

Estimación de la distribución de energía en el aleado mecánico de los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-3% en peso de Mo

Estimation of the energy distribution for Cu-3 weight % Cr and Cu-3 weight % Mo mechanical alloy Systems

Claudio Aguilar Ramírez¹, Juan Rebolledo Saez²

¹Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, General Lagos 2086, Valdivia, Chile.
e-mail: ceaguilar@uach.cl

²Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, General Lagos 2086, Valdivia, Chile.
e-mail: juanrebolledo@uah.cl

En el presente trabajo se estima la energía transferida como defectos cristalinos a los polvos metálicos de los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-% en peso de Mo y la energía disipada por flujo de calor en los contenedores de un molino SPEX. Los resultados indican que la energía utilizada para crear defectos cristalinos es alrededor de 2 órdenes de magnitud menor a la provista por el molino.

Palabras clave: aleado mecánico, Cu-Cr, Cu-Mo, energía.

It has been estimated energy values that are transferred as crystalline defects during the mechanical alloying process on powder of Cu-Cr and Cu-Mo systems and energy dissipated by heat flow of vials in SPEX mill. The results indicates that the transferred energy values to metallic powder for creating crystalline defects is very below (around 2 magnitude order less) in reference to the energy value given by the mill.

Keywords: mechanical alloying, Cu-Cr, Cu-Mo, energy.

1. INTRODUCCIÓN

El aleado mecánico (AM) es un proceso de no equilibrio versátil y sencillo para obtener nuevos materiales, algunas de sus ventajas son; (a) obtención de fases amorfas [1], (b) extender el rango de solubilidad sólida [2,3], (c) formación de fases intermetálicas [4], (d) composición química homogénea y (e) formación de fases nanoestructuradas [5]. Habitualmente se usan tres tipos de molinos para realizar el AM, SPEX, planetario y atritor. Esos molinos tienen diferentes movimientos y velocidades, por ello, la energía que transfieren a los polvos durante la molienda es diferente. El molino SPEX transfiere la mayor cantidad de energía durante la molienda [6].

Durante el AM las partículas de polvos son repetidamente aplanadas, soldadas en frío, fracturadas, produciendo una fuerte deformación plástica. Por ello, en polvos metálicos se producen defectos cristalinos tales como; dislocaciones [7], vacancias y fallas de apilamiento [8]. También se produce una reducción en el tamaño de grano y un aumento de la microdeformación [9,10]. Todos esos defectos aumentan la energía libre del sistema. Por ejemplo, la energía elástica de una dislocación en cobre es alrededor de 5 eV/átomo [11], la creación de una vacancia alrededor de 1 eV/átomo [12] y la creación de bordes de granos alrededor de 25 eV/átomo [13].

Una pequeña cantidad de la energía contribuida por el molino se utiliza para crear defectos cristalinos, el resto se pierde principalmente en forma de calor. La energía transferida a los polvos depende de varios factores, tales como; tamaño y velocidad de las bolas, eficiencia de choque entre las bolas y las partículas de polvos. Cuando las bolas se cubren de una capa del material de los polvos, la eficiencia de transferencia de energía y choque disminuye, debido a que el coeficiente de restitución de las bolas cambia [14]. La frecuencia y potencia de choque también son parámetros importantes, los cuales dependen del número de bolas. Abdellaoui y Gaffet [15] han publicado valores para esos parámetros para diferentes tipos de molinos.

