

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1971

04.71.04

B22

TE. 4/52

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

MEDICION DE FACTORES DE CORRELACION EN ALEACIONES
DE Ti EN FASE BETA

F. DYMENT y E. SANTOS

BUENOS AIRES
1971

TE. 4/52

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE TECNOLOGIA

MEDICION DE FACTORES DE CORRELACION EN ALEACIONES
DE Ti EN FASE BETA

F. DYMENT Y E. SANTOS

BUENOS AIRES
1971

MEDICION DE FACTORES DE CORRELACION EN ALEACIONES

DE Ti EN FASE BETA

F. Dymment y E. Santos

RESUMEN

Se ha estudiado la difusión de Ti^{44} en aleaciones de Ti-Co y Ti-Mn en el rango de composiciones que presentan solubilidad sólida en la fase beta.

Se han encontrado algunos resultados "anómalos" si se tienen en cuenta las previsiones de Lazarus y otros autores sobre difusión en aleaciones.

Se han obtenido algunos coeficientes de difusión de Co^{60} y Mn^{54} en las aleaciones respectivas con el objeto de calcular, usando las teorías de Lidiard y Manning, los factores de correlación.

Los resultados indican que el mecanismo operante no es simplemente el de vacancias.

?

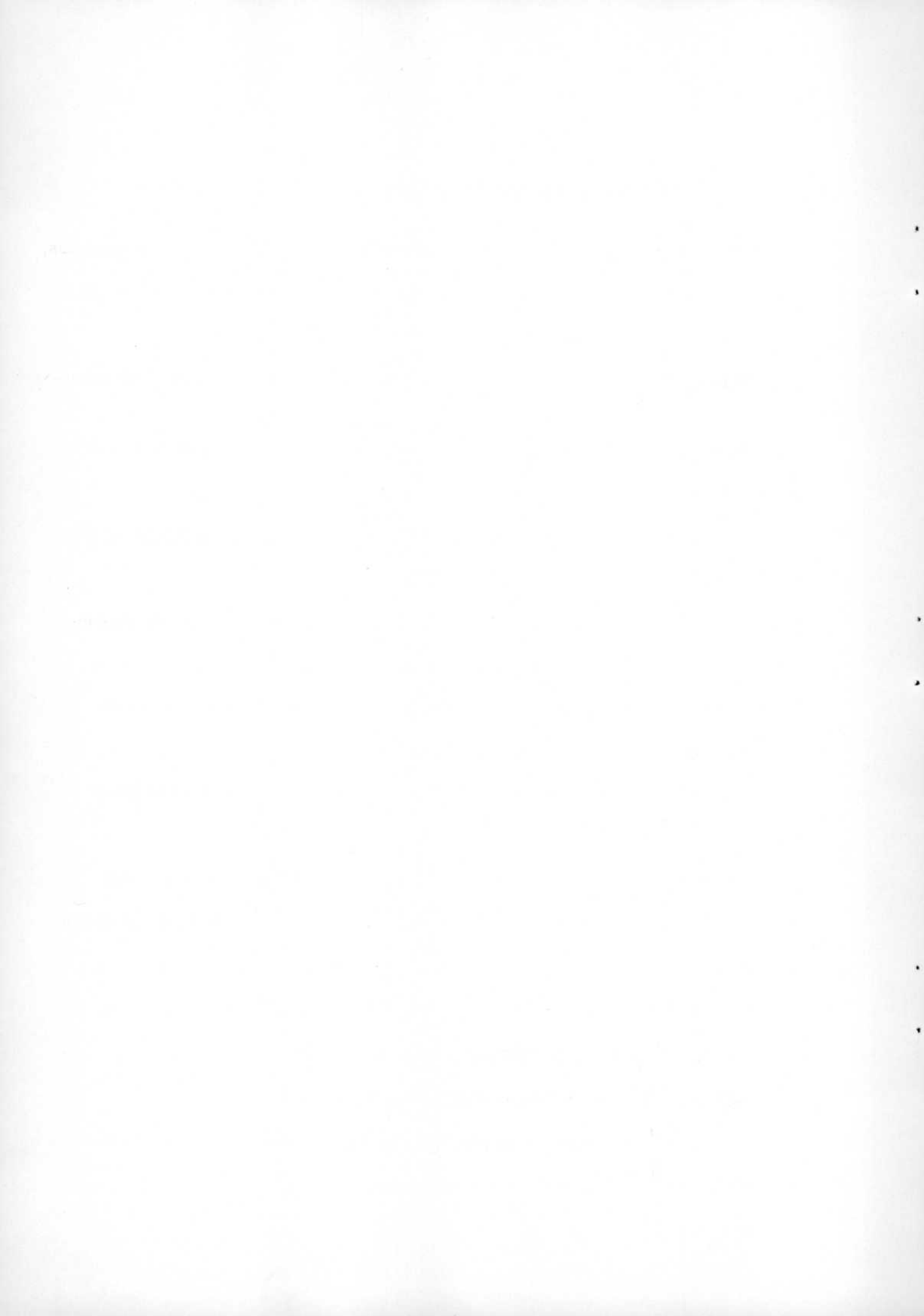
MEDIÇÃO DE FATORES DE CORRELAÇÃO EM LIGAS

DE Ti EM FASE BETA

RESUMO

Estudou-se a difusão de Ti^{44} em ligas de Ti-Co e Ti-Mn no intervalo de composições que apresentam solubibilidade sólida na fase beta.

Encontraram-se alguns resultados "anormais" se se tiverem em conta as previsões de Lazarus e outros autores sobre difusão em ligas.



Obtiveram-se alguns coeficientes de difusao de Co^{60} e Mn^{54} nas ligas respectivas, com a finalidade de calcular, usando as teorías de Lidiard e Manning, os fatores de correlação.

Os resultados indicam que o mecanismo operante nao e simplesmente o de vacancias.

MEASUREMENT OF CORRELATION FACTORS IN Ti ALLOYS IN THE BETA PHASE

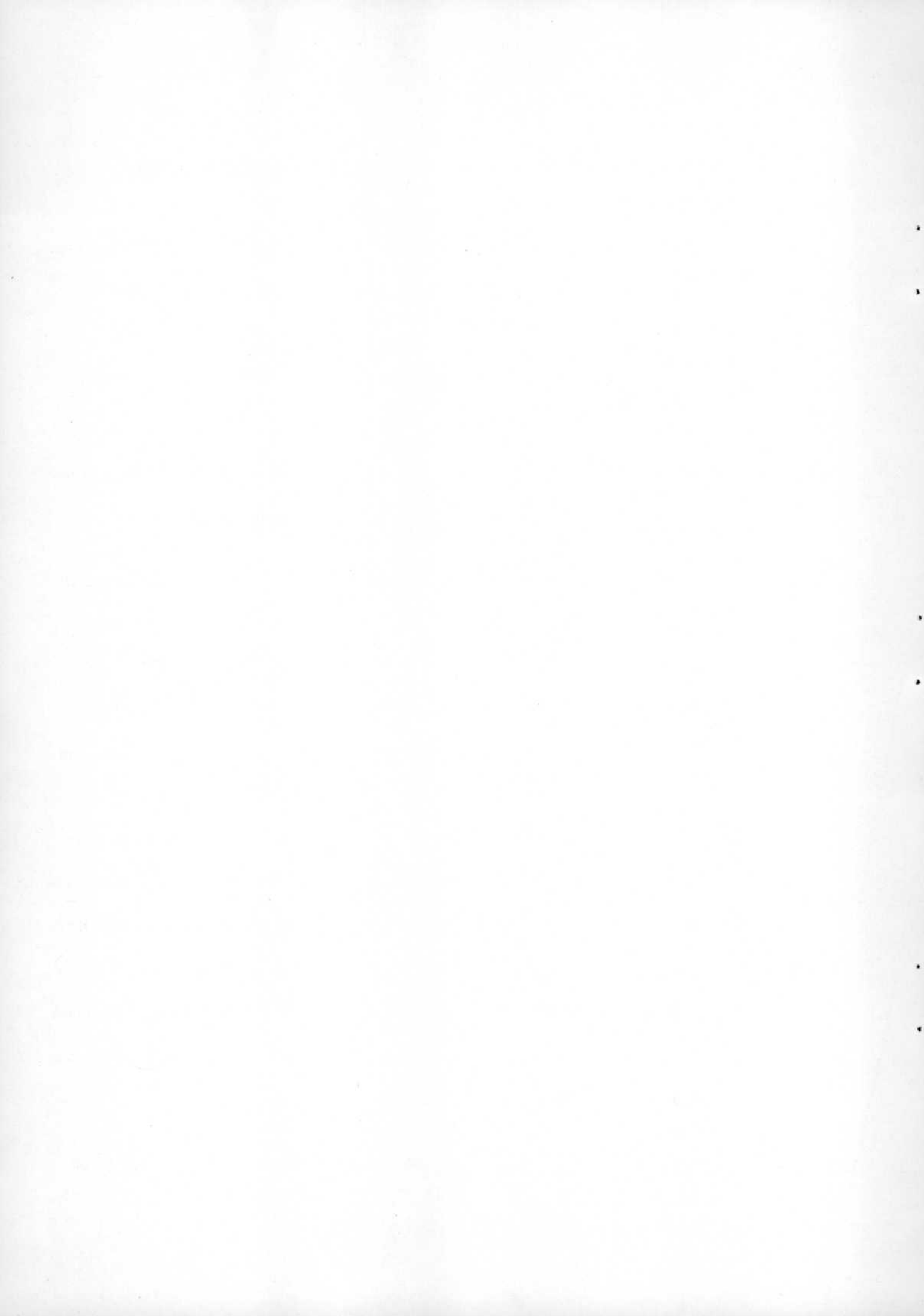
RESUME

The diffusivity of Ti^{44} has been measured for Ti-Co and Ti-Mn alloys in the solid solubility range of the β phase.

