestos de matriz de Cu reforzado en fase MAX Ti_2AlN se produjeron con éxito mediante prensado en caliente. La microestructura evidenció una reacción entre la matriz y las partículas de refuerzo, que en la difusión total de átomos de Al a la matriz de cobre mostró una microestructura inusual compuesta de solución sólida de Cu, Cu (Al, Ti) y partículas de Ti-Cu-N. Además, su microestructura nano laminar se atribuyó a la naturaleza de su estructura cristalina original (Ti_2AlN). El presente trabajo demostró que el contenido de Ti_2AlN en la matriz de cobre influye claramente en las propiedades mecánicas, físicas y eléctricas. Los valores de densidad, dureza y resistencia a la flexión del cobre están influenciados significativamente con bajas cantidades de refuerzo. La resistencia mecánica mostró un incremento sustancial de 355 a 855 MPa mientras se mantenía la ductilidad, al agregar 5% en peso de Ti_2AlN al cobre (consolidado a $700^{\circ}C$), lo que está asociado a los diversos efectos de

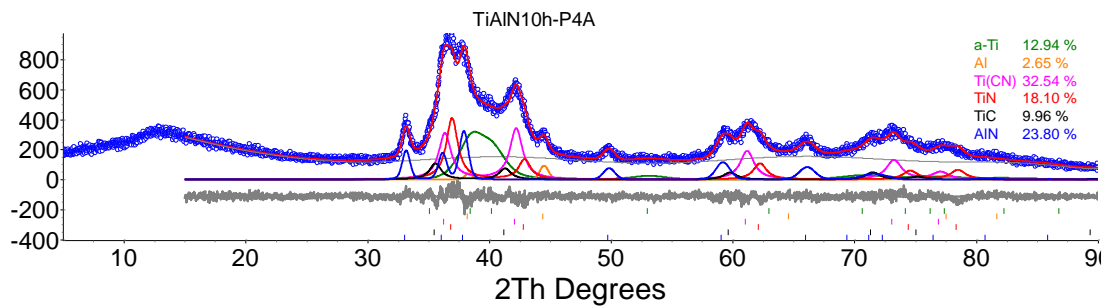
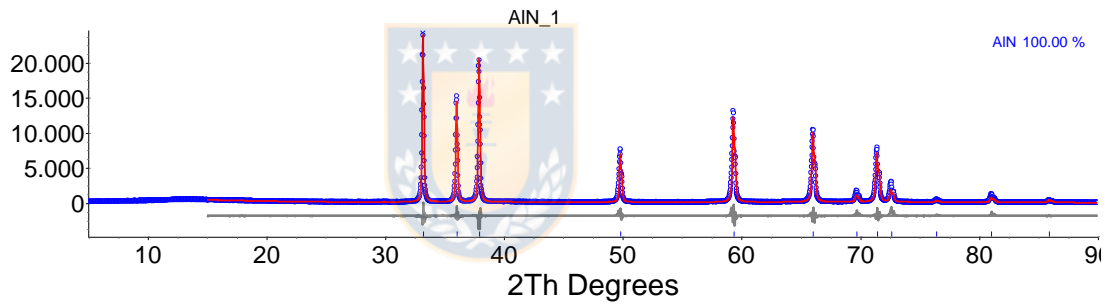
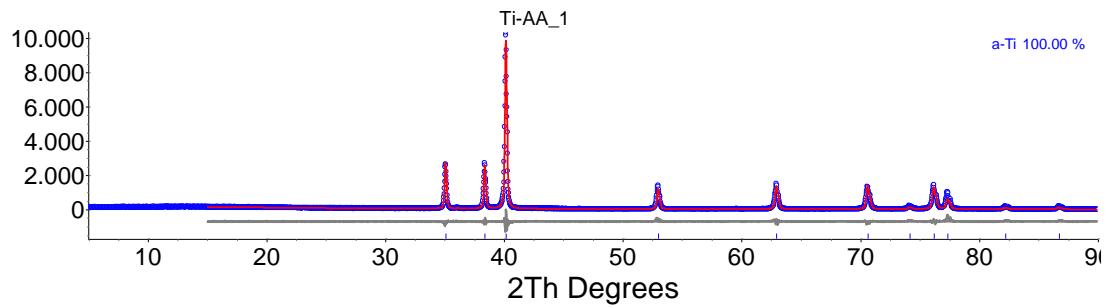
fortalecimiento inducidos por las adiciones de fase MAX. Sin embargo, esto se acompaña de una disminución de la conductividad eléctrica.

