



Universidad de Chile  
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas  
Departamento de Ingeniería Mecánica

Metalurgia General- ME42A

# Difusión en Aleación Mecánica

Arie Araya C.  
Juan Ignacio Muñoz L.  
Profesor: Rodrigo Palma

Semestre Otoño 2005

# Índice general

<b>1. Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>3. Aleación Mecánica</b>	<b>3</b>
3.1. Etapas de la aleación mecánica . . . . .	3
3.2. Campo Teórico . . . . .	4
3.3. Difusión durante el proceso de la aleación mecánica . . . . .	5
<b>4. Conclusiones</b>	<b>8</b>
<b>Anexos</b>	<b>10</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>11</b>

# Capítulo 1

## Objetivos

1. Analizar la influencia de la energía de activación en el proceso de Aleación mecánica.
2. Observar como el tamaño de grano de las partículas cristalinas formadas en el proceso influyen en la difusividad entre ellas durante la aleación mecánica.

# Capítulo 2

## Introducción

La aleación mecánica (AM) es un proceso que se utiliza para producir aleaciones, fases en equilibrio metaestable y materiales amorfos a partir de polvos de elementos metálicos y/o cerámicos. Este proceso se lleva a cabo en un recipiente (de atmósfera inerte) en el cual actúan medios de molienda, como por ejemplo bolas o barras, los cuales son acelerados en el interior del equipo e imparten impactos a las partículas de polvos de la mezcla tratada. El proceso de aleación en sí, involucra la formación de una o más fases entre los reactantes el cual esta influenciado por el área inicial de contacto y la difusión de los elementos aleantes que están involucrados en la reacción a través de las distintas fases. Así las reacciones en estado sólido son totalmente dependientes de la temperatura (por efecto de la difusión), como se profundizará más adelante. Este no es el caso de cómo la AM induce las reacciones (de aquí la gracia del método). En la AM las reacciones aumentarán con el tiempo de duración del proceso y con los cambios de fases. El incremento en la temperatura durante el proceso de MA merece atención especial. La gran deformación plástica que tiene lugar en el proceso, induce una fusión local (*melting*). En acuerdo con ésta hipótesis, las aleaciones son fabricadas a través del mecanismo de fusión y/o por difusión a temperaturas relativamente altas. Para algunos materiales con temperaturas de fusión bajas, es muy posible que la fusión local sea inducida por la alta energía de colisión. Para los demás materiales, sin embargo, existe otra forma de lograr la soldadura en frío de los polvos, pero es necesario de que uno de las dos especies al menos debe ser dúctil. Una de las claves del mecanismo de MA para materiales frágiles es la temperatura de las partículas en polvo durante la molienda, como se irá viendo a lo largo de éste trabajo.

# Capítulo 3

## Aleación Mecánica

### 3.1. Etapas de la aleación mecánica

Las partículas de polvo en la aleación mecánica están sometidas a una elevada energía de colisión. Esta energía permite que los polvos se suelden en frío (*cold welding*) entre sí, y que se fracturen. Ambas situaciones logran que las partículas estén siempre en contacto con superficies atómicas y a una mínima distancia de difusión. A nivel de microestructura, la aleación mecánica se puede dividir en tres etapas:

1. Las partículas de polvo se sueldan en frío para formar una estructura laminar (similar a una hojuela de maíz, compuesta por capas intercaladas de ambos materiales), donde la composición química varía significativamente de partícula en partícula y de cada una por separado.
2. La estructura laminar se refina a medida que ocurre la fractura. El grosor de las láminas de cada material disminuye, y a pesar de que la disolución pudo haber ocurrido, la composición química de los polvos no logra ser homogénea ya que aún se observan estructuras cristalinas de un solo elemento.
3. Las capas del elemento puro se vuelven tan delgadas que desaparecen, adquiriéndose finalmente una composición química homogénea en todas las partículas. La situación resultante es una aleación con una composición correspondiente a la de la mezcla inicial de los polvos.

## 3.2. Campo Teórico

La difusión es un proceso fundamental durante la aleación mecánica. Existen dos tipos de mecanismos por los cuales los átomos pueden difundir a través de un sólido, si los átomos están en forma **sustitucional** dentro de la red, lo usual es que difundan a través del mecanismo de vacancias, mientras que si existen pequeños átomos intersticiales, estos se moverán entre los **intersticios** de la red. Ambos mecanismos dependerán de las características de la red y del tamaño de los átomos. Estos son los principales mecanismos que permiten la formación de nuevas aleaciones. Sin embargo, éste último mecanismo (a través de los intersticios) es el principal responsable de la aleación mecánica cuando se trabajan a temperaturas ambientes.

El proceso de la difusión está representado mediante la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (3.1)$$

donde  $C$  es la concentración de átomos de soluto,  $D$  es la difusividad de los átomos (o coeficiente de difusión) de soluto que consideraremos que es la misma en los 3 sentidos  $D_x = D_y = D_z$  y  $t$  es el tiempo de difusión. La difusividad y la temperatura están relacionadas a través de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp \frac{-\Delta Q}{R \cdot T} \quad (3.2)$$

Donde  $D_0$  es la constante de difusión del material,  $\Delta Q$  es la energía de activación,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura.