Certain "anomalous" results have been found according to Lazarus and other authors predictions about diffusion in alloys.

Diffusion coefficients of Co^{60} and Mn^{54} in their respective alloys have been obtained so as to determine the correlation factor in terms of Lidiard's and Manning's theories.

Results cannot be accounted for by a single vacancy mechanism.



MEDICION DE FACTORES DE CORRELACION EN ALEACIONES

DE Ti EN FASE BETA

F. Dymment y E. Santos

1. INTRODUCCION

Las medidas de autodifusión en Ti, Zr y Hf en sus fases α (HCP) (1) y β (BCC) (2) (3) (4) (5) han mostrado algunas características, también comunes a la fase γ (BCC) del U (6), consideradas anómalas:

- a) las energías de activación son mucho menores que lo que se puede predecir con las relaciones semi-empíricas que se basan en las propiedades físicas de los elementos.
- b) los factores de frecuencia son muy pequeños para satisfacer la teoría de Zener (7), y cuando se interpretan de acuerdo a un modelo de vacancias dan entropías negativas.
- c) para algunos autores, el gráfico de Arrhenius da líneas curvas. Es el caso del Zr β (2), Ti β (3) y fundamentalmente, en la heterodifusión de una serie de elementos en Ti β (8). Dos son las principales interpretaciones de esta curvatura: i) un mismo mecanismo de difusión actúa en todo el rango de temperaturas con energía de activación y factor de frecuencias que dependen de la temperatura; ii) dos o más mecanismos operan simultáneamente con parámetros distintos pero independientes de la temperatura.

En Ti β (8) se ha estudiado la heterodifusión de impurezas tales como P, Ni,

Co, Fe, Mn, Cr, Sn, V, Nb, Mo y Sc de los cuales sólo para el Sc se obtuvo un gráfico de Arrhenius recto.

Existen, por otra parte, muy pocos estudios sistemáticos acerca de los efectos que tiene sobre la difusión el agregado de aleantes en los metales BCC. La mayor parte de los datos de difusión para las aleaciones BCC se han obtenido de la interdifusión de pares binarios y resulta difícil sacar de ellos conclusiones generales. En particular en Ti, con técnicas de radiotrazadores sólo se ha estudiado el efecto de aleantes tales como Fe, Nb y V (9, 10). Los resultados obtenidos en esos casos no son suficientes para esbozar una teoría coherente que explique las anomalías observadas.

En el presente trabajo se intenta estudiar el efecto del agregado de otros dos aleantes: Co y Mn y calcular el factor de correlación como único medio de llegar a determinar el o los mecanismos actuantes.

2. METODO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales empleados

Se cuenta con dos aleaciones de Ti: TiMn y TiCo, preparadas en los laboratorios de Metals Research Ltd., Cambridge, Inglaterra, a partir de Ti 99,99%. De cada aleación se tiene cuatro tenores distintos, todos ellos en el ámbito de solución sólida en la fase β , de alta temperatura, que es la que se quiere estudiar. En la Fig. 1 se muestran los respectivos diagramas de fase y en la Tabla I se detallan las composiciones estudiadas y el análisis del Ti puro.

Estos materiales fueron provistos en forma de barras de sección irregular y con estructura de fundición. Se procedió entonces a recocerías para obtener una es-

estructura estable y homogénea y un tamaño de grano que no variara posteriormente en el recocido de difusión. Luego se tornearon para tener una sección geométrica regular.

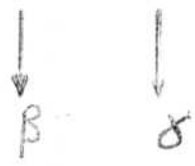
Como trazadores radioactivos se usaron: Ti^{44} , Mn^{54} y Co^{60} . El primero en todas y los dos últimos en las aleaciones respectivas. Las características de estos isótopos se detallan en la Tabla II.

TABLA I

<u>Análisis del Ti puro</u>		<u>Aleaciones estudiadas</u>		
<u>Elemento</u>	<u>PPM</u>	<u>TiMn</u>	<u>TiCo</u>	
Ca	10	11% Mn	2% Co	
Cu	10			
Re	70	15% Mn	4% Co	
Mn	20			
Ni	5	20% Mn	6% Co	
Si	2			
Sn	10	23% Mn	9% Co	
N ₂	3			
O ₂	86	son porcentajes en peso		
H ₂	94			

TABLA II

Características de los trazadores radioactivos

Radioisótopo	Ti ⁴⁴		Mn ⁵⁴	Co ⁶⁰	
vida media	48 años		310 días	5, 3 años	
reacción de formación	Sc ⁴⁵ (p, 2n)Ti ⁴⁴		Fe ⁵⁴ (n, n)Mn ⁵⁴	Co ⁵⁹ (n, γ)Co ⁶⁰	
reacción de desintegración	$\text{Ti}^{44} \xrightarrow[\beta^+]{48a} \text{Sc}^{44} \xrightarrow[\beta^+]{3,9h} \text{Ca}^{44}$		$\text{Mn}^{54} \xrightarrow{\text{CE}} \text{Cr}^{54}$	$\text{Co}^{60} \xrightarrow[\beta^-]{\gamma} \text{Ni}^{60}$	
radiación emitida					
energía en (MeV)	0, 072 0, 160	0, 511 1, 16	0, 835	0, 312 1, 48	1, 173 1, 332

2.2 Técnicas y equipos

Para la obtención de los coeficientes de difusión se operó en el siguiente orden:

- 1) recocidos de estabilización, 2) preparación de pares de difusión, 3) recocidos de difusión, 4) determinación de los perfiles de penetración.

RECOCIDOS

Los recocidos de estabilización y de difusión se efectuaron en hornos de hilo dilatante (Chevenard-Joumier) que aseguran la temperatura dentro de 1°C hasta los 1250°C y dentro de los 5°C hasta los 1500°C .

Las probetas fueron colocadas en tubos de cuarzo para recocidos hasta 1250°C y en tubos de mullita para temperaturas mayores. Los tratamientos se hicieron en atmósfera de A (con una presión ligeramente superior a la atmosférica) siendo la pureza del mismo (99,998%) previamente mejorada utilizando como getter virutas de Zr.

En las aleaciones de TiMn, a partir de un mínimo de 6,4% en peso de Mn, se puede retener la fase β si se temple el material a gran velocidad, no observándose una descomposición de la misma en las fases estables a bajas temperaturas durante el rápido proceso de calentamiento que sufren las probetas cuando se introducen al horno para efectuar el recocido de difusión (11). En las aleaciones TiCo tal retención no es posible; en consecuencia, resulta más difícil controlar el tamaño de grano de la fase β y comprobar que no ha variado sensiblemente durante el recocido de difusión.

El tratamiento dado a cada una de las aleaciones fue el siguiente:

i) Para retener la fase β de TiMn se diseñó un sistema que permite retirar a gran velocidad las muestras del horno y volcarlas en el líquido de templado (Fig. 2). Se utilizó como tal aceite de siliconas pues por su baja tensión de vapor no contamina la atmósfera y las manchas que produce en las probetas durante el templado, son superficiales y fácilmente eliminables. La velocidad de templado obtenida es del orden de $100^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ y dió resultados satisfactorios.

ii) Las aleaciones de TiCo, luego de finalizado el recocido de estabilización, fueron enfriadas sumergiendo en agua el tubo que las contenía o desplazándolas a la

zona fría del horno, las tratadas en tubo de mullita. Se obtuvieron así superficies comparables a las del recocido de difusión en los cuales se siguió el mismo procedimiento.

Se pudo observar que, si bien no se puede retener la fase β es posible comparar los tamaños de granos luego de los recocidos de estabilización y difusión, pues las fases que precipitan lo hacen guardando cierta relación con la orientación de los granos de la matriz, lo que permite reconocer los límites de dichos granos. Para efectuar la comparación se tomaron réplicas de cada una de las probetas después del recocido de estabilización. La Fig. 3 muestra una macrografía de la réplica de una probeta de Ti 4% Co.

En todos los casos se obtuvo un tamaño de grano suficientemente grande como para estar seguro de que la difusión por límite de grano es despreciable frente a la difusión en volumen, que es la que se quiere estudiar. Las Fig. 4 y 5 muestran macrográficas de probetas de TiMn.

Los recocidos de difusión se efectuaron para cada tenor, dentro de los límites de temperatura permitidos, a intervalos de 50°C aproximadamente. Las líneas de solidus para estas aleaciones no están determinadas con exactitud y ello obligó a disminuir unos 100°C la temperatura máxima dada en el diagrama.

PREPARACION DE PARES DE DIFUSION

A partir de barras cilíndricas de 7 a 8 mm de diámetro se cortaron probetas de unos 3 mm de espesor con un disco de diamante de 0,7 mm de espesor, montado en un torno de precisión. El montaje del disco de diamante en el torno se hizo de manera tal de asegurar un paralelismo del orden de 0,01 mm entre las caras de las probetas. Estas se pulieron posteriormente a papel hasta el 4/0 en un aparato diseñado es-

pecialmente (1) para mejorar este paralelismo entre caras llevándolo a 0,001 mm. A continuación se dió un breve pulido químico, con el que se eliminó la capa deformada mecánicamente.

Los pares de difusión se formaron depositando electrolíticamente una capa muy delgada del trazador sobre la superficie pulida de las probetas. Los depósitos electrolíticos se llevaron a cabo aplicando la técnica descripta en (12).

La homogeneidad de los depósitos se controló con autoradiografías (Fig. 6) y el espesor de los mismos se pudo determinar por pesada ya que se cuenta con una microbalanza. Resultaron espesores de algunas décimas de micrón, con los que se satisfacen las condiciones de par semi-infinito, para los cuales la solución correspondiente de la ecuación de Fick es:

$$c(x, t) = \frac{K}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

donde c es la concentración del trazador; x , la penetración del mismo; D , el coeficiente de difusión en volumen y t , la duración del recocido.