En este trabajo se estiman los valores de energía, transferidos por un molino SPEX a polvos metálicos de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo y la energía que se transfiere al medioambiente en forma de calor.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación de las mezclas de Cu-3% en peso de Cr y Mo se utilizaron polvos de cobre con un tamaño de partícula entre $-88 +33 \mu\text{m}$ con una pureza de 99,9 % atómico, $\text{O}_2 < 1.000 \text{ ppm}$ y polvos de cromo con una granulometría de $-43 \mu\text{m}$ con pureza 99,0 % atómico. Las pruebas se realizaron en un molino de alta energía SPEX 8000D. Las mezclas de polvos fueron cargadas en contenedores de acero inoxidable (volumen de 25 ml), al interior de una cámara con atmósfera inerte de Ar, Nitrogen Dry Box 850-NB. Se utilizaron 8 ml de alcohol para evitar la soldadura en frío. La razón de carga en peso bola/polvos utilizada fue 10. El peso de bolas usado fue de 70 g. Los tiempos de molienda a que se sometieron los polvos fueron 0,5, 4, 8, 50 h. La temperatura fue medida con pirómetro infrarrojo modelo INF 200. Las difracciones de rayos X se llevaron a cabo en un equipo Siemens D5000, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,15406 \text{ nm}$ y con paso de $0,02^\circ/\text{s}$. El rango de barrido de (2θ) fue entre 40 y 100° . Los perfiles de difracción se ajustaron a una curva tipo Lorentz.

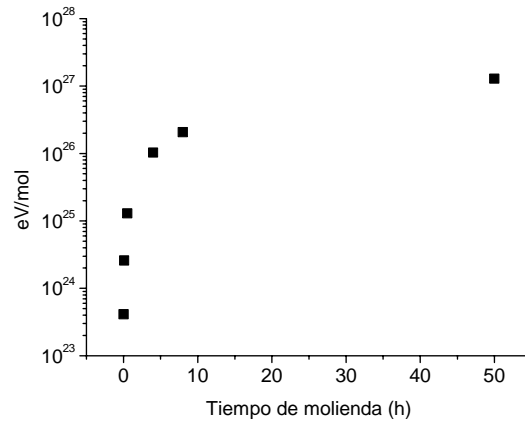
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ENERGÍA PRODUCIDA POR EL MOLINO

La potencia del motor del molino SPEX es 1/3 HP (alrededor de 245 W). Si se multiplica dicho valor por el tiempo de trabajo del molino se obtiene la energía contribuida por el motor. Debido a la baja potencia del motor se asume que la potencia entregada por el molino es cercana a la nominal. La figura 1 muestra la energía entregada por el molino SPEX en función del tiempo de molienda.

Figura 1

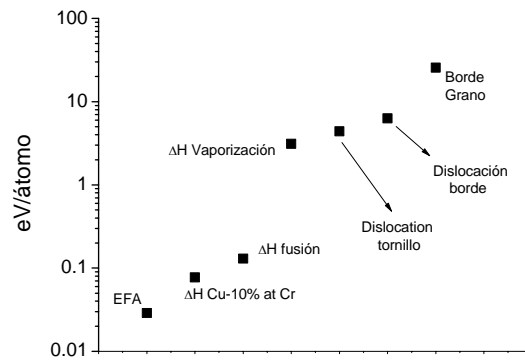
Valores de energía contribuida por el molino en función del tiempo de molienda (los datos han sido puesto en eV/mol para ser comparados con los valores de la figura 2).



Comparando los valores de la figura 1 con los dados por la figura 2, es posible observar que la energía contribuida por el molino SPEX es suficiente para crear una elevada cantidad de defectos cristalinos (dislocaciones [9], vacancias [10], bordes de granos [9], fallas de apilamientos [16]) en polvos de cobre. Por ejemplo, cuando el molino ha funcionado sólo 1 minuto la contribución de la energía del molino es alrededor de $8,9 \times 10^{22}$ eV.

Figura 2

Comparación entre valores promedios de energía de diferentes defectos cristalinos (EFA=energía de falla de apilamiento).



3.2 PÉRDIDAS POR CALOR

La temperatura de la pared externa (Text) de los contenedores aumenta en función del tiempo de molienda, a partir de la figura 3 se aprecia que para los tiempos mayores, la temperatura de la pared externa alcanza un valor constante alrededor 343 K. Por otra parte, se ha reportado que

la temperatura interna de los contenedores (T_{int}) es alrededor de 550 K [17,18].

