



Modelo termodinámico para describir el aumento de solubilidad de Cr en Cu procesados por aleado mecánico

C. Aguilar¹, V. Martínez²

1 Departamento de Metalurgia, Universidad de Atacama, Copiapó, Chile

2 Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile

E-mail: ceaguilar@uda.cl (C. Aguilar)

Resumen

El análisis de perfiles de difracción de rayos X ha sido recientemente desarrollado a niveles tales, que es posible obtener información válida de la estructura y propiedades de los materiales. Es una poderosa herramienta para caracterización de microestructuras de materiales nanoestructurados. En el presente trabajo se realizó aleado mecánico de una aleación Cu-8% en peso de Cr. Una gran cantidad de defectos cristalinos se producen durante la molienda, principalmente dislocaciones y bordes de grano, los cuales aumentan la energía interna de los polvos de cobre y en la medida que aumenta el tiempo de molienda la energía almacenada incrementa. Para esta aleación se aplicó un modelo de solución regular y se encontró que para solubilizar 8% en peso de Cr en cobre se necesitan aproximadamente 50 horas de molienda.

Palabras claves: Aleado mecánico, Cu-Cr, tamaño cristalita, termodinámica, densidad de dislocaciones

Abstract

The XRD profiles analysis has been recently development until level such as is it possible to obtain valid information of materials structure and properties. Is a tool powerful for microstructure characterization of nanostructured materials. In the present work was realized mechanical alloying of Cu-8 wt. % Cr alloys. Many crystalline defects are produced during milling, dislocation and grain boundary, and for this reason the powder internal energy of copper is increased as function with the milling time. For this alloy was applied a regular solution model and was determinates that is necessary 50 hours of mill for to obtain solubility of 8 wt % Cr in Cu.

Keyword: Mechanical alloying, Cu-Cr, Crystallite size, thermodynamics, dislocations density

1. Introducción

Se ha demostrado que los materiales con estructura nanométrica tienen propiedades diferentes en comparación con aquellos materiales con una estructura del orden de micrones, Gleiter (2000), Suryanarayana (2004). El tamaño de una fase (grano o cristalita) en algunos casos puede ser reducida hasta a escala de algunos fenómenos físicos, como por ejemplo, trayectoria media de electrones o fotones, de forma tal que, propiedades mecánicas y ópticas son modificadas según reporto Gleiter (200) en superredes de GaAs-Al_xGa_{1-x}. Wang et al. (2002) reportaron en cobre con estructura nanométrica valores altos de deformación y resistencia. Los valores de elongación máxima del material señalado son comparables a la de cobre recocido, pero el esfuerzo de fluencia es alrededor de 6-7 veces mayor que cobre recocido.

Un material nanocristalino (MNC) se define como: un material en el cual una o más fases sólidas poseen un tamaño de grano entre 1-100 nm, Gleiter (2000).

Existen varios métodos para lograr materiales nanoestructurados (MNC) como son: solidificación rápida, Anantharaman y Suryanarayana (1971), deposición física y química de vapor y aleado mecánico (AM), Suryanarayana (1999).

AM se define como; un proceso en seco de molienda de alta energía de no-equilibrio, donde dos o más clases de polvos (pueden ser metales, aleaciones o compuestos) son mezclados, deformados, fracturados y soldados repetidamente, para lograr como resultado, polvos aleados, con una composición química homogénea en fases estables o metaestables, con una fina microestructura con una elevada densidad de defectos cristalinos.

Durante el AM las partículas de elementos o compuestos sufren severas deformaciones, repetidas fracturas y soldaduras en frío, debido a las colisiones entre los medios de molienda y/o con el contenedor.

Las ventajas de AM son; (a) obtención de polvos finos, químicamente homogéneos, independiente del tamaño de polvos inicial, (b) es posible obtener finas dispersiones homogéneas en tamaños de partículas < 1µm,

con suficiente ductilidad en los polvos metálicos, (c) los tiempos de molienda en comparación con los molinos tradicionales son 10 veces menores, (d) induce reacciones químicas a bajas temperaturas y con altas cinéticas de reacción en relación a condiciones de equilibrio, (e) se puede extender el límite de solubilidad en soluciones sólidas, Aguilar (2006), (f) obtención de materiales con tamaño de grano nanométrico y (g) obtención de fases amorfas e intermetálicos. Las desventajas son: (a) se debe tener cuidado en la manipulación de sustancias tóxicas, (b) sólo una pequeña parte de la energía entregada por el molino es transferida a los polvos, (c) puede producirse contaminación de los polvos proveniente de los medios de molienda o paredes del contenedor, (d) la cantidad de polvos procesados hace que sea un proceso con un costo relativamente alto y (e) se debe estudiar una etapa posterior, (compactación y densificación), para obtener una pieza o un subproducto final.