CURVAS DE PENETRACION

Las curvas de penetración de los radiotrazadores se determinaron por el método de seccionamiento directo. Este consiste en el corte de capas delgadas (entre 25-50 μ de espesor) con un torno de precisión; las virutas producidas son recuperadas cuantitativamente y se mide en las mismas: la actividad (proporcional a la concentración) y el peso, a partir del cual se calcula el espesor de la capa. Para ello se conoce previamente la superficie de la probeta y la densidad del material.

Para prevenir errores debidos a la difusión superficial, previo al seccionamiento se tornea el borde de la probeta hasta una profundidad superior a la penetración estimada del trazador.

El coeficiente de difusión se deduce de la expresión (1) representando en un gráfico semilogarítmico la actividad en función del cuadrado de la penetración.

El método arriba descripto tiene las siguientes fuentes de error para la determinación de las penetraciones:

- 1) la precisión de la pesada de las virutas y la dificultad de recuperar el 100% de las virutas producidas.
- 2) la determinación de la superficie de la probeta.
- 3) la determinación de la densidad del material.

En el presente trabajo, la determinación de los espesores se hizo de otra manera: por medio de un comparador a dial de alta precisión, montado convenientemente en torno (Fig. 7), se midió el espesor como diferencia de cotas, en forma independiente de la geometría de la probeta y de la densidad del material.

Como plano de referencia para medir las distancias a la probeta se usó un buje de bronce adaptado al eje del torno. Dicho buje se rectifica hasta que la superficie usada de referencia quede terminada con una tolerancia del orden del error de apreciación del comparador, que es de un micrón. La rectificación del buje se efectúa con el mismo torno, con lo cual se asegura además la perpendicularidad de la cara de referencia con el eje del torno. Se controla también el montaje de la probeta en el torno para asegurar que su superficie libre quede bien perpendicular al eje del mismo. De esta forma, el error por falta de paralelismo de las sucesivas capas es despreciable.

Con este método se obtuvo mayor precisión en la determinación de las curvas

de penetración, aún cuando la recuperación de las virutas fuese menor del 100%, ya que en este caso lo único que interesa es la actividad específica del material sacado.

Se puede señalar que en algunas probetas para las cuales se midió cuidadosamente la superficie y la densidad, las curvas de penetración obtenidas midiendo los espesores con el comparador y deduciéndolos del peso de las virutas dieron resultados coincidentes, dentro del error experimental.

Las virutas se recogen en frascos de plástico previamente tarados, se pesan y se disuelven en ácido fluorhídrico diluido llevándose a volumen constante con agua destilada, con lo cual se asegura la reproducibilidad de la geometría en los contajes.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Se midieron los coeficientes de difusión de Ti^{44} dentro del rango de solubilidad sólida de la fase β (BCC) en aleaciones de Ti-Co y Ti-Mn. Los valores obtenidos están compilados en las tablas III y IV.

TABLA III

Coefficientes de Difusión de Ti^{44} en Aleaciones de Titanio Cobalto

T	Ti 2 w/oCo		Ti 4 w/o Co		Ti 6 w/o Co		Ti 9 w/oCo	
°C	D	e%	D	e%	D	e%	D	e%
1504	7.9	10 ⁻⁸ 2.2						
1447	4.7	10 ⁻⁸ 4.6						
1383	3.4	10 ⁻⁸ 2.1						
1344			5.1	10 ⁻⁸ 1.5				
1299	1.1	10 ⁻⁸ 1.0	3.0	10 ⁻⁸ 1.0	5.8	10 ⁻⁸ 1.3		
1252	1.3	10 ⁻⁸ 2.1			4.8	10 ⁻⁸ 3.3		
1211	8.1	10 ⁻⁹ 1.5	2.2	10 ⁻⁸ 2.7	3.2	10 ⁻⁸ 5.9		
1149			1.4	10 ⁻⁸ 3.8	2.4	10 ⁻⁸ 4.8	3.6	10 ⁻⁸ 27
1082	4.3	10 ⁻⁹ 4.3	6.7	10 ⁻⁹ 3.6	7.8	10 ⁻⁹ 2.4	1.6	10 ⁻⁸ 14
1047	2.7	10 ⁻⁹ 5.1						
1003	1.5	10 ⁻⁹ 3.8	2.8	10 ⁻⁹ 3.1	3.8	10 ⁻⁹ 1.8	7.1	10 ⁻⁹ 5.3
964	1.3	10 ⁻⁹ 1.3	2.3	10 ⁻⁹ 2.9	2.5	10 ⁻⁹ 2.4	3.6	10 ⁻⁹ 3.3
893			8.1	10 ⁻¹⁰ 6.5	8.9	10 ⁻¹⁰ 2.6	1.3	10 ⁻⁹ 17
801					2.4	10 ⁻¹⁰ 2.2	3.0	10 ⁻¹⁰ 2.2

e% error porcentual de D.

Los coeficientes de Difusión, D, están dados en cm²/seg.

TABLA IV

Coeficientes de Difusión de Ti^{44} en Aleaciones de Titanio Manganeso

T °C	Ti 11 w/o Mn		Ti 15 w/o Mn		Ti 20 w/o Mn		Ti 23 w/o Mn	
	D	e%	D	e%	D	e%	D	e%
1447	$1.3 \cdot 10^{-7}$	1.8						
1344	$3.7 \cdot 10^{-8}$	3.6	$4.6 \cdot 10^{-8}$	2.9				
1297			$2.8 \cdot 10^{-8}$	1.0				
1252	$2.3 \cdot 10^{-8}$	5.8	$3.0 \cdot 10^{-8}$	8.9			$4.2 \cdot 10^{-8}$	5.0
1196	$1.4 \cdot 10^{-8}$	7.7	$2.1 \cdot 10^{-8}$	2.2	$2.3 \cdot 10^{-8}$	8.6	$3.8 \cdot 10^{-8}$	5.9
1160	$1.0 \cdot 10^{-8}$	1.3						
1113	$7.2 \cdot 10^{-9}$	2.4	$7.4 \cdot 10^{-9}$	19.7	$1.0 \cdot 10^{-8}$	1.5		
1048			$4.1 \cdot 10^{-9}$	1.2				
1011							$2.5 \cdot 10^{-9}$	1.0
942	$5.4 \cdot 10^{-9}$	3.7	$8.8 \cdot 10^{-10}$	1.5	$9.8 \cdot 10^{-10}$	1.5	$1.0 \cdot 10^{-9}$	2.3
864	$3.8 \cdot 10^{-10}$	3.0						
851					$1.9 \cdot 10^{-10}$	1.4		
810	$5.5 \cdot 10^{-11}$	5.0						
803					$6.8 \cdot 10^{-11}$	3.0	$7.6 \cdot 10^{-11}$	1.0

e% error porcentual en D.

Los coeficientes de Difusión, D, están dados en $cm^2/seg.$

Por ser éste un trabajo en desarrollo, faltan aún efectuar algunas mediciones, en especial en el caso de las aleaciones de Ti-Mn. Pero se supone que, si bien los resultados finales pueden verse alterados, la modificación no será significativa.

En la Fig. 8 se muestran gráficos típicos correspondientes a perfiles de penetración ($\ln A$ vs x^2).

En algunos casos se observaron dos zonas rectas, siendo la más profunda atribuíble a un mecanismo de difusión por corto circuito: límites de granos o dislocaciones. Como en todas las probetas se tuvo un tamaño de grano grande (Fig. 3, 4, 5) el primero de aquellos mecanismos queda descartado. En consecuencia, el mecanismo de difusión por dislocaciones sería responsable de la "cola" de los perfiles de concentración.

Los coeficientes de difusión se estiman a partir de la pendiente de la recta $\ln A$ vs x^2 , por cuadrados mínimos, considerando los errores cometidos en ambas variables: actividad y penetración, llegando al valor del coeficiente de difusión mediante un proceso iterativo (13). Todos los cálculos se efectuaron con una computadora IBM/360. De la misma manera se calcularon los parámetros de los gráficos de Arrhenius. En éstos se puede observar (Fig. 9, 10) que, dentro del error experimental con que se trabajó, no es posible afirmar la existencia de curvatura en los mismos; los valores de las energías de activación, Q , y de los factores de frecuencia, D_0 , obtenidos, figuran en las Tablas V y VI.

Sólo en el caso de la aleación de Ti 2% Co, pero siempre dentro del error experimental, se insinúa una leve curvatura. Si para este caso se supone que actúan dos mecanismos, predominando uno a alta y el otro a baja temperatura, se obtienen los valores de la Tabla VII.

TABLA V

Aleaciones de Titanio Cobalto. Valores de Q y D₀

Aleación	Q(cal/mol)	e(Q)%	D ₀ (cm ² /seg)	e(ln D ₀)%
Ti 2w/o Co	35200	5.5	1.4 10 ⁻³	9.8 *
Ti 4w/o Co	35200	3.3	3.2 10 ⁻³	7.2
Ti 6w/o Co	39000	3.0	1.8 10 ⁻²	10.9
Ti 9w/o Co	41500	1.0	7.9 10 ⁻²	5.1

* valores calculados suponiendo que actúa un sólo mecanismo de difusión en todo el rango de temperaturas.