Por medio de la ecuación de transferencia de calor para un cilindro [19] se estima la disipación de energía por flujo de calor en un contenedor. Se considera disipación de calor en el manto y en las tapas.

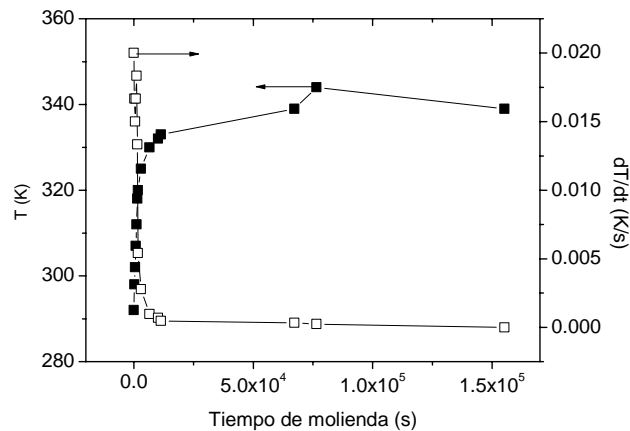
Perdida calor = pérdida calor manto + 2* pérdida calor cabezal

$$q = \frac{\Delta T}{\sum \frac{1}{r_i h_e} + \sum \frac{\ln(r_i / r_{i-1})}{2\pi k_i}} + 2 \frac{\Delta T}{\Delta x k} \quad (1)$$

donde $\Delta T = T_{int} - T_{ext}$, Δx espesor pared de las tapas, h_e coeficiente de transferencia de calor convectivo, k_i coeficiente de transferencia de calor por conducción. r_i el radio i de la sección. Los datos que se usaron son: $T_{int} = 550$ K, $T_{ext} = 343$ K, $\Delta x = 6.7 \times 10^{-3}$ m, $h_e = 15$ W/m²K [20], $k_i = 20$ W/mK [21], diámetro interno 3.8×10^{-2} m. Los valores de energía disipada en forma de calor se muestran en la figura 4 en función del tiempo de molienda.

Figura 3

Temperatura de la pared externa de los contenedores y variación (dT/dt) con respecto al tiempo de molienda. El tiempo inicial se ha puesto como 10^{-2} (s).



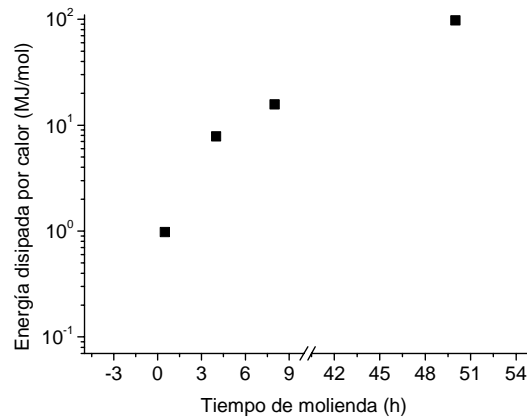
La temperatura externa de un contenedor es dada por un balance entre la energía contribuida por el choque de las bolas y la disipación de calor, como es posible observar inspeccionando la ecuación 2. Donde E_c es la energía contribuida por el choque de las bolas con la pared del contenedor, E_d es la energía disipada por las paredes del contenedor en forma de calor, σ es la densidad del material que esta compuesto las paredes del contenedor (densidad acero inoxidable $\approx 7.6 \times 10^3$ kg/m³ [21]), c_p el calor específico del acero (≈ 460 J/kgK [21]), m la masa de las bolas (4×10^{-3} kg), v la velocidad de las bolas, q el flujo de calor por área, η_{coll} el número promedio de choques por área, ϕ la eficiencia de la energía transferida en un choque desde una bola a la pared del contenedor y λ el número de bolas. Una breve inspección de la ecuación 2 señala que en principio σ , c_p , q and ϕ son iguales para contenedores de iguales características, el valor de ϕ esta relacionado con el coeficiente de restitución (cr) de las bolas. Los valores de cr dependen básicamente del tipo de material que estén fabricadas las bolas, velocidad de choque y espesor de la capa del material de los polvos formada sobre las bolas. En aquellas bolas donde la película que forma sobre ellas es delgada el valor de Cr es constante para velocidades $> 0,5$ m/s [14].