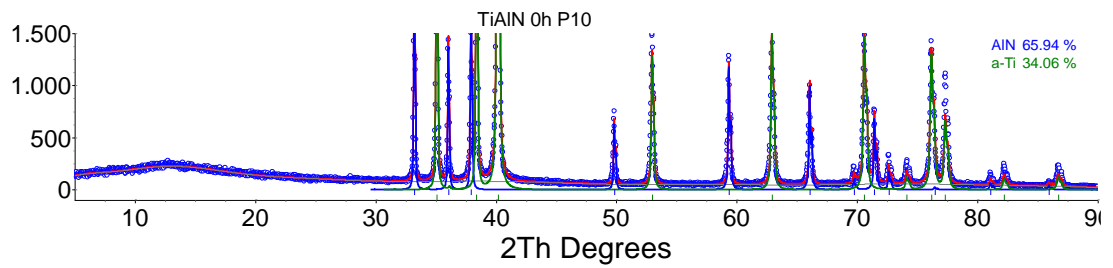
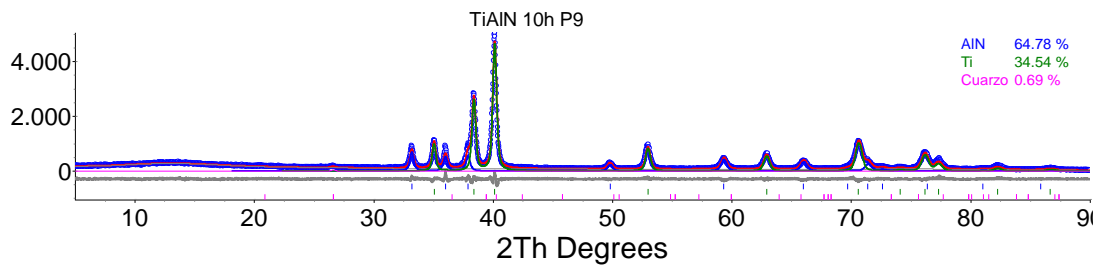
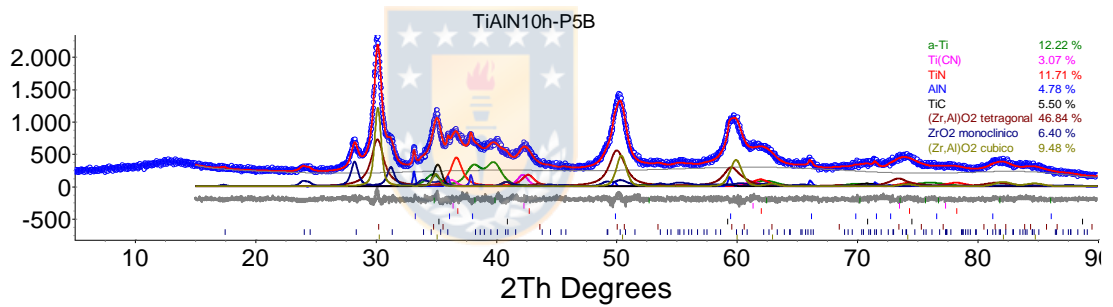
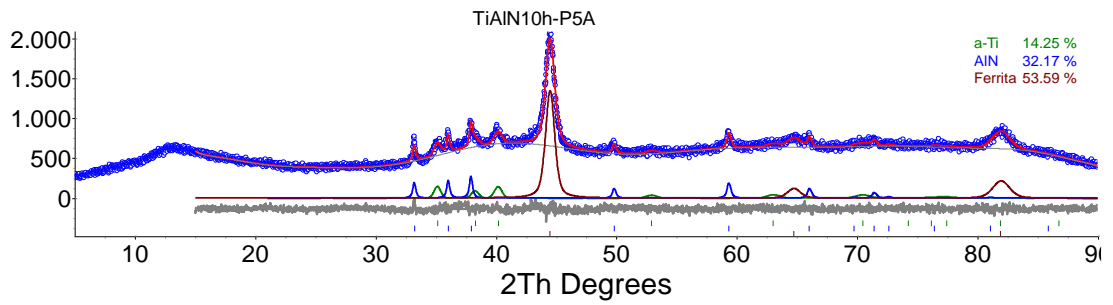
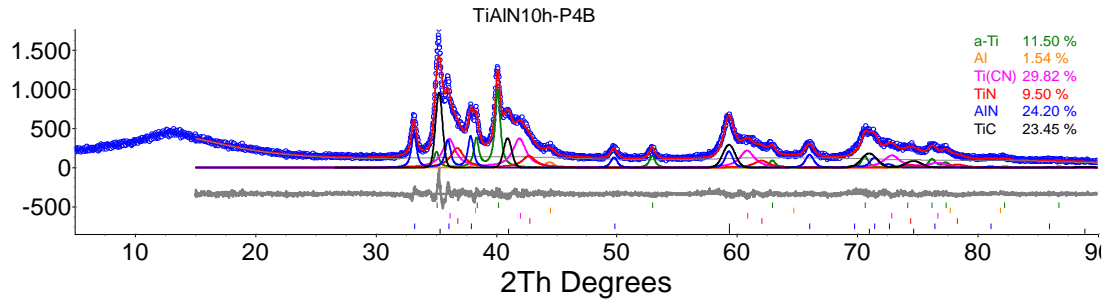