Como se señaló en las ventajas de AM es posible extender el límite de solubilidad, ello es posible debido a que el sistema es sacado de equilibrio (la energía interna es mayor que en equilibrio). El AM entrega energía al sistema que se manifiesta principalmente en forma de defectos cristalinos; dislocaciones, bordes de granos, fallas de apilamiento, etc.

Al respecto Froes et al (1994) determinaron el máximo valor de energía de alejamiento del equilibrio de algunos defectos cristalinos en materiales livianos. Comparando los datos de la tabla 1.1 con los entregados por la tabla 1.2, se observa claramente que con la disminución de tamaño de grano del orden de nanómetros y una alta densidad de dislocaciones, se puede almacenar una cantidad de energía similar a la entalpía de fusión de cobre.

Los aspectos microestructurales (cantidad de defectos cristalinos) pueden ser obtenidos a través del análisis de perfiles de difracción, debido a que, la posición y forma de los perfiles de difracción están relacionados con los diferentes defectos cristalinos, Ungár (2004) y Mittemeijer y Scardi (2004).

Tabla 1.1. Máximo alejamiento del equilibrio de algunos procesos, Froes et al. (1994).

Proceso	Máx. ΔG (kJ/mol)
Vapor supersaturado→solidó	160
Líquido supersaturado→solidó	8
10% vacancias	10
1016 dislocaciones/m ²	1
1 nm tamaño de grano	10
5V sobre voltaje	500
Precipitación desde solución sobresaturada	10
Intermetálico desordenado	12
Aleación desordenada	6

Tabla 1.2. Entalpías de cobre, Aguilar (2006).

Entalpía	(kJ/mol)
ΔH (fusión)	13
ΔH (vaporización)	304

2. Evaluación perfiles de difracción de rayos X

Los perfiles de difracción pueden ser representados en el espacio de Fourier, según la expresión 1, Warren (1990).

$$f(s) = K \sum_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \begin{array}{l} A(n) \cos \left(2\pi L \left(\frac{s-s_0}{\lambda} \right) \right) + \\ B(n) \text{sen} \left(2\pi L \left(\frac{s-s_0}{\lambda} \right) \right) \end{array} \right\} \quad [1]$$

Donde, s_0 y s son el haz incidente y reflejado de rayos X, respectivamente, $L=na_3$ (distancia normal a los planos reflectantes hkl), $a_3=\lambda/2(\text{sen}(\theta_2)-\text{sen}(\theta_1))$, $(\theta_2-\theta_1)$ el rango angular del perfil de difracción medido, n el número armónico, λ longitud de onda utilizada, $A(n)$, $B(n)$ los coeficientes de Fourier y K una constante propia de difracción. Si el perfil de difracción es simétrico $B(n)=0$, Tolstov (1962). $A(n)$ es igual al producto de $A(n)^s A(n)^p$, donde $A(n)^s$ esta relacionado con el tamaño de cristalitas y $A(n)^p$ con el valor de microdeformación. La metodología de Warren-Averbach modificada puede ser usada para determinar el tamaño de grano (cristalita, L), densidad de dislocación ρ , radio efectivo de

dislocación Re . Esta metodología esta dada por la ecuación 2, Ungár y Borbély (1996).

$$\ln A(L) + L(1.5\alpha + \beta)U(g) \cong -\left(\frac{L}{D}\right) - \rho B L^2 \ln\left(\frac{Re}{L}\right)(g^2 \langle C \rangle) \quad [2]$$

Donde: Donde α y β son la probabilidad de falla de apilamiento y macla, respectivamente, $B=\pi b^2/2$, b es el vector de Burger y $\langle C \rangle$ los factores de contraste promedio según el plano cristalino, $g=2\text{sen}\theta/\lambda$, D tamaño de cristalita, $U(g)$ es una función que depende del orden de reflexión, Ungár (1998). Los valores son entregados por la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Valores de $U(g)$, Warren (1990).