En el caso de tener dos elementos (caso de las aleaciones) distintos difundiendo entre si, la difusividad total es la suma de los coeficientes de difusión de cada elemento:

$$D = D_A \cdot \gamma_B + D_B \cdot \gamma_A \quad (3.3)$$

Donde  $\gamma_A = C_A/C$ ,  $\gamma_B = C_B/C$ , y  $C_a$  y  $C_b$  son las concentraciones de  $A$  y de  $B$  respectivamente.

A pesar de la importancia que tiene la temperatura en el proceso de difusión, aparentemente en la AM no es un factor dominante debido a que la temperatura que se genera por las colisiones está lejos de alcanzar la temperatura de difusión, entonces a la única vari-

able que podemos hacer responsable de que ocurra este fenómeno es a la **ENERGÍA DE ACTIVACIÓN**.

La Energía de Activación la podemos dividir en 2 tipos de energías relacionadas con las vacancias: una es la energía para formar éstas vacancias  $Q_f$  y la otra es la que se necesita para moverlas  $Q_m$ :

$$\Delta Q = \Delta Q_f + \Delta Q_m \quad (3.4)$$

Otro factor importante en la difusión son lo que llamaremos modos de difusión: difusión a través de los límites de grano  $D_b$ , difusión a través de superficies libres  $D_s$  y la relativa a los defectos libres que contenga la red  $D_l$ . En general se tiene que:

$$D_s > D_b > D_l \quad (3.5)$$

Sin embargo, la contribución de  $D_s$  cuando éstas presentan un porcentaje elevado de desorden disminuye. Así la energía de activación por los límites de grano es mayor en comparación con la de difusión superficial. Es un resultado que a bajas temperaturas (es el caso de la AM) la difusión superficial domina a las de grano y a las de la red. El cambio de un modo a otro de difusión dependerá de la naturaleza de los límites de grano y de las superficies. Para determinar cual modo actúa, introduciremos una expresión matemática:

$$D_{(eff)} = (1 - F) + D_l + F \cdot D_b \quad (3.6)$$

Donde  $D_{(eff)}$  es el modo efectivo de difusión y  $F$  es la fracción del área de límites de grano en un plano perpendicular a la dirección de difusión. Si el diámetro del grano es  $d$ , y el espesor es  $\delta$  entonces:

$$F = 2\delta/d \quad (3.7)$$

### 3.3. Difusión durante el proceso de la aleación mecánica

Una de las situaciones favorables de la AM es la formación de defectos. Los defectos generados en la AM, como por ejemplo las micro grietas (estas proveen superficies libres que provocan un aumento en la energía interna), permiten que la energía de activación necesaria para la creación de vacancias disminuya, reduciendo así la energía de activación necesaria

para que ocurra difusión (Ver Eq. 2.4). También se puede observar en la ecuación 2.2, que para alcanzar un valor particular de  $D$ , la energía de activación y la temperatura son factores determinantes. En particular, para aumentar la difusividad es necesario reducir la energía de activación y/o aumentar la temperatura. El proceso de AM permite disminuir esta energía de activación a través de la formación de numerosas superficies libres y bordes de grano, situación equivalente a aumentar la temperatura de difusión. En algunos experimentos, donde se alearon Níquel (Ni) y Aluminio (Al), se observaron los siguientes fenómenos al realizar la aleación mecánica:

- Durante el proceso de AM existe un continuo refinamiento de grano hasta que se llega a un punto de saturación. El momento en que el grano ya no se puede refinar más, es cercano a los 600 minutos, una etapa temprana del proceso.
- El parámetro de red del Ni comienza a cambiar luego de unos 250 minutos de proceso, reduciéndose en 45 nm.
- Se observa que la difusividad depende inversamente del tamaño de grano, aumentando dramáticamente cuando el tamaño cristalino es de nanómetros (la difusividad de un grano de  $2\mu m$  es 8 veces mayor que la de un grano de  $20\mu m$ ). Tomando el espesor del borde de grano, la constante  $D_0$  del material, las energías de activación  $\delta Q_l$  y  $\delta Q_b$  se puede calcular la difusividad del sistema Ni-Al en función del tamaño de grano. Para esto, hay que relacionar las ecuaciones 2.2, 2.6 y 2.7.
- Debido a la disminución del tamaño de grano, las difusiones de borde y de superficie dominan el proceso de la AM, cambiando así el modo de difusión, que pasa de una difusión dentro de la red cristalina hacia estas dos últimas. Por ejemplo, para un sistema con un grano cristalino de  $25\mu m$  y a  $1166K$ , se observa la misma difusividad que en un sistema de granos de 55 nm. con una temperatura de  $400K$ .
- También se observa que la temperatura de difusión influye fuertemente en la difusividad para granos pequeños. Para el mismo sistema del punto anterior, con un tamaño de grano de  $25\mu m$ , aumentar la temperatura de  $373K$  a  $1166K$  se traduce en aumentar la difusividad 100 veces.
- La difusión en la AM difiere de la difusión estática. El balance de la concentración de átomos en la interfase de dos elementos distintos, es destruido mediante una continua

fractura de las partículas de polvo. En consecuencia, nuevas superficies de variadas composiciones se encuentran para formar nuevas parejas de difusión. Las nuevas difusiones comienzan con una discontinuidad de concentración, lo que permite mantener la difusión en óptimas condiciones.