CAPITULO 8.

ANEXOS

8.1 Refinamientos Rietveld de los difractogramas de rayos X (DRX) de moliendas mecánicas de Tabla 3.1.





CAPITULO 9.

RESULTADOS DE PRODUCCION

Publicaciones generadas durante el doctorado

1. J. Usuba, A. Araújo, E. Goncalves, D. Macedo, **C. Salvo** and R. V. Mangalaraja. Flash sintering of one-step synthesized NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (NiO-GDC) composite (2019). *Materials Research Express*. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4f97>
2. C. Aguilar, **C. Salvo**, M. Sancy, D. Guzman, R.V. Mangalaraja, I. Alfonso. Efecto de la microestructura bimodal sobre propiedades mecánicas de espumas base titanio (2019). *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Suplemento S8 “Memorias del XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2017, 18-20 Octubre del 2017”.
3. F. Sanhueza, E. Valdebenito, R. Udayabhaskar, **C. Salvo**, S. Farhang, E. Elgueta, M. Parra, H. Bello and R. V. Mangalaraja. Effect of ultrasonic sonication time on the structural, optical and antibacterial properties of ceria nanostructures (2019). *Materials Research Express* 6, 095055. DOI: 10.1088/2053-1591/ab2e6c
4. **C. Salvo**, E. Chicardi, C. García-Garrido, J. A. Jiménez, C. Aguilar, J. Usuba and R.V. Mangalaraja. The influence of mechanical activation process on the microstructure and mechanical properties of bulk Ti₂AlN MAX phase obtained by reactive hot pressing (2019). *Ceramics International* 45, 17793-17799. 10.1016/j.ceramint.2019.05.350
5. **C. Salvo**, C. Aguilar, D. Guzmán, I. Alfonso and R. V. Mangalaraja. Mechanically enhanced novel Ti-based alloy foams obtained by hot pressing (2019). *Materials Science and Engineering: A* 759, 112-123. DOI: 10.1016/j.msea.2019.05.022
6. C. Aguilar, E. Pio, A. Medina, R. V. Mangalaraja, **C. Salvo**, I. Alfonso, D. Guzmán and L. Bejar. Structural study of novel nanocrystalline fcc Ti-Ta-Sn alloy (2019). *Metallurgical and Materials Transactions A* 50, 2061-2065. DOI: 10.1007/s11661-019-05152-w

7. **C. Salvo**, R. V. Mangalaraja, R. Udayabashkar, M. Lopez and C. Aguilar. Enhanced mechanical and electrical properties of novel graphene reinforced copper matrix composites (2019). *Journal of Alloys and Compounds* 777, 309-316. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.357
8. **C. Salvo**, C. Aguilar, S. Lascano, L. Perez, M. López and R. V. Mangalaraja. The effect of alumina particles on the microstructural and mechanical properties of copper foams fabricated by space-holder method (2018). *Materials Research Express* 5, 056514. DOI: 10.1088/2053-1591/aac250/meta
9. **C. Salvo**, C. Aguilar, R. Cardoso-Gil, A. Medina, L. Bejar and R. V. Mangalaraja. Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling (2017). *Journal of Alloys and Compounds* 720, 254-263. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.262