TABLA VI

Aleaciones de Titanio Manganeso. Valores de Q y D₀

Aleación	Q(cal/mol)	e(Q)%	D ₀ (cm ² /seg)	e(ln D ₀)%
Ti 11w/o Mn	42400	3.3	3.1 10 ⁻²	14.2
Ti 15w/o Mn	37500	8.1	6.1 10 ⁻³	21.2
Ti 20w/o Mn	46900	2.2	2.6	21.2
Ti 23w/o Mn	46900	4.7	2.6	61.6

TABLA VII

Ti 2% Co Valores de Q y D₀

<u>1 Mecanismo</u>	<u>2 Mecanismos</u>
Rango de T: 964°C a 1504°C	Rango de T: 1383°C a 1504°C
Q = 35200 cal/mol e(Q) = 5.5 %	Q = 65200 cal/mol e(Q) = 36 %
D ₀ = 1,4 x 10 ⁻³ cm ² /seg e(ln D ₀) = 9.8 %	D ₀ = 3,2 cm ² /seg e(ln D ₀) = 11 %
	Rango de T: 964°C a 1299°C
	Q = 29900 cal/mol e(Q) = 9 %
	D ₀ = 2,2 x 10 ⁻⁴ cm ² /seg e(ln D ₀) = 17 %

Algunos autores (14) (15) (16) han enunciado un par de leyes semiempíricas para la difusión en aleaciones:

- Si el metal B difunde como impureza (heterodifusión) en la matriz del metal A más rápidamente que A en A, el agregado de B como aleante de A debe acelerar la difusión de A y B en la aleación AB.

- El agregado de un aleante que baja el punto de fusión disminuye la energía de activación del proceso de difusión. Esta ley sería la extensión empírica de la que relaciona Q y la temperatura de fusión para los procesos de autodifusión: $Q = 35 T_f$.

Como se puede observar en la Tabla III y Fig. 9, en el caso de las aleaciones de Ti-Co la primera ley se cumple: el agregado de Co acelera la difusión de Ti. En la Fig. 9 se han incluido las rectas correspondientes a autodifusión de Ti en fase β ; del trabajo de Murdock (3) sólo se graficó la recta correspondiente a la zona de baja temperatura.

Si bien el Mn, como impureza en Ti, difunde más rápido que el Ti, su adición

como aleante no tiene el efecto predicho anteriormente; ello se cumple para altas temperaturas, no ocurriendo lo mismo a bajas temperaturas (Fig. 10).

Murdock y McHargue (10) estudiaron las aleaciones de Ti-V en todo el rango de composiciones, observando que en el extremo rico en V las reglas semiempíricas se cumplen, no así en el extremo rico en Ti. En aleaciones de Ti-Fe y Ti-Nb Peart y Tomlin (9) encontraron un comportamiento similar al caso de Ti-Mn. Kidson y Kirkaldy (17) observaron que el agregado de Co como aleante del Zr acelera el proceso de difusión del Zr pero no el del Co.

Con respecto a la segunda regla, no se cumple para ninguna de las dos aleaciones. La energía de activación para la autodifusión de Ti (β) varía entre 31200 y 36500 cal/mol según ref. 3 y 4. La correspondiente a difusión de Ti^{44} en las aleaciones de Ti-Co crece uniformemente en función de la concentración, desde 35200 a 41500 cal/mol. Sin embargo el punto de fusión de estas aleaciones baja con el agregado de Co. En las aleaciones de Ti-Mn el comportamiento es más errático.

Como se ve, la información experimental existente al presente es poca y aparentemente contradictoria, lo que imposibilita extraer conclusiones generales por el momento.

El camino actual para dilucidar qué mecanismo de difusión actúa en estos metales, supuestamente "anómalos", es determinar el factor de correlación del mismo. Para ello se dispone de dos posibilidades:

- Medición del efecto isotópico: se determina la variación relativa del coeficiente de difusión, $\Delta D/D$ cuando se difunden dos isótopos del mismo elemento y de distinta masa. El efecto isotópico E es igual a

$$E = \Delta D/D = f \times \Delta K$$

donde f es el factor de correlación y ΔK la fracción de energía cinética que tiene el átomo que migra en el punto de ensilladura de la transición. Para aplicar esta técnica es necesario disponer de dos isótopos que reúnan condiciones adecuadas: radiaciones distinguibles entre sí, vidas medias convenientes y diferencia de masas apreciables, ya que en primera aproximación es $D^1/D \approx \sqrt{m/m'}$ (m y m' son las masas de los isótopos). Para los metales BCC que presentan "anomalías" en lo que respecta a la difusión, el par de isótopos más adecuado es Zr^{89} y Zr^{95} . Graham (18) midió E para el Zr encontrando un valor muy pequeño: $E = f \times \Delta K \cong 0$.

En mediciones preliminares que efectuamos a 900 y 1200°C se obtuvo un resultado similar. Como generalmente se supone $\Delta K \cong 1$, salvo que el mecanismo relaje mucho, $E \cong 0$ implica $f \cong 0$ y ello sólo es compatible con un mecanismo de difusión por dislocaciones, las que se introducirían en exceso durante la transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ en el metal puro.

Para que el efecto de las dislocaciones no enmascare el verdadero proceso de difusión en volumen y, dado que en estado puro tanto el Zr como el Hf y el Ti no retienen la fase β , habría que evitar el pasaje por la temperatura de transformación alotrópica. Esto se lograría estabilizando la fase β de la probeta, efectuando el depósito del trazador y continuando con el recocido de difusión manteniendo siempre la misma a temperaturas superiores a la de transformación y en alto vacío o atmósfera inerte (pues estos elementos son los mejores getters) con la siguiente dificultad experimental.

- La segunda posibilidad para determinar factores de correlación es estudiar la variación de los coeficientes de difusión en función de la concentración de aleante.

Si $D(0)$ es el coeficiente de autodifusión de un metal puro y $D(c)$ el coeficiente de

difusión del solvente en una aleación que contiene una concentración c de soluto, se ha encontrado experimentalmente, para valores pequeños de c , la relación

$$D(c) = D(0) (1 + bc) \quad \text{con } \underline{b} \text{ constante} \quad (2)$$

Lidiard (19) efectuó un cálculo teórico de $\underline{b}$ para cristales FCC en función de la energía de unión soluto-vacancia y las frecuencias de varios tipos de salto del solvente, alteradas por los átomos solutos, limitándose al caso de una perturbación muy débil de dichas frecuencias lo que permite suponer que el factor de correlación del solvente es el mismo que el del elemento puro. La expresión de la ecuación (2) sin esa suposición sería:

$$D(c) = D(0) (1 + bc) f_s(c) / f_0 \quad (3)$$

donde f_0 es el factor de correlación del solvente puro y $f_s(c)$ es el factor de correlación del solvente en la matriz dopada con una concentración c del soluto.

El método desarrollado por Lidiard para describir la influencia de la adición de impurezas sobre la difusión del solvente en aleaciones FCC diluidas ha sido extendido a sistemas BCC. Varios autores (20) (21) (22) han tratado este problema. Recientemente Le Claire (23) ha efectuado un estudio más cuidadoso del mismo y señalado las omisiones de los anteriores.

Lidiard relacionó $\underline{b}$ con el factor de correlación de la impureza f_i , y su coeficiente de difusión D_i . Siguiendo su tratamiento, Le Claire llega a la siguiente expresión:

$$f_i = 1 - \frac{D_i}{D(0)} \cdot \frac{6 f_0}{(b + 15 + \frac{1.53 b + 9.18}{b + 9.06})}$$

Para BCC $f_0 = 0.7272$

Adoptando la simplificación de Lidiard ($f_s(c)/f_0 \approx 1$) para pequeñas adiciones de impurezas, se ha obtenido $\underline{b}$ directamente del gráfico $D(c)/D(0)$ vs c . La Fig. 11 muestra la variación del coeficiente de difusión de Ti^{44} en función de la concentración de Co. Para $D(0)$ se usaron los valores correspondientes del trabajo de Libanati y Re-
ca (4). Se tomaron las pendientes correspondientes al rango 0 a 2% pues solamente en él son válidas las teorías de Le Claire y Lidiard. Los resultados obtenidos se resu-
men en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Factores de correlación (aleaciones diluídas)

$T^{\circ}C$	b	f_i
1504	14	- 3.5
1205	5	- 7.4
913	55	-10.8

Estos valores de f_i carecen de significado físico puesto que el factor de corre-
lación sólo puede tomar valores comprendidos entre 0 y 1.

Este fracaso de la teoría para aleaciones diluídas significa que una de las dos
suposiciones fuertes usadas en el análisis no es correcta. Estas suposiciones son: 1)
que la difusión es gobernada enteramente por el mecanismo de vacancias y 2) que el
factor de correlación del solvente en la aleación de concentración $\underline{c}$ es igual al factor
de correlación del elemento puro.

Es de hacer notar que en el trabajo de Kidson y Kirkaldy (17), efectuado totalmente en el rango de composiciones diluídas, también se llega a valores de f_i fuertemente negativos ($f_i = -13$ para 933°C). *

Dado que se ha trabajado con aleaciones no diluídas se puede aplicar la teoría de Manning (24) de factores de correlación en aleaciones. Esta da un modelo para una aleación no ordenada en la que se supone que no hay unión vacancia-átomo vecino; que w_A y w_B , frecuencias de intercambio de la vacancia con los átomos de trazador A y B respectivamente, no dependen de los átomos que los rodean y que el intercambio vacancia-átomo no trazador tiene una sola frecuencia promedio W . Este es un modelo muy simplificado que probablemente no se aplica a aleaciones diluídas donde la energía de unión vacancia-soluto puede ser importante. Aún en aleaciones no diluídas puede no dar un promedio preciso de todas las configuraciones atómicas. La ventaja del modelo es la de proveer ecuaciones simples que, sin embargo, incluyen los mayores efectos que se pueden esperar en aleaciones. Estas son:

$$f_A = \frac{(M_0 + 2) (N_A D_{A*} + N_B D_{B*}) - 2D_{A*}}{(M_0 + 2) (N_A D_{A*} + N_B D_{B*})}$$

$$f_B = \frac{(M_0 + 2) (N_A D_{A*} + N_B D_{B*}) - 2D_{B*}}{(M_0 + 2) (N_A D_{A*} + N_B D_{B*})}$$

* En (10) Murdock y McHargue extrapolaron la curva $D = D(c)$ al rango 0-1% de soluto, puesto que la menor dilución que estudiaron fue del 10%. En el extremo rico en V el valor de f_i que calcularon es aproximado al que corresponde a difusión por vacancias; en el extremo rico en Ti, f_i es considerablemente menor a 0,7272 (0,30 f_i 0,67), valor compatible con la formación de pares soluto-vacancias.