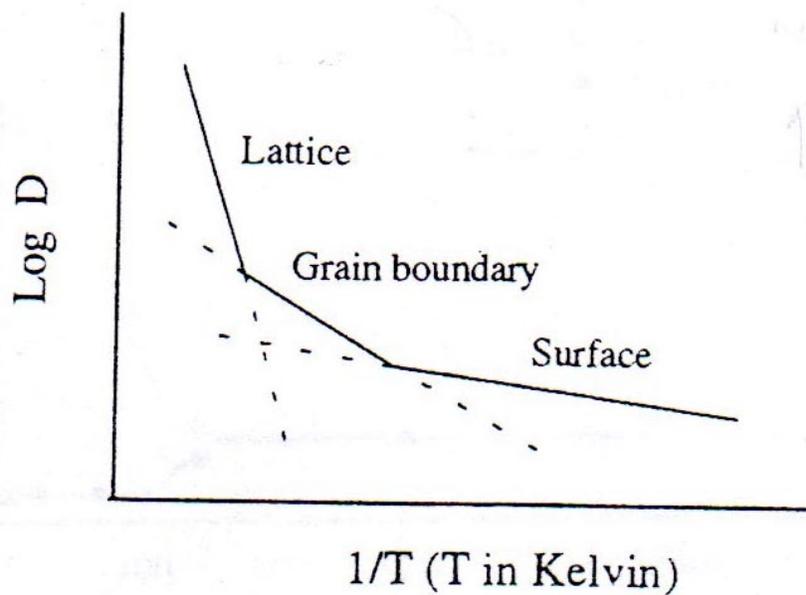


Figura 3.1: Dependencia de  $D$  sobre difusión superficial, de borde de grano y por difusión a través de la red a diferentes temperaturas.

# Capítulo 4

## Conclusiones

A partir del análisis anterior, se observa que la disminución en la energía de activación y el cambio en el modo de difusión juegan un papel muy importante en la aleación mecánica, sin dejar de lado la influencia del aumento de la temperatura, que realza el proceso de difusión. Las características específicas de la difusión en la aleación mecánica pueden concluirse así:

1. La energía de activación puede disminuirse significativamente durante el proceso de AM. La disminución de esta energía juega un papel fundamental en el proceso de difusión. En la difusión térmica, los defectos de la red cristalina pueden desaparecer rápidamente a través del recocido (a temperaturas de recristalización), provocando una disminución en el coeficiente de difusión. Probablemente los defectos no contribuyen mucho a que aumente la cinética de homogenización en este proceso de difusión, en cambio, en la AM, la densidad de defectos aumenta con la duración del proceso, y por lo tanto contribuyen significativamente a la cinética de homogenización
2. En la difusión térmica, el proceso de difusión es estacionario, mientras que en la AM el proceso de difusión es dinámico. Las capas en donde comienza a ocurrir difusión, son fracturadas rápidamente por el proceso de aleación, permitiendo que nuevas superficies con composiciones muy diferentes tengan contacto entre sí. Así, las repetidas fracturas y soldaduras en frío (*cold welding*) permiten aumentar el área de difusión, provocando un incremento en la velocidad de difusión.
3. De acuerdo a los datos obtenidos, la difusividad puede aumentar dramáticamente reduciendo el tamaño de grano y aumentando la temperatura. El incremento en difusivi-

dad es provocado (físicamente) por la disminución del tamaño de grano y a la creación de nuevas superficies libres. Esto se debe a que la difusión a través de la superficie y la difusión a través del límite de grano poseen energías de activación mucho menores que la energía de activación para la difusión en la red cristalina.

4. Debido a la dramática disminución en la temperatura de difusión y al aumento del área de difusión, es posible que algunos elementos que difícilmente pueden difundir utilizando métodos convencionales, sean aleados a temperaturas relativamente bajas gracias a la AM.

# Anexos

El documento “Investigando difusión utilizando MAPLE” será utilizado como apoyo para mostrar gráficamente los resultados que se obtuvieron en el paper. Se adaptarán además, las fórmulas del documento a los casos analizados en el paper, tanto para la difusión ordinaria como para la difusión en la aleación mecánica. Para mostrar cómo los factores determinantes en la difusión durante la aleación mecánica dependen de distintos parámetros, se utilizarán gráficos en dos dimensiones, tres dimensiones y gráficos animados.

# Bibliografía

1. Eduardo Donoso, *Apuntes del Curso de Ciencia de los Materiales ID32A*, Chile (2004).
2. Savko, Malinov, *Investigating Diffusion Using MAPLE, Analytical Solutions*, , JOM, July 1997, p 72,73.