

## Apéndice A

# Formación de carburos

### Formación de carburos

Hemos efectuado una serie de experimentos que nos han permitido entender la formación de carburos de hierro en la aleación Fe-Cu. Como hemos visto, la aparición de los carburos está ligada al uso de alcohol como agente antiadherente. La extrema ductilidad del cobre hace que en una molienda común el material quede completamente adherido a las paredes del recipiente y a las bolas. El uso de alcoholes en pequeña cantidad permite que el sistema se mezcle, debido a que el uso del agente antiadherente inhibe parcialmente al soldado en frío. Con la inhibición parcial, el balance entre fractura de las partículas y el soldado en frío de las mismas se mantiene [Lu 1999]. Si no se inhibiese este proceso de soldado, las partículas seguirían creciendo hasta unirse todas y pegar el material a las paredes del envase o formar una masa única. Por tanto, gracias al agente antiadherente (o Process Control Agent) el proceso de aleamiento mecánico pue-

de continuar avanzando. Esta es una práctica usual en esta área del aleamiento mecánico<sup>1</sup>. Pero, como también hemos visto, en el sistema aparecen carburos de hierro luego del tratamiento térmico. Entendemos que esto se debe a la presencia de carbono en el

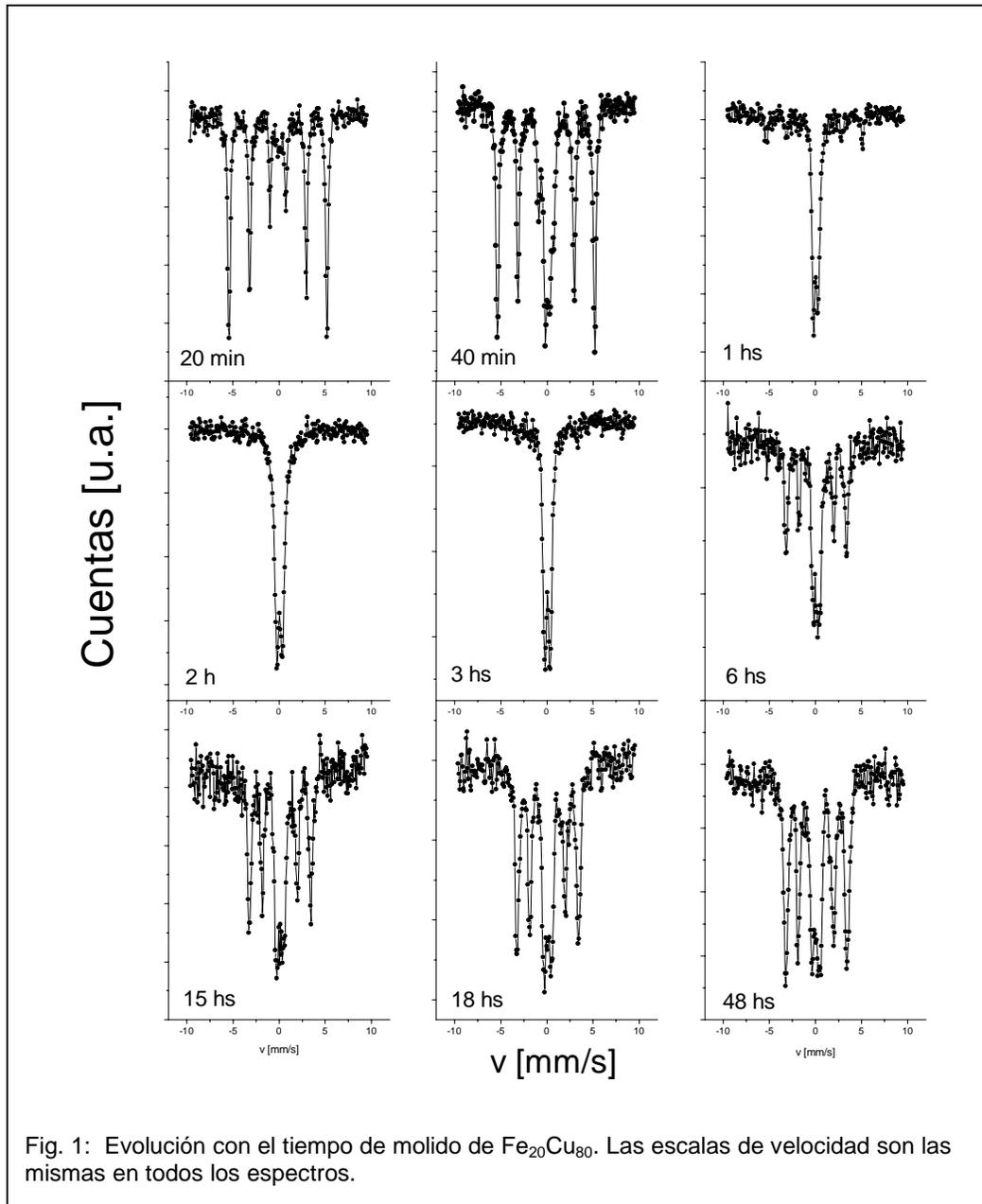


Fig. 1: Evolución con el tiempo de molido de Fe<sub>20</sub>Cu<sub>80</sub>. Las escalas de velocidad son las mismas en todos los espectros.