g	U(g)
{111}	0,43
{200}	1
{220}	0,71
{311}	0,45
{222}	0,43
{400}	1

Ungár y Borbély (1996) también propusieron una nueva metodología para la ecuación de Williamson-Hall, denominada Williamson-Hall modificada, ecuación 3.

$$\Delta g - (1.5\alpha + \beta)U(g) = \frac{0.9}{D} + \left(\frac{\pi \dot{A}^2 b^2}{2}\right)^{1/2} \rho^{1/2} (g \langle C \rangle)^{1/2} + \left(\frac{\pi A' b^2}{2}\right) Q^{1/2} (g^2 \langle C \rangle) \quad [3]$$

Donde A y A' son parámetros determinados por Re y D es el tamaño de cristalita. Arreglando la ecuación se puede obtener la expresión 4, de la cual se puede obtener el valor de q graficando el termino de la izquierda en función de H ($H^2=(h^2k^2+k^2l^2+l^2h^2)/(h^2+k^2+l^2)^2$) y ajustando los puntos a una recta (para ello se debe buscar la mejor recta ajustando el parámetro ϕ), Ungar et al. (1999).

$$\left(\frac{(\Delta g - (1.5\alpha + \beta)U(g))^2 - \phi}{g^2} \right) = \beta < C_{h00} > (1 - qH^2) \quad [4]$$

Con el valor de q se puede determinar el factor de contraste promedio $\langle C_{hkl} \rangle$ para cada reflexión usando la figura 2.1. A es el factor de anisotropía de Zener, $A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$, donde c_{ij} son los módulos elásticos del material (para cobre son: $c_{11}=168,4$ GPa, $c_{12}=121,4$ GPa y $c_{44}=75,4$ GPa, Herteberg (1988)). Los factores de contrastes pueden ser parametrizados en función de q y H , Ungar et al. (1999) como muestra la ecuación 5.

$$\langle C_{hkl} \rangle = \langle C_{h00} \rangle (1 - qH^2) \quad [5]$$

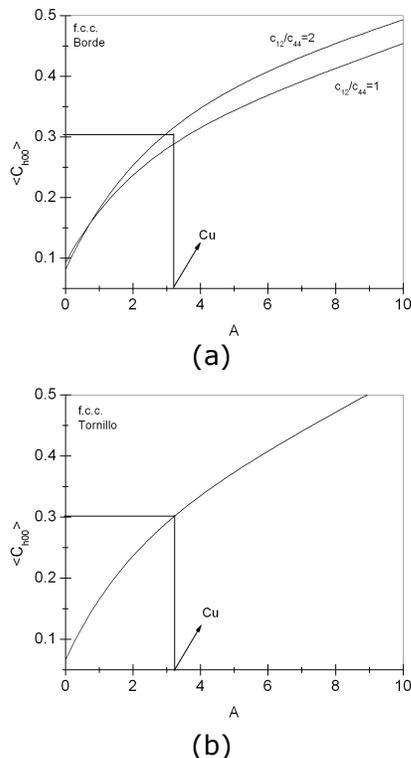


Figura 2.1. Valores de $\langle C_{h00} \rangle$ para dislocaciones de (a) borde y (b) tornillos en función de A y c_{12}/c_{44} , Ungár et al. (1999).

3. Desarrollo experimental

Para la preparación de las aleaciones de Cu-Cr se utilizaron polvos de Cu con un tamaño de partícula entre $-88 +33 \mu\text{m}$ con una pureza