$$\left(\frac{dU}{dt}\right) = \frac{d(E_c - E_d)}{dt} \quad (2a)$$

$$\sigma cp \left(\frac{dT}{dt}\right) = \frac{d\left(\eta_{coll} \phi \sum_i^{\lambda} \left(\frac{1}{2} mv^2\right)_i - q\right)}{dt} \quad (2b)$$

Figura 4

Energía disipada en forma de calor por un contenedor de acero inoxidable en función del tiempo de molienda.



Si los perfiles de temperatura se ajustan a una función tipo logística [22], cuya expresión matemática se entrega por la ecuación 3, donde T es la temperatura, t el tiempo, t_0 y p constantes, se obtiene un modelo de la temperatura en función del tiempo de molienda, y derivando la ecuación se logra una expresión para (dT/dt) , como se observa en la figura 3. Los parámetros de la curva ajustada se entregan en la tabla 1. La expresión analítica para (dT/dt) se entrega en la ecuación 4. La figura 3 muestra la variación de (dT/dt) en función del tiempo de molienda. El incremento de la temperatura en los contenedores es debido al choque de las bolas contra las paredes del contenedor. Se ha demostrado que el número de colisiones (η_{coll}) es proporcional al número de bolas (η_{bal}), ecuación 5 [23]. El parámetro p se relaciona con el número de choques de las bolas contra las paredes del contenedor. Para altos tiempos de molienda los valores de (dT/dt) tienen a cero, indicando que se ha alcanzado una temperatura constante, figura 3.

$$T(t) = \frac{T_i - T_f}{1 + [t/t_0]^p} + T_f \quad (3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_f - T_i}{\left(1 + [t/t_0]^p\right)^2} [t/t_0]^{p-1} \frac{p}{t_0} \quad (4)$$

$$\eta_{coll} \propto \eta_{bal} \quad (5)$$

Tabla 1
Parámetros ajustados a una función logística.

Parámetros	
T_i	291.8
T_f	342.5
t_0	1139.1
p	1.094
r^2	0.99

3.3 ENERGÍA DE BORDE DE GRANO

El tamaño de borde de grano de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo se determinó usando el método Warren-Averbach modificado [24], ecuación 6, donde; d_p es el tamaño de grano, $B=\pi b/2$ (b vector de Burger), α y β son la probabilidad de falla de apilamiento y de macla, respectivamente, ρ la densidad de dislocaciones, R_e el radio de acción de la dislocación, g el vector de difracción ($g=2\sin\theta/\lambda$), R_1 y R_2 parámetros auxiliares, Q una constante, $\langle C \rangle$ el factor de contraste promedio y $U(g)$ una función que depende del orden de reflexión y cuyos valores se presentan en la tabla 2, $L=na^3$ es la longitud de Fourier, que indica la distancia normal a los planos reflectantes $\{hkl\}$, $a^3=\lambda/2(\sin\theta_2-\sin\theta_1)$, $(\theta_2-\theta_1)$ el rango angular del perfil de difracción medido y n el número armónico. Resolviendo la ecuación se obtienen los valores de d_p , R_e y ρ para cada aleación y tiempo de molienda.

$$\ln A(L) + L(1.5\alpha + \beta)U(g) \cong -\left(\frac{L}{d_p}\right) - \rho BL^2 \ln\left(\frac{R_e}{L}\right)(g^2 < C >) + QB^2 L^4 \ln(R_1/L) \ln(R_2/L)(g^2 < C >)^2 \quad (6)$$

Tabla 2. Valores $U(g)$ para sistemas fcc [25].