Presentaciones en eventos científicos durante el doctorado

- 2019** **C. Salvo**, R.V. Mangalaraja, M. López, J. A. Jimenez, C. Aguilar, E. Chicardi. Efecto de la temperatura de sinterización en las propiedades mecánicas y eléctricas de compuestos Cu-2.5MAX (Ti₂AlN) obtenidos por prensado en caliente. 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Valdivia, Chile.
- 2019** J. Usuba, A. J. M. Araújo, E. D. Gonzalves, D. A. Macedo, **C. Salvo**, R.V. Mangalaraja. Aplicación de la técnica flash sintering sobre el compuesto NiO-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (NiO-GDC). 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Valdivia, Chile.
- 2019** G. Abarzúa, J. Durango, J. Usuba, **C. Salvo**, R.V. Mangalaraja. Estudio de la dureza de diferentes rutas de procesamiento del compuesto de NiO-GDC para su aplicación de SOFCs. 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Valdivia, Chile.

- 2019** L. Zárraga, J. Durango-Petro, **C. Salvo**, J. Usuba, R.V. Mangalaraja. Síntesis de material de electrolito $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.8}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.8}\text{O}_{2.5}$ por el método de solución combustión para celdas de combustible de óxido sólido reversible (RESOC). 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Valdivia, Chile.
- 2019** M. López, J. Jiménez, **C. Salvo**, F. Sanhueza, R.V. Mangalaraja. La pulvimetalurgia de aleaciones compuestas magnéticas base cobre, una nueva alternativa de desarrollo y aplicación. 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Valdivia, Chile.
- 2019** P. Martín, E. Pio, O. Neves, **C. Salvo**, R.V. Mangalaraja, H.A. Colorado, C. Aguilar. Microestructura y propiedades magnéticas de la aleación de alta entropía FeNiCoCuMo producida mediante metalurgia de polvos. 19° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Valdivia, Chile.
- 2019** M. López, J.A. Jiménez, **C. Salvo**, F. Sanhueza and R.V. Mangalaraja. Soft magnetic copper based alloys produced by powder metallurgy. EuroPM 2019, Maastricht, The Netherlands.
- 2019** **C. Salvo**, E. Chicardi, J. A. Jiménez, C. Aguilar and R. V. Mangalaraja. Comparative study of Ti_2AlN MAX phase obtained by spark plasma sintering (SPS) and hot pressing (HP). XXVIII International Materials Research Congress, México.
- 2019** P. Martin, E. Pio, **C. Salvo**, C. Arnaldi, H. Colorado. The effect of bimodal strategy over microstructure and microhardness of a FeNiCoCuMo high-entropy alloy obtained via MA-HP. XXVIII International Materials Research Congress, México.
- 2018** M. López, J. Jiménez, H. Bello, **C. Salvo**, F. Sanhueza, J. Mardones, R. V. Mangalaraja. Aleaciones de cobre

- antibacterianas procesadas por pulvimetalurgia. XV Congreso Nacional de Materiales, I Iberian Meeting on Materials Science, España.
- 2018** C. Salvo, R. V. Mangalaraja, R. Udayabhaskar, M. López, C. Aguilar. Efecto de la adición de grafeno (GNS) sobre propiedades mecánicas y eléctricas del cobre. 18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET, Bariloche, Argentina.
- 2017** C. Aguilar, C. Salvo, S. Lascano, M. Sancy, D. Guzmán, R.V. Mangalaraja. Effect of bimodal microstructure on mechanical properties of Ti-based foams. 17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM, Chile.
- 2017** M. López, J. Jiménez, C. Salvo, J. Mardones, R.V. Mangalaraja. Desarrollo y caracterización de aleaciones de Cobre antibacterianas procesadas por pulvimetalurgia. 17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM, Chile.
- 2017** C. Aguilar, C. Salvo, A. Medina, L. Bejar, R.V. Mangalaraja. Synthesis of amorphous and nanocrystalline Ti-based intermetallics alloys through powder metallurgy. VI Congreso de Pulvimetalurgia, España.
- 2017** C. Salvo, C. Aguilar, R. Cardoso-Gil, S. Lascano, R.V. Mangalaraja. Effect of porosity and bimodal microstructure of Ti-based alloy foams consolidated by hot pressing. TMS 2017 146° Annual Meeting and Exhibition, United States.
- 2017** M. López, R.V. Mangalaraja, C. Salvo, F. Sanhueza, J. Jiménez. The effect of Ni on the structural, hardness and magnetic properties of $\text{Cu}_{90-x}\text{Co}_{10}\text{Ni}_x-7.5\%\text{SmCo}_5$ composite alloys prepared by powder metallurgy route. TMS 2017 146° Annual Meeting and Exhibition, United States.