TABLA IX

a) Coeficientes de Difusión de Co^{60} en Aleaciones de Titanio Cobalto

Aleación	Temp. : 903 C		Temp. : 1205 C	
	D (cm ² /seg)	e (D) %	D (cm ² /seg)	e (D) %
Ti 2w/o Co	8.6 10 ⁻⁹	3.3		
Ti 4w/o Co			3.3 10 ⁻⁷	4.7
			3.3 10 ⁻⁷	3.1 *
Ti 6w/o Co	1.2 10 ⁻⁸	4.7	3.9 10 ⁻⁷	3.2
Ti 9w/o Co	1.9 10 ⁻⁸	2.0	3.8 10 ⁻⁷	1.0

* se midieron dos probetas a la misma temperatura.

b) Coeficientes de Difusión de Mn^{54} en Aleaciones de Titanio Manganese

Aleación	Temp. : 900 C		Temp. : 1240 C	
	D (cm ² /seg)	e (D) %	D (cm ² /seg)	e (D) %
Ti 11w/o Co	1.9 10 ⁻⁹	5.0		
Ti 20w/o Co			1.6 10 ⁻⁷	5.0

f_A y f_B son los factores de correlación de A y B, M_0 es un factor que depende de la estructura (M_0 es 5,33 para BBC) N_A y N_B son las fracciones atómicas medias y D_A y D_B son los coeficientes de difusión respectivos.

Se ha aplicado esta teoría a dos aleaciones de Ti-Mn y entre las de Ti-Co a la de 9% por ser la menos diluída de ellas. Se han empleado los coeficientes de difusión de Co⁶⁰ y Mn⁵⁴ que figuran en la Tabla IX.

Los valores de los coeficientes de correlación calculados con esta teoría se resumen en la Tabla X.

TABLA X

Factores de correlación (aleaciones no diluídas)

Ti 9 w/o Co			Ti 11 w/o Mn		Ti 20 w/o Mn	
915°C 1205°C			900°C		1240°C	
f_{Ti}	0.86	0.83	f_{Ti}	0.83	f_{Ti}	0.93
f_{Co}	-0.64	-0.30	f_{Mn}	-0.40	f_{Mn}	-0.27

La teoría prevé que cuando $D_{A^*}/D_{B^*} > 1$, $f_A < f_0$ y $f_B > f_0$. En este caso si A representa al Co o al Mn se cumple que $D_{A^*}/D_{B^*} > 1$ y también que $f_{Ti} \quad f_0 = 0,7272$, sin embargo, los valores de f_{Co} y f_{Mn} nuevamente carecen de significado físico.

CONCLUSIONES

Los valores de coeficientes de difusión de Ti^{44} , medidos en aleaciones de Ti-Co y Ti-Mn, no se ajustan totalmente a las leyes semiempíricas para difusión en aleaciones, lo que indica cierto comportamiento "anómalo" del Ti, comportamiento obtenido también en trabajos de otros autores.

Las estimaciones -efectuadas hasta el momento- de los factores de correlación en ambos tipos de aleaciones, en base a las teorías de Lidiard y Manning, lleva a valores negativos de factor de correlación.

Dado que éstas tienen como hipótesis fundamental que el mecanismo de difusión que opera es el de vacancias, es de suponer que en estas aleaciones éste no sería estrictamente el que actúa.

Como en el único caso en que se obtuvo curvatura en un gráfico de Arrhenius, ella se encuentra dentro del error experimental, no nos es posible abrir hipótesis sobre la existencia de dos mecanismos de difusión superpuestos, ni aplicar las teorías de Hart (25) y Mortlock (26) que permiten calcular la densidad de dislocaciones si uno de ellos fuese de difusión por dislocaciones.

Para continuar esta línea de trabajos será necesario eliminar algunas de las aproximaciones hechas en las teorías de Lidiard y Manning, de manera de ampliar su validez.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. C. M. Libanati por habernos introducido en el estudio de este tema, al Dr. L. Boschi por su colaboración en la puesta a punto de la técnica experimental y al Ing. H. T. Prilutzky por haber efectuado parte de las mediciones.

BIBLIOGRAFIA

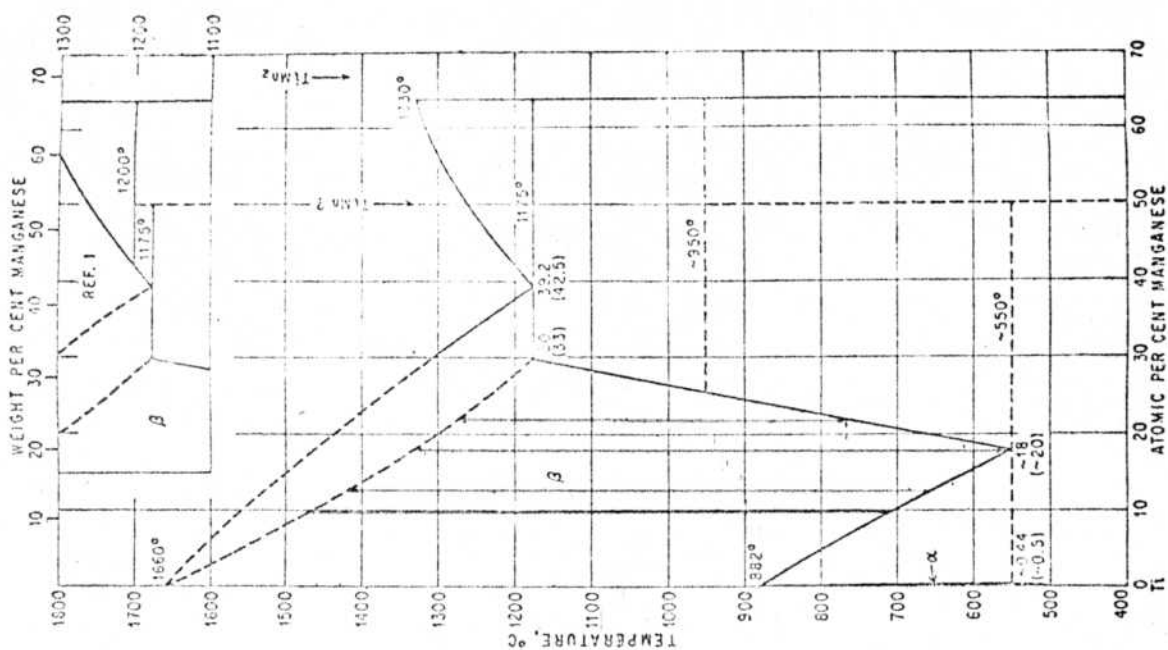
1. F. DYMENT y C. M. LIBANATI, Journal of Mat. Sc., 3, 349 (1968).
2. J. I. FEDERER y T. S. LUNDY, Trans. AIME, 227, 592 (1963).
3. J. F. MURDOCK, T. S. LUNDY y E. E. STANSBURY, Acta Met., 12, 1033 (1964).
4. N. E. W. de RECA y C. M. LIBANATI, Acta Met., 16, 1297 (1968).
5. F. R. WINSLOW y T. S. LUNDY, Trans. AIME, 223, 1790 (1965).
6. S. J. ROTHMAN y N. L. PETERSON, Diffusion in BCC metals, ASM, 183 (1965).
7. C. ZENER, Imperfections in nearly perfect crystals. Ed. Schockley, Hollomon, Maurer y Seitz; J. Wiley (N. Y.), 289 (1952).
8. D. GRAHAM, Diffusion in BCC metals, ASM, 27 (1965).
9. R. F. PEART y D. H. TOMLIN, Acta Met., 10, 123 (1962).
10. J. F. MURDOCK y C. J. McHARGUE, Acta Met., 16, 493 (1968).
11. D. J. MAYKUTH, H. R. OGDEN y R. I. JAFFEE, Trans. AIME, 197, 225 (1953).
12. E. SANTOS y F. DYMENT, a publicarse.
13. F. DYMENT y E. SANTOS, a publicarse.
14. D. LAZARUS, Diffusion in metals, vol. 10, 71 in Solid State Phys. Ed. by F. Seitz y D. Turnbull, Academic Press, N. Y. (1960).
15. A. D. LE CLAIRE, "Diffusion of Metals in Metals", pp. 306-79 in Progress in Metal Physics, ed. by B. Chalmers, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949.
16. P. G. SHEUMON, Diffusion in Solids, McGraw-Hill Book Co., New York, 1963.
17. G. V. KIDSON y J. S. KIRKALDY, Phil. Mag., 20, 1057 (1969).
18. D. GRAHAM, comunicación personal.
19. A. B. LIDIARD, Phil. Mag. 5, 1171 (1960).
20. G. B. GIBBS, Tesis, Universidad de Reading, Berks. (Inglaterra), (1961).
21. G. B. GIBBS, Phys. Stat. Sol., 18, 85 (1966).

22. N. L. PETERSON y S. J. ROTHMAN, USA EC Rep. ANL, 6588 (1965).
23. A. D. Le CLAIRE, Phil. Mag., 21, 819 (1970).
24. J. R. MANNING, Diffusion kinetics for atoms in crystals, D. V. Norstrand Company Inc. (1968).
25. E. W. HART, Acta Met., 5, 597 (1957).
26. A. J. MORTLOCK, Acta Met., 8, 132 (1960).