g	{111}	{200}	{220}	{311}
	{222}	{400}		
$U(g)$	0.43	1	0.71	0.45

La energía libre almacenada en los bordes de grano (ΔG_g) se estimó usando la ecuación 7 [26], donde γ es la energía superficial, A/V la razón área/volumen y v_m el volumen molar del soluto. Para determinar ΔG_g se usaron las siguientes suposiciones y datos; $\gamma=625$ mJ/m² [11], densidad de cromo $7,19 \times 10^3$ kg/m³ [27], peso atómico de cromo 51,99 g/mol [27], densidad de

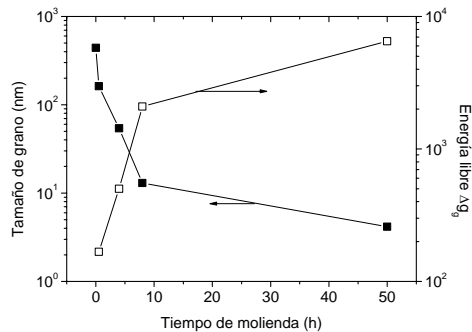
molibdeno $10,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [27], peso atómico de molibdeno $95,94 \text{ g/mol}$ [27], densidad de cobre $8,96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [27], peso atómico de cobre $63,54 \text{ g/mol}$ [27], en general la forma y tamaño de grano es diferente, pueden ser esferas, cubos, tetraedros, octaedro, etc. [28]. Se asumió una forma igual y cúbica para los granos.

$$\Delta G_g = \gamma \frac{A}{V} v_m \quad (7)$$

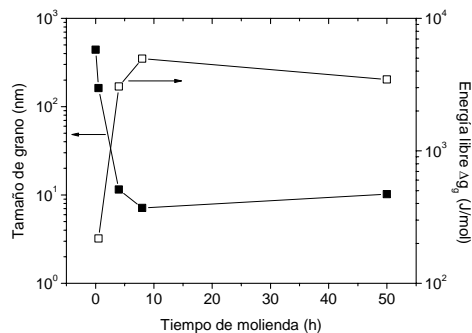
La energía libre, ΔG_g , aumenta cuando se incrementa el tiempo de molienda debido a que el tamaño de grano disminuye. Para los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo se observa que el tamaño de grano es alrededor de 5 y 10 nm, obtenido a 8 y 50 h de molienda respectivamente, figura 7. Los valores máximos de ΔG_g son alrededor de 6 y 4 kJ/mol, respectivamente, figura 7.

Figura 7

Evolución del tamaño de grano y cambio de energía libre en función del tiempo de molienda, (a) sistema Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.



(a)



(b)

3.4 ENERGÍA ELÁSTICA PRODUCTO DE DISLOCACIONES

La densidad de dislocaciones fue estimada por medio de la ecuación 8 [26], donde ξ es la energía elástica de una dislocación por unidad de largo y ρ la densidad de dislocaciones. El valor de ξ se puede obtener con la ecuación 9, donde, G es el módulo de corte, b el vector de Burger (tomado como $1/2a(-110)$, a es el parámetro de red) y r_0 el radio interno de acción

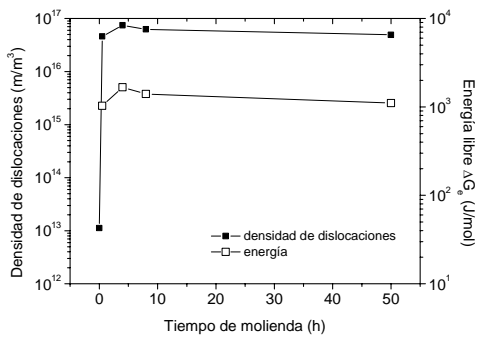
$$\Delta G_e = \xi \rho v_m \quad (8)$$

$$\xi = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{Re}{r_0}\right) \quad (9)$$