2016 C. Salvo, M. López, C. Aguilar, R.V. Mangalaraja. Synthesis and characterization of Cu-SmCo₅ magnetic composite materials processed through powder metallurgy. XXV International Materials Research Congress, México.

2016 C. Salvo, C. Aguilar, R. Cardoso-Gil, S. Lascano, R.V. Mangalaraja. Effect of porosity and bimodal microstructure of Ti-based alloy foams consolidated by hot pressing. XXV International Materials Research Congress, México.



CAPITULO 10.

REFERENCIAS

1. Cochilco, *Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales 1997-2016*. 2017.
2. <https://atlas.media.mit.edu/es/profile/country/chl/>. 2017.
3. Han, T., et al., *In-situ fabrication of nano-sized TiO₂ reinforced Cu matrix composites with well-balanced mechanical properties and electrical conductivity*. Powder Technology, 2017. **321**: p. 66-73.
4. Suryanarayana, C. and N. Al-Aqeeli, *Mechanically alloyed nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2013. **58**(4): p. 383-502.
5. Cho, S., et al., *Multiwalled carbon nanotubes as a contributing reinforcement phase for the improvement of thermal conductivity in copper matrix composites*. Scripta Materialia, 2010. **63**(4): p. 375-378.
6. Marques, M., et al., *XRD, XPS and SEM characterisation of Cu–NbC nanocomposite produced by mechanical alloying*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109**(1): p. 174-180.
7. Ngai, T.L., W. Zheng, and Y. Li, *Effect of sintering temperature on the preparation of Cu–Ti₃SiC₂ metal matrix composite*. Progress in Natural Science: Materials International, 2013. **23**(1): p. 70-76.
8. Vala, S., et al., *Rotating tritium target for intense 14-MeV neutron source*. Fusion Engineering and Design, 2017.
9. Lu, L., et al., *Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper*. Science, 2004. **304**(5669): p. 422-426.
10. Botcharova, E., J. Freudenberger, and L. Schultz, *Cu–Nb alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment*. Journal of alloys and compounds, 2004. **365**(1): p. 157-163.
11. Zhang, J. and Y. Zhou, *Microstructure, mechanical, and electrical properties of Cu–Ti₃AlC₂ and in situ Cu–TiC_x composites*. Journal of Materials Research, 2008. **23**(4): p. 924-932.

12. Zhang, D.D., et al. *Preparation and Properties of Cu Matrix Reinforced with Ti₂AlN Ceramic Particles*. in *Key Engineering Materials*. 2014. Trans Tech Publ.
13. Wang, X.-s., et al., *Effect of Cr₂AlC content on the properties of a Cu-Cr₂AlC composite*. *Results in Physics*, 2016. **6**: p. 789-795.
14. Lapauw, T., et al., *A new method to texture dense Mn+ 1 AX_n ceramics by spark plasma deformation*. *Scripta Materialia*, 2016. **111**: p. 98-101.
15. Wu, J.Y. and K. Chai. *Strengthening of Cu-Ti₂SnC Composites due to Microstructural Changes in the Material*. in *Key Engineering Materials*. 2007. Trans Tech Publ.
16. Radovic, M. and M.W. Barsoum, *MAX phases: bridging the gap between metals and ceramics*. *American Ceramics Society Bulletin*, 2013. **92**(3): p. 20-27.
17. Farle, A.-S., et al., *A conceptual study into the potential of M_{n+1}AX_n-phase ceramics for self-healing of crack damage*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015. **35**(1): p. 37-45.
18. Schuster, J. and J. Bauer, *The ternary system titanium-aluminum-nitrogen*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1984. **53**(2): p. 260-265.
19. Gao, J., et al., *Thermodynamic analysis of the Ti-Al-N system*. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2008. **15**(4): p. 420-424.
20. Sun, Z., et al., *Ab initio study of M₂AlN (M= Ti, V, Cr)*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004. **17**(2): p. L15.
21. Wang, W., et al., *Sintering and properties of mechanical alloyed Ti₃AlC₂-Cu composites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2017. **685**: p. 154-158.
22. Kovalev, D.Y., M. Luginina, and A. Sytshev, *Reaction synthesis of the Ti₂AlN MAX-phase*. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2017. **58**(3): p. 303-307.
23. Mashhadi, H.A., et al., *Synthesis of AlN-TiN nanostructured composite powder by reactive ball milling and subsequent thermal treatment*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **506**(2): p. 653-660.