alcohol. El alcohol se disocia, tal vez parcialmente, con el trabajo mecánico y la elevación de la temperatura en el entorno de la zona de impacto. En estas zonas, la tempera-

<sup>1</sup> Ver en [Shingu 1991] los artículos de Uenishi *et al.* (pág. 459), Eckert *et al.* (pág. 505), Kuyama *et al.* (pág. 521), Morris *et al.* (pág. 529), Schwarz *et al.* (pág. 595), Suzuki *et al.* (pág. 639)

tura local puede alcanzar los 100°C, a pesar que el recipiente se mantiene prácticamente a temperatura ambiente. Esa temperatura es más grande que las de disociación del metanol o el benceno, que son de 64,6 y 80,1 °C, respectivamente.

En nuestras primeras moliendas hemos utilizado metanol (fórmula CH<sub>3</sub>OH) y también benceno (fórmula C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), ambos con similares resultados.

En esta parte hemos utilizado 0,3 cc de metanol en mezclas de un total de 0,5 g de polvos de Fe y Cu de gran pureza, en proporción atómica 20:80. Hemos cerrado el cilindro cargado con la mezcla bajo atmósfera inerte (argón) y molido en un molino horizontal Retsch MM2000 con cilindro modificado. La relación de masas bola/material fue de 14. Variamos los tiempos de molido entre 20 minutos y 48 horas. Medimos las muestras por espectroscopía Mössbauer. Como podemos apreciar en la fig 1, para los tiempos iniciales de molido, el  $\alpha$ -Fe coexiste con un doblete. La proporción entre ellos va cambiando con el tiempo de molido, hasta llegar a que el espectro sólo consiste del doblete ( $\Delta = 0,58 \pm 0,01$  mm/s y  $\delta = 0,16 \pm 0,01$  mm/s). Esto ocurre a las dos horas de trabajo mecánico. En ese tiempo, el campo del sextete se va reduciendo ligeramente, desde los 33 T correspondientes al  $\alpha$ -Fe en bloque, hasta  $B_{hf} = 32,27$  T para  $t = 1$  h. A las tres horas se empieza a esbozar un sextete algo ensanchado, con un campo hiperfino  $B_{hf} = 20$  T. Con el correr del tiempo, este sextete se hace dominante hasta alcanzar un 76 % del espectro (para 48 horas de molido), y el campo crece ligeramente hasta  $B_{hf} = 20,71 \pm 0,34$  T, con un corrimiento isomérico  $\delta = 0,21 \pm 0,01$  mm/s. Este sitio tiene parámetros muy similares a los reportados en [Le Caër 1976] para la cementita (Fe<sub>3</sub>C). El área restante corresponde al doblete ya mencionado, que mantiene sus parámetros ( $\Delta = 0,52 \pm 0,2$  mm/s y  $\delta = 0,16 \pm 0,02$  mm/s). Observemos que los parámetros hiperfinos

---

y Snowane (pág 648).

del doblete son similares a los del  $\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{80}$  del cuerpo principal de esta tesis ( $\Delta = 0,54 \pm 0,01$  mm/s y  $\delta = 0,17 \pm 0,01$  mm/s).

Por DRX observamos que los picos del Cu se ensanchan, a la vez que los picos del Fe desaparecen. No es posible detectar la presencia del carburo de hierro en los difractogramas, excepto hasta transcurridas 48 horas de molido, donde aparece una pequeña protuberancia al lado del pico (111) del Cu. De este hecho podemos decir que la cementita se encuentra en zonas de poco volumen, con un número insuficiente de parámetros de red como para producir una intensidad de difracción lo suficientemente localizada como para ser fácilmente detectada por DRX.

Podemos inferir que la formación de la cementita o similares se produce en un paso posterior a la formación del doblete. Los carburos de hierro, en especial la cementita, son bastante estables. Pensamos que el carbono sólo puede encontrarse parcialmente en los gránulos magnéticos (posiblemente en las interfaces con la matriz más rica en Cu), y en forma intersticial. Sólo el trabajo mecánico adicional (en este caso, sólo luego de las tres horas de molido) forma al carburo. Así, podemos afirmar que las muestras investigadas son una solución sólida Fe-Cu. El trabajo mecánico posterior hace que se formen carburos de hierro.

Adicionalmente, podemos decir que el molino horizontal Retsch utilizado en esta parte parece ser más energético que el vibratorio Gikken utilizado para fabricar las muestras de la parte principal de esta tesis.