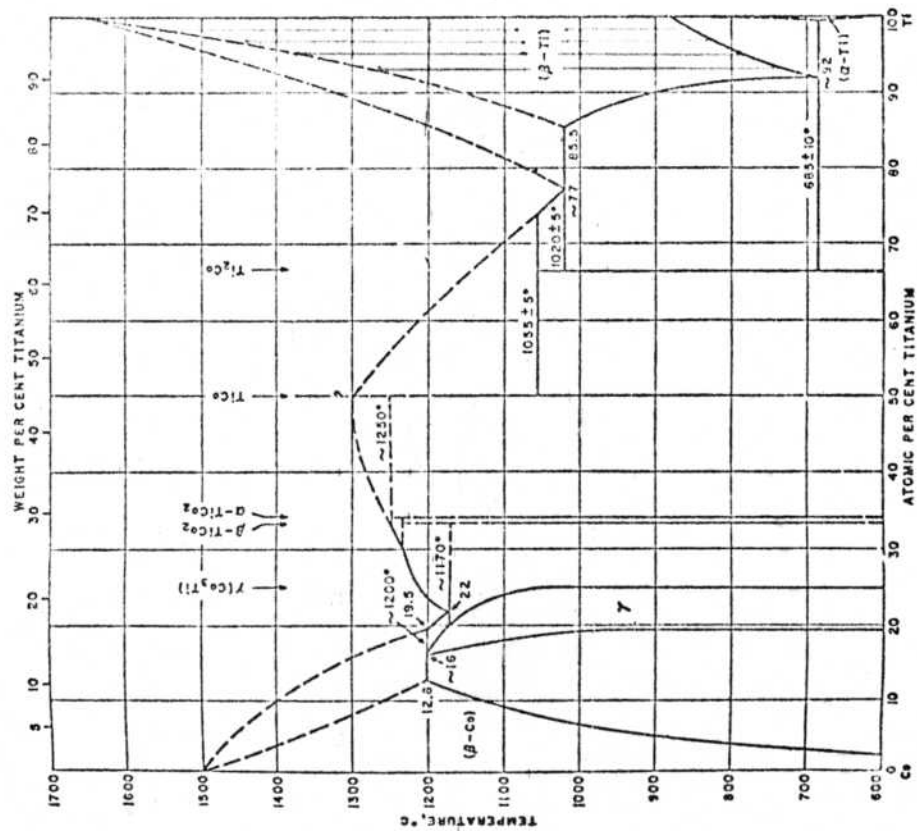
LEYENDAS DE LAS FIGURAS

1. Diagramas de equilibrio de las aleaciones Ti-Co y Ti-Mn.
2. Sistema de templado para las aleaciones de Ti-Mn.
 1. Potenciómetro
 2. Termocupla
 3. A la bomba mecánica
 4. Esmeril
 5. Al tubo de Argón
 6. Tubo de pyrex
 7. Reserva de Argón
 8. Tubo de mullita
 9. Getter
 10. Vaina de alúmina de la termocupla
 11. Probeta
 12. Navecilla de alúmina o tantalo
 13. Varilla de molibdeno para extracción de las muestras
 14. Horno Chevenard
 15. Aceite de siliconas para templado
 16. Cierre de goma
 17. Tubo de pyrex
3. Macrografía de una réplica de una muestra de Ti 4% Co tomada después del recocido de estabilización.
4. Macrografía de una muestra de Ti 11% Mn después del recocido de estabilización.
5. Idem Fig. 4, muestra de Ti 15% Mn.
6. Autoradiografía tomada después de efectuado el depósito electrolítico y antes de llevar a cabo el recocido de difusión.
7. Esquema del montaje de una probeta en el torno para su seccionamiento.
 1. Masa del torno
 2. Eje giratorio del horno
 3. Prisionero
 4. Buje de bronce usado como plano de referencia
 5. Boquilla de autoajuste
 6. Cápsula de vidrio para recolección de las virutas
 7. Probeta
 8. Herramienta
 9. Cierre posterior de polietileno
 10. Torre de montaje de la herramienta

11. Charriot
 12. Micrómetro
 13. Torre de montaje del micrómetro
 14. Eje del torno
 15. Tornillos de avance del charriot
 16. Tornillos de avance del charriot
-
8. Curvas de penetración: $\ln$ concentración vs x^2 .
 9. Gráfico de Arrhenius para aleaciones de Ti-Co y algunos coeficientes de difusión de Co^{60} .
 10. Gráfico de Arrhenius para aleaciones de Ti-Mn y algunos coeficientes de difusión de Mn^{54} .
 11. Variación del coeficiente de difusión de Ti^{44} en función de la concentración de Co.