24. Gaffet, E. and F. Bernard. *Mechanically activated powder metallurgy processing: A versatile way towards nanomaterials synthesis*. in *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 2002. No longer published by Elsevier.
25. German, R.M., *Powder metallurgy and particulate materials processing: the processes, materials, products, properties, and applications*. 2005: Metal powder industries federation Princeton, NJ, USA.
26. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in materials science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
27. Murty, B.S. and S. Ranganathan, *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. International materials reviews, 2013.
28. Ma, E. and M. Atzmon, *Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems*. Materials Chemistry and Physics, 1995. **39**(4): p. 249-267.
29. Lü, L. and M.O. Lai, *Mechanical alloying*. 2013: Springer Science & Business Media.
30. Virji, M. and A. Stefaniak, *A review of engineered nanomaterial manufacturing processes and associated exposures*. 2014.
31. Salvo C. , e.a., *Study on the milling time and microstructural characterization of Ti-based amorphous phase and nanocrystalline intermetallic alloys obtained by high-energy ball milling* Journal of alloys and compounds, 2017: p. In press.
32. Aguilar, C., et al., *Mechanical alloying of Cu-xCr (x= 3, 5 and 8wt.%) alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **504**(1): p. 102-109.
33. Benjamin, J.S. and T.E. Volin, *The mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
34. Zhang, Y.F., L. Lu, and S.M. Yap, *Prediction of the amount of PCA for mechanical milling*. Journal of Materials Processing Technology, 1999. **89**: p. 260-265.

35. Akhlaghi, M., et al., *Self-propagating high-temperature synthesis of Ti₃AlC₂ MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture*. Ceramics International, 2018. **44**(8): p. 9671-9678.
36. Barsoum, M.W., *MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides*. 2013: John Wiley & Sons.
37. Barsoum, M.W. and M. Radovic, *Elastic and mechanical properties of the MAX phases*. Annual review of materials research, 2011. **41**: p. 195-227.
38. Barsoum, M.W., *The MN⁺ MAX phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates*. Progress in Solid State Chemistry, 2000. **28**(1-4): p. 201-281.
39. Wang, Z., et al., *Dense and high-stability Ti₂AlN MAX phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique*. Applied Surface Science, 2017. **396**: p. 1435-1442.
40. Wang, X. and Y. Zhou, *Layered machinable and electrically conductive Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ ceramics: a review*. Journal of Materials Science & Technology, 2010. **26**(5): p. 385-416.
41. Hendaoui, A., et al., *SHS of high-purity MAX compounds in the Ti-Al-C system*. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008. **17**(2): p. 129-135.
42. Eklund, P., et al., *The Mn⁺ MAX phases: Materials science and thin-film processing*. Thin Solid Films, 2010. **518**(8): p. 1851-1878.
43. Barsoum, M., T. El-Raghy, and M. Ali, *Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000. **31**(7): p. 1857-1865.
44. Scabarozzi, T., et al., *Electronic and thermal properties of Ti₃Al(C_{0.5}, N_{0.5})₂, Ti₂Al(C_{0.5}, N_{0.5}) and Ti₂AlN*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(7): p. 073713.
45. Zhu, J.F., et al. *Fabrication of Ti₂AlN by Mechanical Alloying and Hot Press Sintering*. in *Advanced Materials Research*. 2011. Trans Tech Publ.