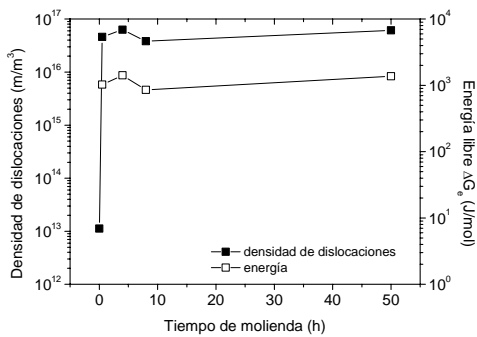
Los valores de densidad de dislocaciones obtenidos, figura 8, para ambos sistemas corresponden a materiales fuertemente deformados en frío [29,30]. Los valores de ρ aumentan hasta un valor máximo y luego disminuyen. Cuando el número de dislocaciones alcanza un valor límite durante la molienda al disminuir el tamaño de grano, se dificulta la producción de nuevas dislocaciones en materiales con una gran cantidad de deformación plástica, así las dislocaciones presentes en el material pueden arreglarse en configuraciones en las que algunas de ellas son aniquiladas, disminuyendo con ello la deformación y la densidad de dislocaciones [31].

Figura 8

Densidad de dislocaciones y cambio de energía libre en función del tiempo de molienda, (a) sistema Cu-3% en peso de Cr y (b) Cu-3% en peso de Mo.



(a)



(b)

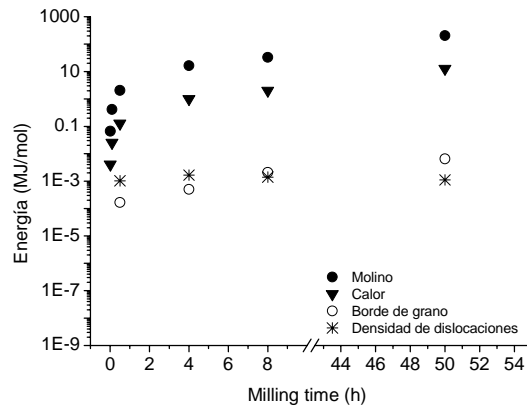
3.5 COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES DE ENERGÍA

La figura 9 muestra la comparación entre todos los valores de energía estimados. Es fácil observar que existe una gran diferencia entre la energía entregada por el molino y los valores utilizados para crear defectos cristalinos. Ambos sistemas presentan similares resultados. Al

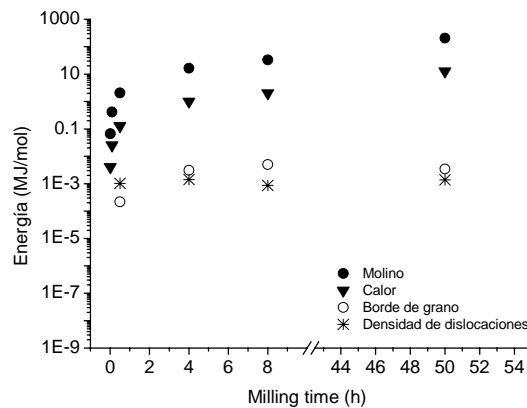
comienzo de la molienda existe alrededor de un orden de magnitud entre la energía aportada por el molino y la utilizada para crear defectos cristalinos, pero cuando aumenta el tiempo de molienda la diferencia incrementa aún más, a 50 h es alrededor de 4 ordenes de magnitud. Este hecho muestra que la molienda es un proceso ineficiente. Suryanaraya [9] ha mencionado que en promedio menos del 1% de la energía es transferida a los polvos. La diferencia entre la energía disipado en forma de calor y la contribuida por el molino es la energía que se pierde por la transmisión mecánica entre el motor y los brazos que sostienen los contenedores.

Figura 9

Comparación entre las diferentes energías, (a) sistemas Cu-3% en peso de Cr y (b) sistema Cu-3% en peso de Mo.