Ti/Mn



Ti/Co

Fig:1

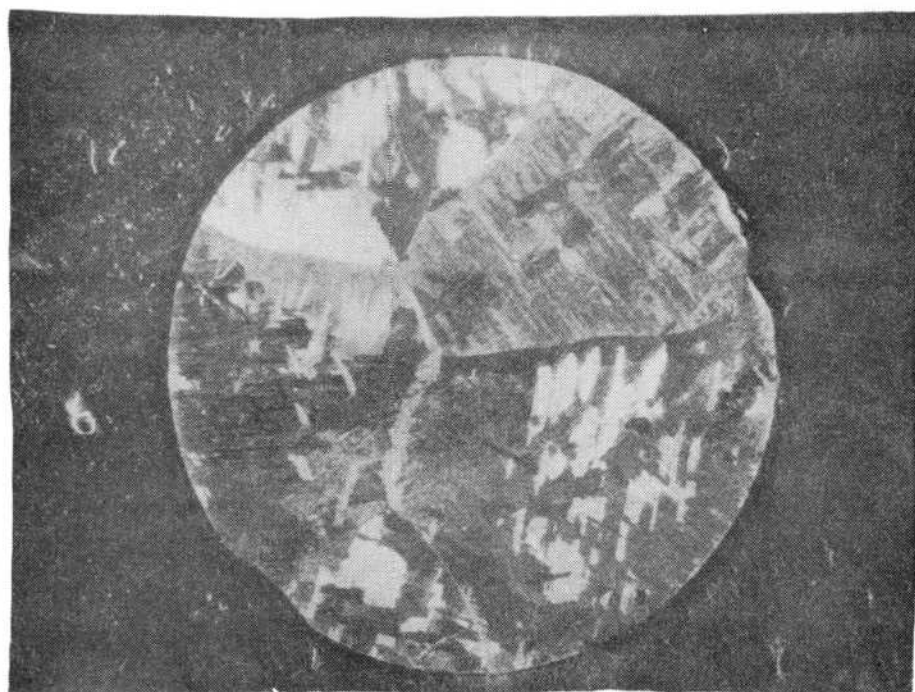


FIGURA 3



FIGURA 4

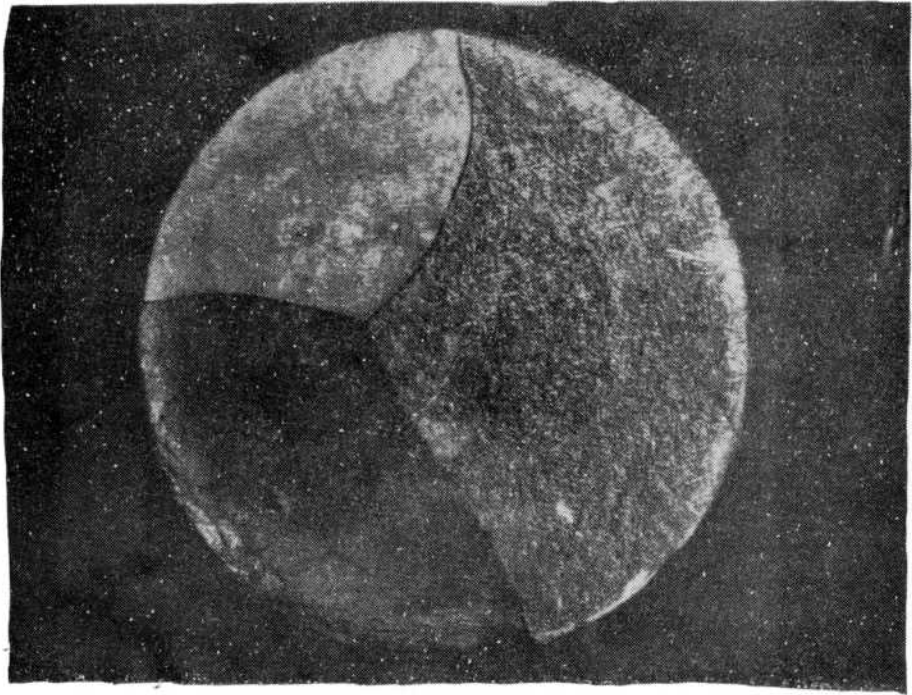


FIGURA 5

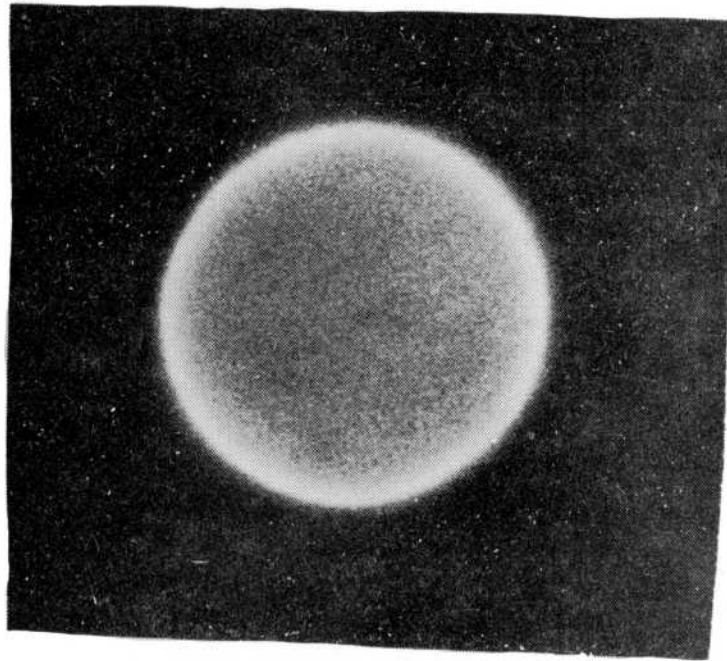


FIGURA 6

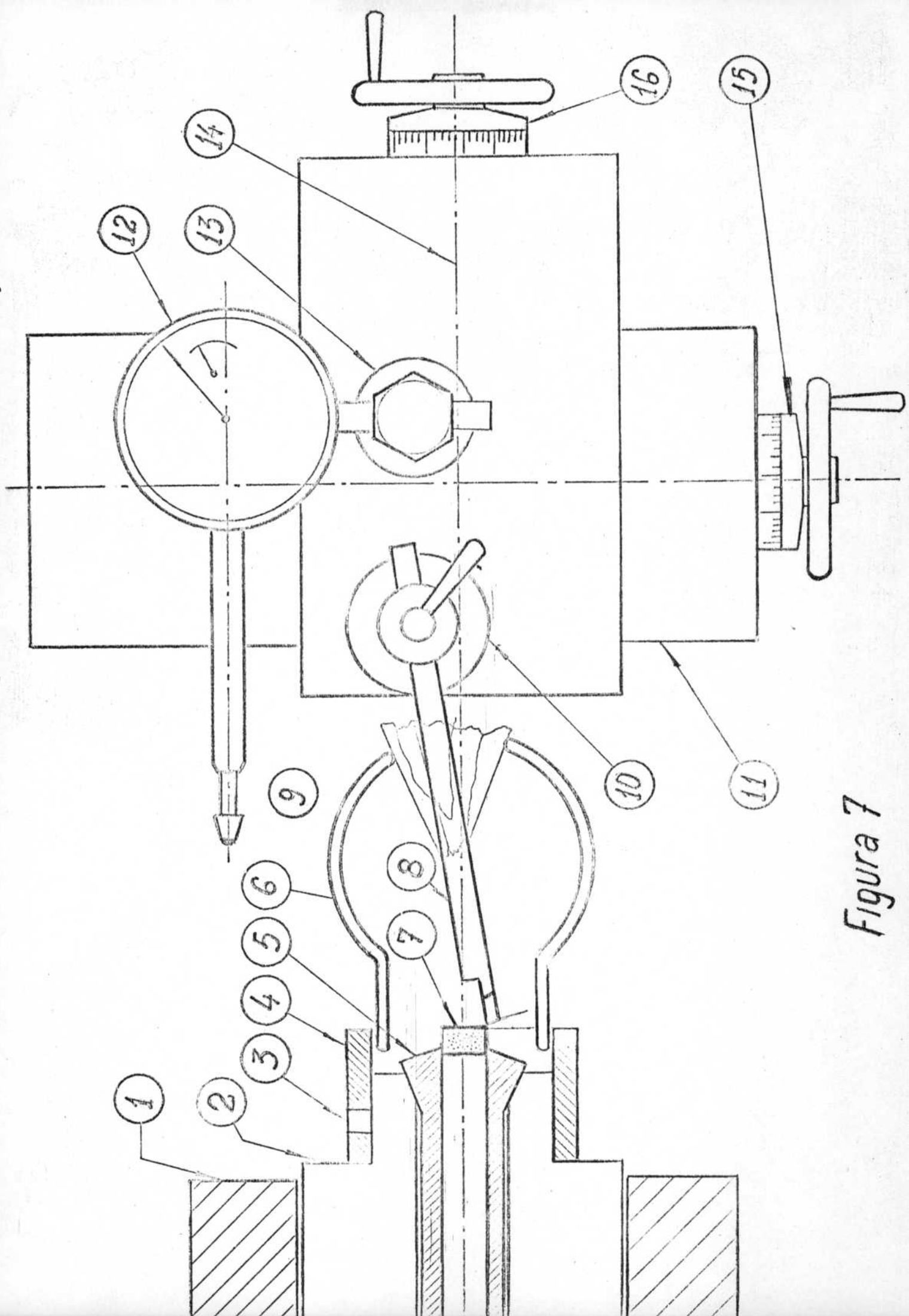
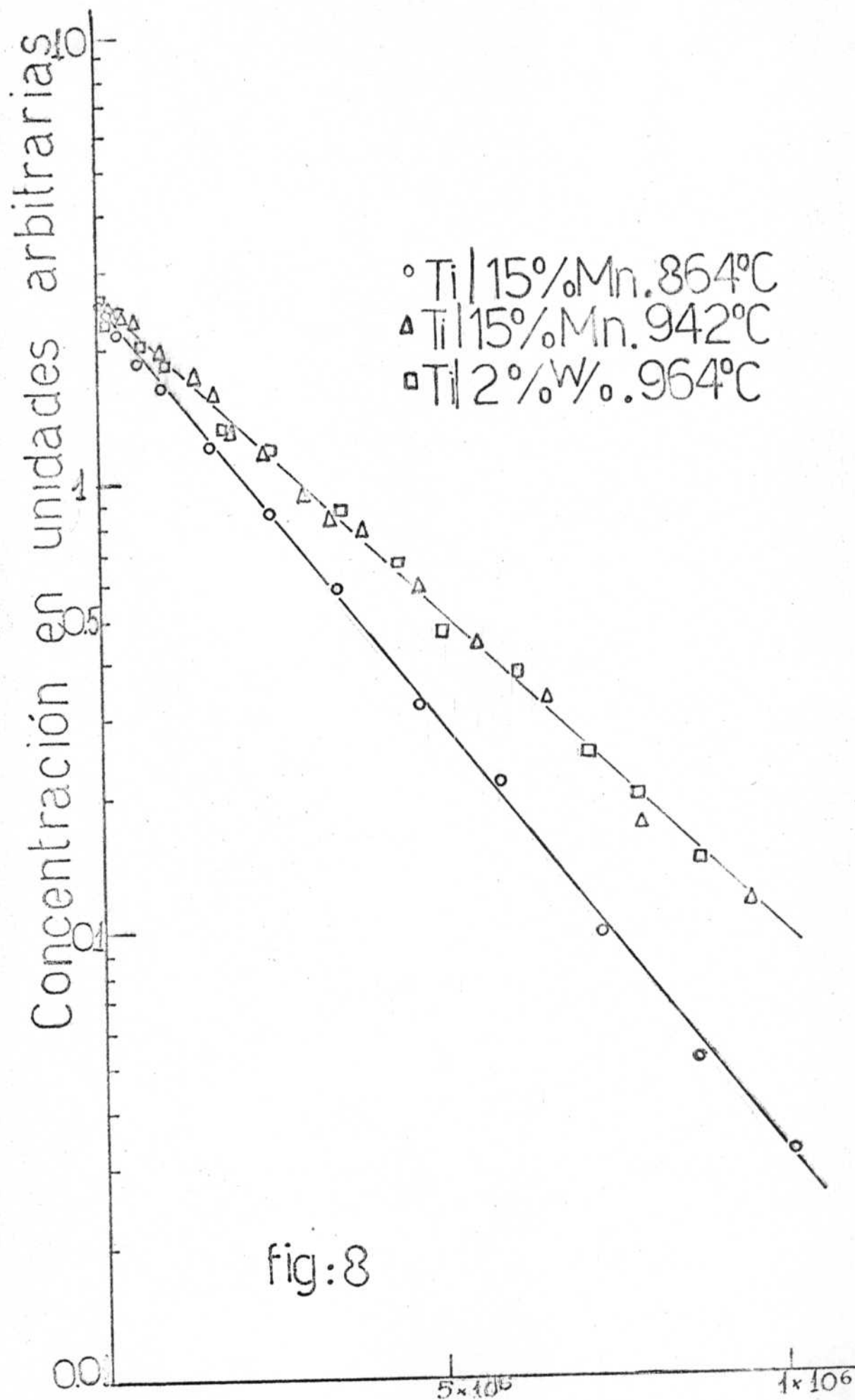
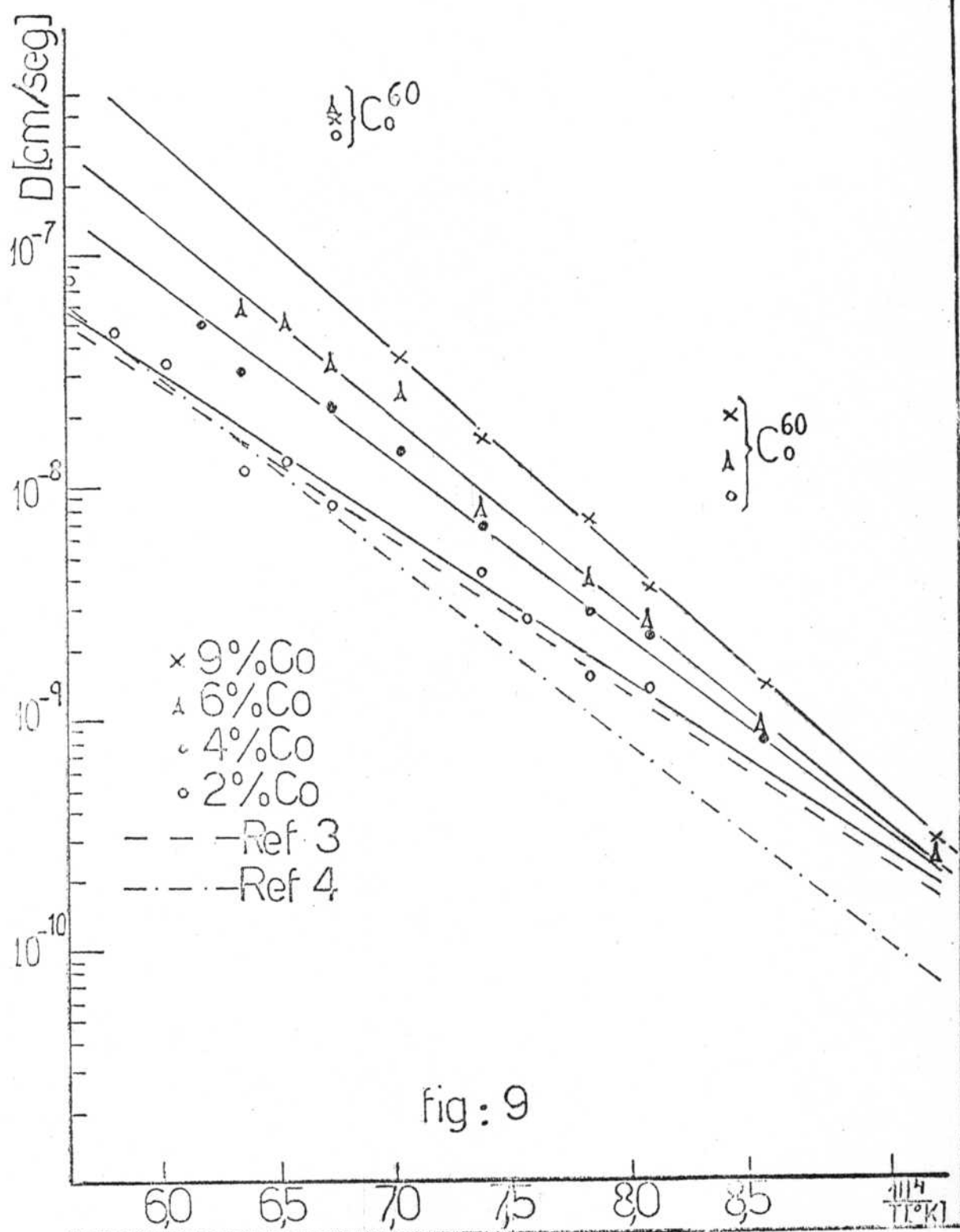
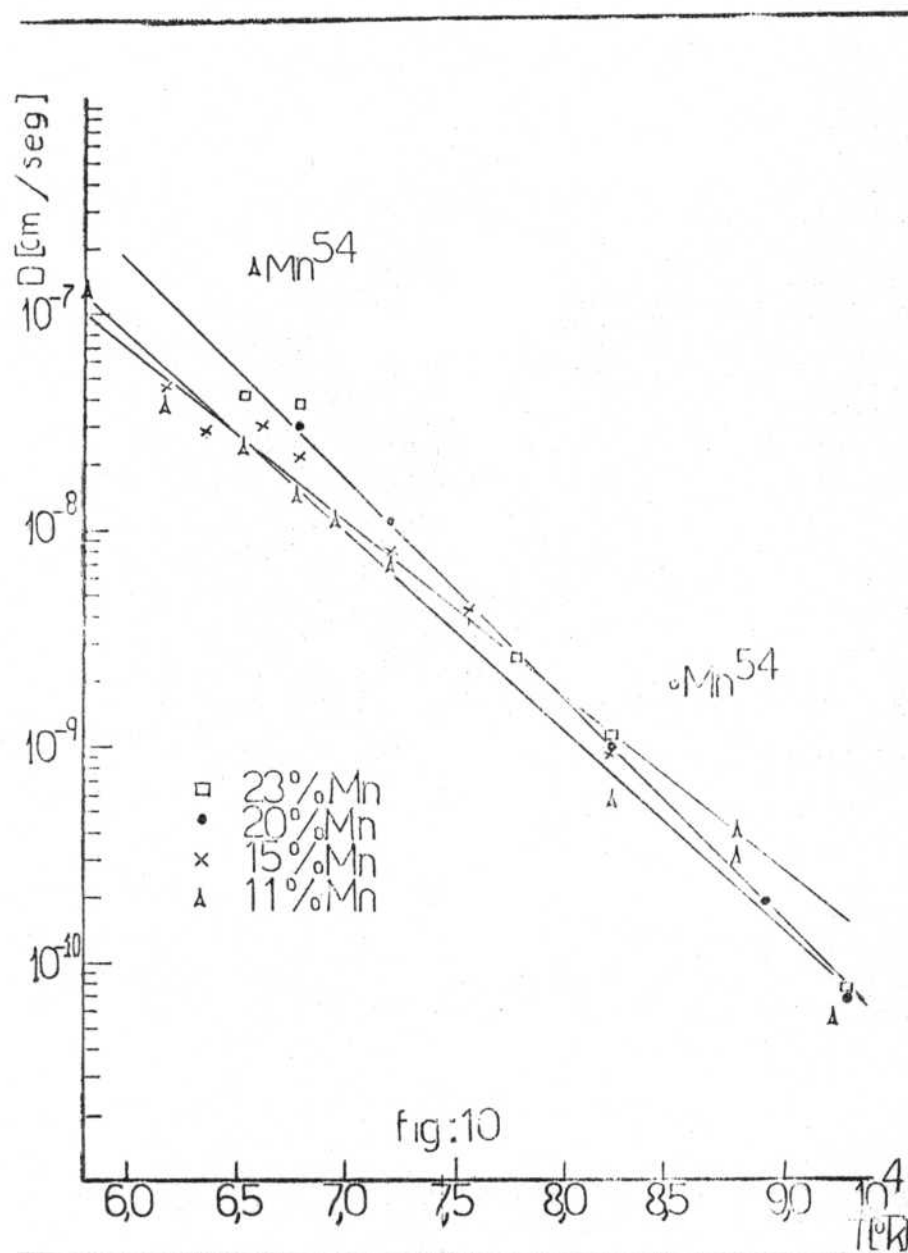