46. Lin, Z., et al., *Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic*. Scripta materialia, 2007. **56**(12): p. 1115-1118.
47. Ming, Y., et al., *Synthesis of high-purity Ti₂AlN ceramic by hot pressing*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008. **18**(1): p. 82-85.
48. Wu, C., et al., *The emergence for multilamellar Ti–Al–N solid solution in Ti/AlN composites sintered at various temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 2017. **100**(1): p. 378-383.
49. Barsoum, M.W., D. Brodtkin, and T. El-Raghy, *Layered machinable ceramics for high temperature applications*. Scripta Materialia, 1997. **36**(5).
50. Jordan, J.L. and N.N. Thadhani. *Effect of Shock-Activation on Post-shock Reaction Synthesis of Ternary Ceramics*. in *AIP Conference Proceedings*. 2002. AIP.
51. Cui, B., et al., *Microstructural evolution during high-temperature oxidation of spark plasma sintered Ti₂AlN ceramics*. Acta Materialia, 2012. **60**(3): p. 1079-1092.
52. Yan, M., et al., *Synthesis of high-purity bulk Ti₂AlN by spark plasma sintering (SPS)*. Ceramics International, 2008. **34**(6): p. 1439-1442.
53. Liu, Y., et al., *Reactive consolidation of layered-ternary Ti₂AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(5): p. 863-868.
54. P. Villars, K.C., *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2018/19, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA*
55. EVans, A.G. and E.A. Charles, *Fracture toughness determinations by indentation*. Journal of the American Ceramic society, 1976. **59**(7-8): p. 371-372.
56. Salvo, C., et al., *Study on the microstructural evolution of Ti-Nb based alloy obtained by high-energy ball milling*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **720**: p. 254-263.

57. Prince, E., *Mathematical aspects of Rietveld refinement*. The Reitveld Method, Oxford University Press, Great Britain, 1993: p. p43-54.
58. Loehman, R. and A. Tomsia, *Reactions of Ti and Zr with AlN and Al₂O₃*. Acta metallurgica et materialia, 1992. **40**: p. S75-S83.
59. EL-SAYED, M.H., M. Naka, and J. Schuster, *Interfacial structure and reaction mechanism of AlN/Ti joints*. Journal of materials science, 1997. **32**(10): p. 2715-2721.
60. Li, J., et al., *Production of Al₂O₃-Ti₂AlN composite with novel combination of high temperature properties*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **607**: p. 6-9.
61. German, R., *M. Sintering Theory and Practice*. New York: John Willey & Sons. 1996, Inc.
62. Han, Y., et al., *Solid-state phase equilibria in the Titanium-Aluminum-Nitrogen system*. Journal of phase equilibria and diffusion, 2004. **25**(5): p. 427-436.
63. Lin, Z., et al., *Synthesis and microstructure of layered-ternary Ti₂AlN ceramic*. Scripta Materialia, 2007. **56**(12): p. 1115-1118.
64. Yeh, C.-L. and R. Li, *Formation of TiAl-Ti₅Si₃ and TiAl-Al₂O₃ in situ composites by combustion synthesis*. Intermetallics, 2008. **16**(1): p. 64-70.
65. Sun, Z., *Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds*. International Materials Reviews, 2011. **56**(3): p. 143-166.
66. Barsoum, M.W. and M. Radovic, *Mechanical properties of the MAX phases*. 2001.
67. Chlubny, L., et al. *Densification and Phase Evolution of SHS Derived Ti₂AlN Active Precursor Powders During Hot Pressing Processes*. in *Developments in Strategic Ceramic Materials II: A Collection of Papers Presented at the 40th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 24-29, 2016, Daytona Beach, Florida*. 2017. John Wiley & Sons.

68. Ghosh, N. and S. Harimkar, *Consolidation and synthesis of MAX phases by Spark Plasma Sintering (SPS): a review*, in *Advances in Science and Technology of Mn+ 1AXn Phases*. 2012, Elsevier. p. 47-80.
69. Low, I.-M., *Advances in Science and Technology of Mn+ 1AXn phases*. 2012: Elsevier.
70. Akhlaghi, M., et al., *Self-propagating high-temperature synthesis of Ti₃AlC₂ MAX phase from mechanically-activated Ti/Al/graphite powder mixture*. Ceramics International, 2018.
71. Gilev, V. and M. Kachenyuk, *Phase Formation in the Synthesis of Ti₂AlN by Spark Plasma Sintering in the Ti/AlN System*. Refractories and Industrial Ceramics, 2019: p. 1-5.
72. Ud Din, M.F., et al., *Efficient and cost-effective method to synthesize highly purified Ti₄AlN₃ and Ti₂AlN*. Journal of Advanced Dielectrics, 2019. **9**.
73. Zhang, Y., P. Franke, and H.J. Seifert, *CALPHAD modeling of metastable phases and ternary compounds in Ti-Al-N system*. Calphad, 2017. **59**: p. 142-153.
74. Hasegawa, M., *Ellingham diagram*, in *Treatise on Process Metallurgy*. 2014, Elsevier. p. 507-516.
75. Rawn, C., et al., *Structure of Ti₄AlN₃—a layered Mn+ 1AXn nitride*. Materials research bulletin, 2000. **35**(11): p. 1785-1796.
76. Moghadam, A.D., et al., *Functional metal matrix composites: self-lubricating, self-healing, and nanocomposites—an outlook*. Jom, 2014. **66**(6): p. 872-881.
77. Ferguson, J., et al., *On the strength and strain to failure in particle-reinforced magnesium metal-matrix nanocomposites (Mg MMNCs)*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **558**: p. 193-204.
78. Moghadam, A.D., et al., *Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene—a review*. Composites Part B: Engineering, 2015. **77**: p. 402-420.