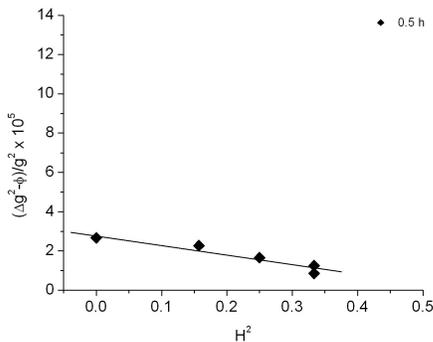
de 99,9%, $\text{O}_2 < 1000$ ppm y polvos de Cr con una granulometría de $-43 \mu\text{m}$ con pureza 99,0%. Las pruebas se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D, con una velocidad de rotación de 1725 r.p.m.. Las mezclas de polvos fueron cargadas en contenedores de acero inoxidable (volumen de 25 ml), al interior de una cámara de guantes, Nitrogen Dry Box 850-NB con atmósfera controlada de argón. Se utilizaron medios de molienda de acero inoxidable de 8.0 mm de diámetro. Se usó 8 ml de alcohol para evitar la soldadura en frío. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10. Los tiempos de molienda a que se sometieron los polvos estuvieron entre 0,5 y 50 horas. Las difracciones de rayos X se llevaron a cabo en un equipo Siemens D5000, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,15406$ nm y con paso de $0,02^\circ/\text{s}$. El rango de barrido de (2θ) fue entre 40 y 100° .

4. Resultados y discusión

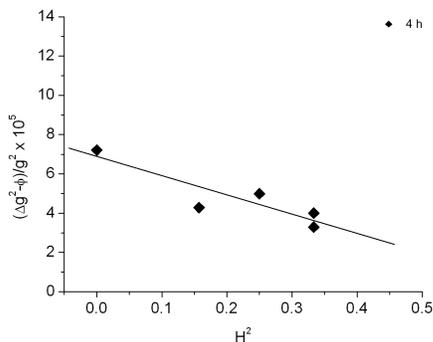
4.1. Factores de contraste

A continuación se presentarán los resultados para una aleación Cu-8% en peso de Cr. La figura 4.1 muestra las gráficas de la ecuación 4 para 0,5-4-8-50 horas de molienda. Desde las figuras 4.1 se observa en la medida que aumenta el tiempo de molienda los valores $((\Delta g - (1.5\alpha + \beta)U(g))^2 - \phi)/g^2$ incrementan con una mayor dispersión de los datos. En las figuras mencionadas se ha puesto la mejor recta para los puntos, desde la que se obtuvieron los valores de q , los que son entregados en la tabla 4.1. Observando la tabla se observa en términos generales que los valores de q incrementan con el tiempo de molienda. Para el sistema de deslizamiento $\langle 110 \rangle \{111\}$ en estructuras fcc el valor de q para dislocaciones de borde es 1,63 y para tornillo 2,37, por tanto, si el sistema de deslizamiento activo es el mencionado, el valor de q debe estar dentro del rango señalado. La tabla 4.1 muestra que para tiempos de molienda de 0,5-4 y 8 horas, los valores de q están dentro del rango mencionado, no así para 50 horas. El hecho que se encuentre algún valor de q fuera del rango $1,63 < q < 2,37$ determinado para dislocaciones de borde y tornillo, respectivamente en estructuras fcc, puede ser considerado una inconsecuencia en principio,

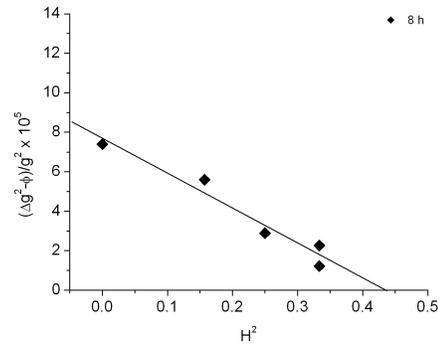
pero en tales casos, se debe buscar un tipo de dislocación que sea compatible con la estructura fcc y que entregue un rango mayor en los valores de q . Por ejemplo, las dislocaciones tipo $\langle 111 \rangle \{110\}$ en estructuras fcc son loops prismáticos observados en TEM, Tóth-Kádar et al. (1996), con un rango de $1,37 < q < 2,63$. Otra posible fuente de esta discrepancia puede ser debida a la calidad de los datos de difracción, es decir, el ajuste de una función lineal de los datos no es buena. Con los datos de q se obtuvieron los factores de contraste por medio de la ecuación 5 con apoyo de la figura 2.1 para obtener $\langle C_{h00} \rangle$.