(a)



(b)

4. CONCLUSIONES

Los sistemas Cu-3% en peso de Cr y Cu-3% en peso de Mo presentan similares resultados en referencia a la evolución del tamaño de grano y densidad de dislocaciones durante la molienda. La suma de la energía utilizada para crear defectos cristalinos y la disipada en forma de calor es aproximadamente dos órdenes de magnitud con respecto a la energía que aporta el molino SPEX. Así el proceso de molienda no es eficiente.

REFERENCIAS

- [1] A Ermakov, E. Yurchicov. *Phys. Met. Metallogr.* 52 (1981) 50-6.
- [2] Y. Ogino, S. Murayama. *J Less-Common Metals.* 168 (1991) 221-35.
- [3] C. Aguilar, V. Martínez, L. Navea, O. Pavez, M. Santander, J. *Alloys Compd.*, in press.
- [4] B. Bokhonov, B. Ivanov. *Mater. Sci. Eng. A* 278 (2000), 236-241
- [5] C. Coch. *Nanostructured Mater.* 2 (1993) 109-29.
- [6] C. Aguilar, Estudio de la evolución estructural nanocrystalina en el aleado mecánico de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Chile, 2006.
- [7] J. Gubicza, L. valgo. *Mater. Sci. and Eng. A* 400 (2005) 334-338.
- [8] K. Kapoor. *Mater. Charact.* 54 (2005) 131-140.
- [9] C. Suryanarayana. *Prog. in Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.
- [10] J. Gubicza, M. Kassem. *Mater. Sci. Eng. A* 372 (2004) 115-122.
- [11] P.G. Shewmon, *Transformations in Metals*, McGraw Hill, 1969, USA.
- [12] R.E. Red-Hill, R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*, PWS-Kent Publishing Co., 1992, USA.
- [13] R. Dehoff, *Thermodynamics in Material Science*, Mc Graw Hill International Editions, 1993, Singapore.
- [14] H. Huang, M. Dallimore. *Mat. Sci. Eng A* 241 (1998) 38-47.
- [15] M. Abdellaoui, E. Gaffet. *Acta Mater.* 44 (1996) 725-734.
- [16] K. Kapoor, D. Lahiri, I.S. Batra, S.V.R. Rao and T. Sanyal. *Mater. Charact* 54 (2005)131-140.
- [17] R.M. Davis, B. McDermonnt, C.C. Koch, *Metall. Trans. A* 19 (1988) 2874-2876.
- [18] R. Schulz, M. Trudeau, J. Huot, A. Van Neste, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2849-2852
- [19] David R. Gaskell, *Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering*, Macmillan Publishing Company, 1992, New York
- [20] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, 2th edition, 2002, New York.
- [21] ASTM, *Materials Handboo*, Vol 1, Material properties
- [22] OriginPro 7.5, OriginLab Corporation, 1991-2003.
- [23] Trent S. Ward, Wenliang Cheng. *Acta Mater.* 53 (2005) 2909-2918
- [24] T. Ungár, A. Borbély. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3173-3175.
- [25] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications Inc., 1990, USA.
- [26] C. Aguilar, V. de P. Martínez, J. M. Palacios, S. Ordóñez, O. Pavez, *Script. Mater.* 57 (2007) 213-216.
- [27] HSC 6.0, Outokumpu Research Oy, 1974-2006.
- [28] J.I. Langoford. *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 10-14.
- [29] T. Raghu, R. Sundaresan. *Mater. Sci.Eng. A* 304/306 (2001) 438-441.
- [30] Ungar T., Ott S., Sander P.G., Borbely A., Weertman J.R. *Acta Mater.* 46 (1998) 3693-3699.
- [31] I. Lucks, P. Lamaparter, E.J. Mittemeijer. *Acta Mater.* 49 (2001) 2419-2428.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por CONICYT, Fondo de Desarrollo Científico y tecnológico de Chile, FONDECYT, proyecto N° 11070052.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by CONICYT (National Commission for the Research in Science and Technology), Government of Chile, project N° 11070052.