79. Groza, J. and J. Gibeling, *Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper*. Materials Science and Engineering: A, 1993. **171**(1-2): p. 115-125.
80. Nagorka, M., et al., *The potential of rapid solidification in oxide-dispersion-strengthened copper alloy development*. Materials Science and Engineering: A, 1991. **142**(2): p. 277-289.
81. Duarte, I. and J.M. Ferreira, *Composite and nanocomposite metal foams*. Materials, 2016. **9**(2): p. 79.
82. Zhang, Y., Z. Sun, and Y. Zhou, *Cu/Ti₃SiC₂ composite: a new electrofriction material*. Materials Research Innovations, 1999. **3**(2): p. 80-84.
83. Chen, Y., et al., *Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Cu/Ti₃AlC₂ Functional Gradient Materials Prepared by Low-temperature Spark Plasma Sintering*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2019. **34**(4): p. 876-882.
84. Meyers, M.A. and K.K. Chawla, *Mechanical behavior of materials*. 2008: Cambridge university press.
85. Langford, R. and C. Clinton, *In situ lift-out using a FIB-SEM system*. Micron, 2004. **35**(7): p. 607-611.
86. Warren, B., *X-ray Diffraction*. Dover. New York, 1990. **253**.
87. Guinier, A., *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. 1994: Courier Corporation.
88. Snyder, R.L., H.J. Bunge, and J. Fiala, *Defect and microstructure analysis by diffraction*. 1999: Oxford Univ. Press.
89. Ungár, T., et al., *Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis*. Acta materialia, 1998. **46**(10): p. 3693-3699.
90. Lin, J., D. Balint, and M. Pietrzyk, *Microstructure evolution in metal forming processes*. 2012: Elsevier.
91. Baker, H. and H. Okamoto, *ASM handbook*. Alloy phase diagrams, 1992. **3**: p. 2.

92. Karakulak, E., *Characterization of Cu–Ti powder metallurgical materials*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2017. **24**(1): p. 83-90.
93. Pennycook, S.J. and P.D. Nellist, *Scanning transmission electron microscopy: imaging and analysis*. 2011: Springer Science & Business Media.
94. Huang, Z., et al., *Microstructural characterization and compression properties of TiC0.61/Cu (Al) composite synthesized from Cu and Ti3AlC2 powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **602**: p. 53-57.
95. Kaczmar, J., et al., *Bending Strength and Fracture Investigations of Cu Based Composite Materials Strengthened with δ -Alumina Fibres*. Archives of Foundry Engineering, 2013. **13**(2): p. 59-63.
96. Osetsky, Y.N. and D.J. Bacon, *Comparison of void strengthening in fcc and bcc metals: Large-scale atomic-level modelling*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **400**: p. 374-377.
97. Osetsky, Y.N. and D.J. Bacon, *Atomic-scale mechanisms of void hardening in bcc and fcc metals*. Philosophical magazine, 2010. **90**(7-8): p. 945-961.
98. Huang, K., et al., *The double-edge effect of second-phase particles on the recrystallization behaviour and associated mechanical properties of metallic materials*. Progress in Materials Science, 2018. **92**: p. 284-359.
99. Zhenying, H., et al., *Effects of Ti3AlC2 Content on Cu/Ti3AlC2 Composites by Hot Pressing Method*. Rare Metal Materials and Engineering, 2011. **40**: p. 529-532.
100. Li, J.-f., et al., *Sliding wear behavior of copper-based composites reinforced with graphene nanosheets and graphite*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(10): p. 3354-3362.
101. Ling, E. and P.W. Taubenblat, *High Conductivity Copper and Aluminum Alloys*. Los Angeles, 1984: p. 1984.