Figura 7







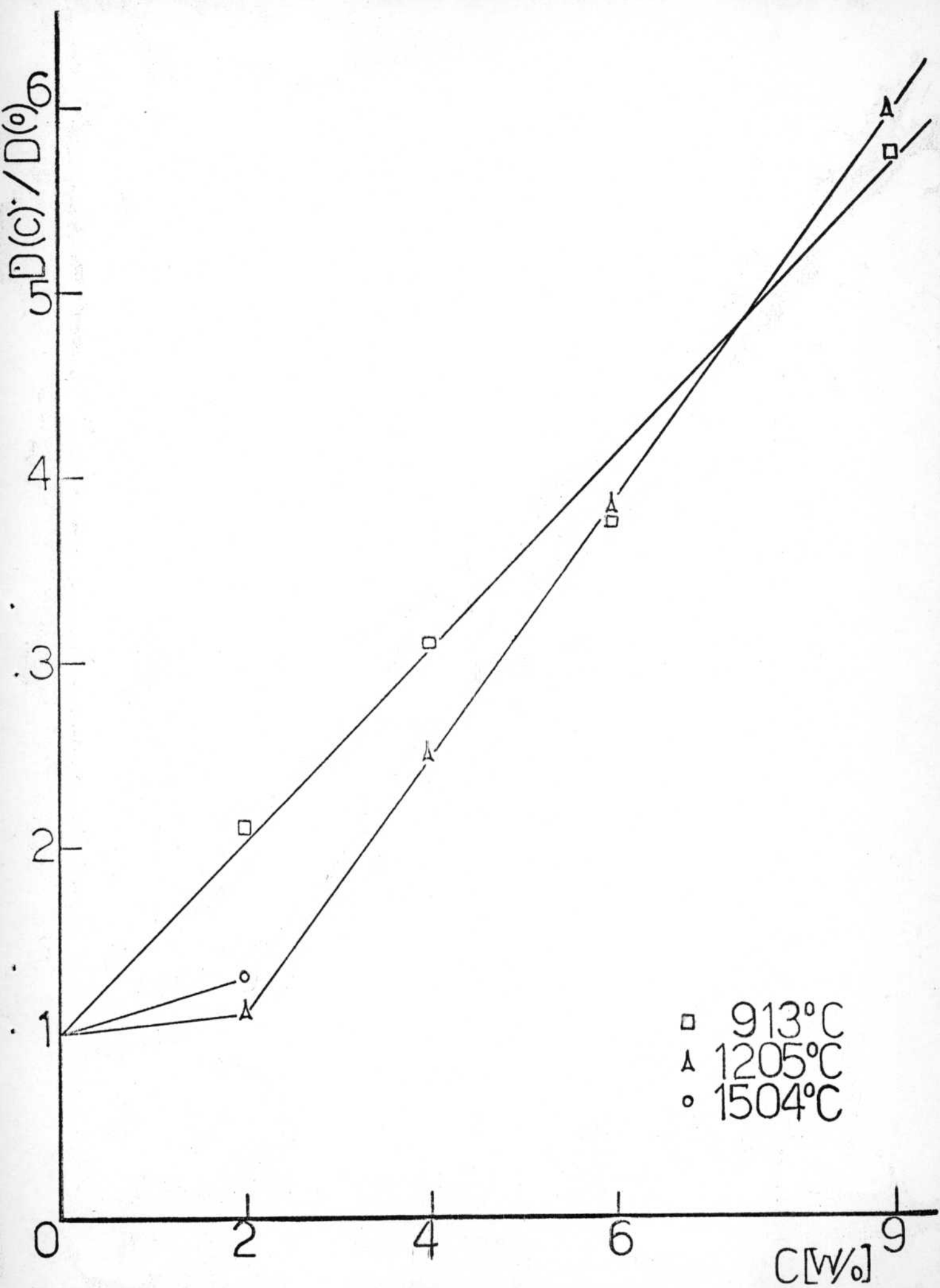


fig:11