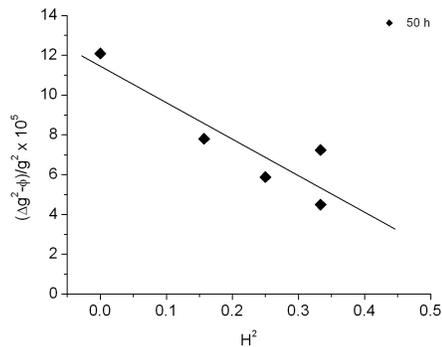
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1. Gráficos para la determinación experimental de q , aleación Cu-8 % en peso de Cr para los tiempos de molienda de: (a) 0,5 h, (b) 4 h, (c) 8 h y (d) 50 h.

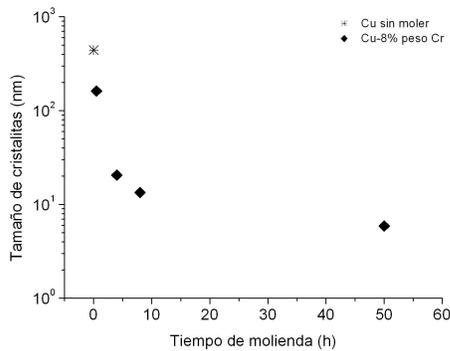
Tabla 4.1. Valores experimentales de q para diferentes aleaciones cobre-cromo en función del tiempo de molienda.

Tiempo molienda (h)	q
0.5	1,73
4	2,27
8	2,23
50	2,65

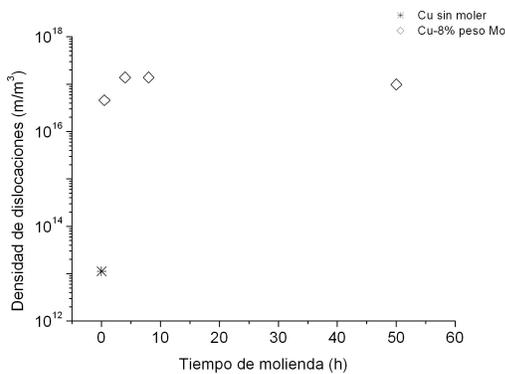
4.2. Cálculo de tamaño de cristalita y densidad de dislocaciones

La figura 4.2a muestra la disminución del tamaño de cristalitas y la figura 4.2b el aumento de la densidad de dislocaciones, ambas figuras en función del tiempo de molienda. Desde las figuras señaladas se puede ver que los polvo con tiempos superiores a 0,5 horas de molienda alcanzan un tamaño de grano bajo 100 nm con una

alta densidad de dislocaciones. Ambos hechos dan cuenta de polvos metálicos fuertemente deformados.



(a)



(b)

Figura 4.2. Evolución de (a) tamaño de cristalita y (b) densidad de dislocaciones en función del tiempo de molienda.

4.3. Evaluación de energía almacenada

Para estimar el valor de energía superficial en los polvos de cobre producto de la disminución de cristalitas se utilizaron las siguientes suposiciones: (i) el tamaño de grano es igual al tamaño de cristalitas, (ii) la energía de interfase cristalita-cristalita se asumió como 625 mJ/m², Dehoff (1993). Este valor corresponde a la energía de borde grano en cobre, (iii) Se considero solamente el valor de densidad de cobre puro 8960 kg/m³ y (iv) el peso atómico se asumió igual al cobre puro, 63,54 g/mol. El cambio de energía por mol debido al aumento de la superficie se puede estimar por medio de la ecuación 6, donde; γ es la energía de superficie, A área total, V volumen total y v el volumen molar.

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{A}{V} \right) v \quad [6]$$

El cambio de energía producto del aumento de la densidad de dislocaciones es estimado usando la expresión 7, donde; ξ es la energía elástica de la dislocación por unidad de largo y ρ la densidad de dislocaciones. Para saber la energía elástica se puede usar la clásica expresión, ecuación 8, Hull (2001), donde; G es el modulo de corte, b el vector de Burger (se considero como $\frac{1}{2}a[-110]$) y R_e el radio de influencia de la dislocación, Wilkens (1970).

$$\Delta G = \xi \rho v \quad [7]$$

$$\xi = \left(\frac{Gb^2}{4\pi} \right) \ln \left(\frac{R_e}{r} \right) \quad [8]$$

Los resultados del aumento de energía superficial y energía elástica producto de la presencia de dislocaciones en función del tiempo de molienda se muestran en la figura 4.3, en ella se ha puesto la comparación entre la energía elástica de dislocaciones y la energía de superficie. A bajos tiempos de molienda (< 4h) la energía elástica de dislocaciones es levemente superior a la energía de superficie, ello debido a que el tamaño de cristalitas aun no ha sido refinado lo suficiente, pero a tiempos mayores, claramente la energía superficial es mucho mayor que la energía elástica de dislocaciones, pese a que la densidad de dislocaciones ha alcanzado valores altos. Este hecho es sustentable por si solo, pues en los bordes de grano o cristalitas es donde existe una mayor concentración de dislocaciones, así la energía de superficie puede llegar a ser superior en un orden de magnitud con respecto a la energía elástica de dislocaciones, cuando el tamaño de cristalitas es muy pequeño.

Froes et al. (1994) estimaron que en metales livianos el máximo de alejamiento de equilibrio por efecto de una alta densidad de dislocaciones, 10^{16} m/m³, es de 1 kJ/mol y por efecto de disminución de tamaño de cristalitas de 10 kJ/mol, cuando el tamaño de cristalita es 1nm. Estos valores indican la gran cantidad

de energía que puede ser almacenada en polvos procesados por AM cuando se obtienen estructuras nanométricas.

El incremento de energía cuando disminuye el tamaño de cristalitas es debido al aumento del número de enlaces no satisfechos de los átomos que se encuentran en la superficie. Suryanarayana et al. (1992) estimaron una función de la fracción de átomos que se encuentran en bordes de granos, para un tamaño de grano o cristalita de 10 nm, la fracción de átomos en los bordes de grano es relevante, alrededor de un 15%. Existen sectores donde la fracción de átomos que está en superficie es aún mayor y como consecuencia el número de enlaces insatisfechos de esos átomos, aumenta aún más la energía superficial, y con ello la energía interna.

El aumento de energía interna debido al incremento de la energía superficial y energía elástica de dislocaciones sobrepasa en algunos sectores la energía de enlace átomo de cobre-átomo de cromo, entregando una fuerza motriz, por tanto en esos sectores puede ser producida una solución sólida con una reducción de la energía local del sistema cuando entran átomos de soluto en solución sólida.

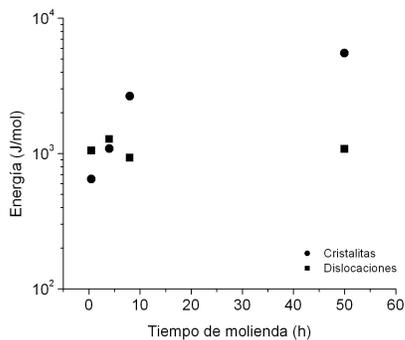


Figura 4.3. Valores de energía por presencia de dislocaciones y superficie en función del tiempo de molienda.

La entalpía de mezcla para el sistema cobre-cromo ha sido reportada en literatura a 673 K, Ma (2005). Con esos datos se puede calcular la energía libre de Gibbs considerando un modelo de solución regular, los resultados se entregan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de mezcla para una aleación Cu-8% en peso de Cr.

ΔH^M kJ/mol	$T\Delta S^{M,id}$ kJ/mol	ΔG^M kJ/mol
7,0	1,4	5,2

Si se suma la energía de superficie y elástica entregada por la figura 4.3 en función del tiempo de molienda y se compara con el valor necesario para obtener una solución sólida, dado por la tabla 4.2 se puede construir la figura 4.4. La línea recta representa la energía necesaria para lograr una solución de Cu- 8 % en peso de Cr, aspa es fácil observar que sólo a tiempos de 50 horas de molienda el molino ha entregado la energía necesaria para lograr la solución.

Comparando estos resultados con la evolución de los perfiles de difracción en función entregados por la tabla 4.5, se observa que el peak más fuerte de cromo { 110} desaparece entre 8 y 50 horas de molienda, observado la figura 4.4 se puede decir que sólo para tiempos de molienda cercanos a 50 horas, la energía que se ha acumulado en los polvos de cobre es suficiente para sobrepasar la energía requerida para formar una solución sólida entre cobre y cromo.

Considerando la desaparición de peaks de DRX como el hecho que átomos de cromo han entrado en solución sólida de cobre, hay un acuerdo entre la desaparición de peaks de cromo y los valores de energía estimados para superficie y elástica y el modelo de solución regular usado.

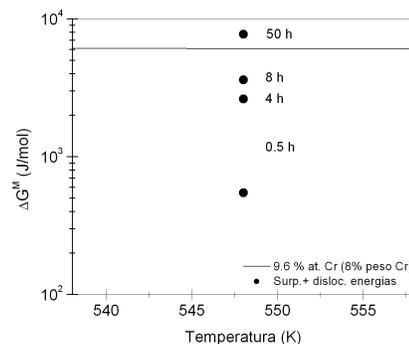


Figura 4.4. Calculo de ΔG^M usando un modelo regular de solución para el sistema cobre-cromo.

Los puntos corresponden a los valores de energía superficial y energía elástica de dislocaciones.

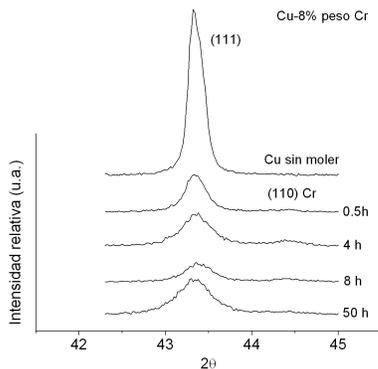


Figura 4.5. Evolución de difractogramas de los peak más intensos de cobre y cromo en función del tiempo de molienda.

4. Conclusiones

Del presente trabajo se puede obtener las siguientes conclusiones:

El proceso de AM introduce gran cantidad de defectos cristalinos en la aleación Cu-8% en peso Cr. Estos defectos aumentan la energía interna de los polvos de cobre y así entregan la fuerza motriz necesaria para que se produzca una solución sólida entre cobre y cromo.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo económico a CONICYT, Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico de Chile, FONDECYT, proyecto N° 1-03-0653, al Programa para el Mejoramiento de la Calidad en la Educación.

5. Referencias

Aguilar C. Tesis doctoral. Estudio de nanoestructura de polvos de Cu-Cr y Cu-Mo aleados mecánicamente. Universidad de Santiago de Chile (2006).

Anantharaman T. R., Suryanarayana C. J. Mater Sci. 6 (1971) 1111-35.

D. Hull, D.J. Bacon. Introduction to Dislocations. Fourth Edition. Elsevier Butterworth-Heinemann. Great Britain. (2001).

Dehoff R.. Thermodynamics in Materials Science. McGraw-Hill, Inc. (1993) Singapore
 Froes F. H., Suryanarayana C., Russell K. C., Ward M.. Proceeding of Symposium held at Materials Week. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) and the Materials Information Society (ASM International), (1994) 1-21.

Gleiter. Acta Mater. 48 (2000) 1-29.

Hertzberg R. W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. Jhon Wiley & Sons. Tercera Edición, Canada, 1989.

Mittemeijer E. J., Scardi P. Diffraction Análisis of the Microstructure of Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2004, Berlin, Germany.

Suryanarayana C., Mukhopadhyay D., Patankar S. N., Froes F. H.. J. Mater. Res. 7 (1992) 2114-2119.

Suryanarayana C.. Mechanical Alloying and Mill. Marcell Dekker. Primera Edición. USA, 2004.

Tolstov G. P.. Fourier Series. Prentice-Hall, INC. USA (1962).

Tóth-Kádar E., Bakonyi I., Pogány L., Cziráki A.. Surf. Coat. Technol. 88 (1996) 57-65.

Ungár T. Scrip. Mater. 51 (2004) 777-781.

Ungár T., Borbély A.. Appl. Phys. Lett. 69/21 (1996) 3173-3175.

Ungár T., Dragomir I., Revés A., Borbély A.. J. Appl. Cryst. 32 (1999) 992-1002.

Ungár T., Otto S., Sander P. G., Borbély A., Weertman J. R.. Acta Mater. 46 (1998) 3693-3699.

Wang Y., Chen M., Zhou F., Ma E.. Nature 419 (2002) 912-915.

Warren B.E. X-Ray Diffraction. Dover Publications, Inc., New York, USA, 1990.

Wilkins M.. Phys. Status Solidi A. 2 (1970) 359-370.