

## ESTUDIO DE LA REACCIÓN- DIFUSIÓN EN EL SISTEMA Al-Ru

R.A. Pérez<sup>(1,2)</sup>, N. Di Lalla<sup>(2)</sup> y F. Dymont<sup>(2)</sup>

(1) Dpto. de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, ARGENTINA

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas- CONICET, ARGENTINA

E-mail (autor de contacto): [rodperetz@cnea.gov.ar](mailto:rodperetz@cnea.gov.ar)

### RESUMEN

*Se estudió el proceso de Reacción-Difusión en el sistema binario Al-Ru haciendo recocidos isotérmicos de pares de difusión constituidos por los elementos puros. Se realizaron recocidos de difusión sobre 7 pares a temperaturas entre los 475 y los 627°C. Si bien el diagrama de fases binario muestra 4 intermetálicos estables en este rango de temperaturas, solamente los dos más ricos en Ru fueron observados a temperaturas superiores a los 550 °C, en tanto que a temperaturas menores o iguales sólo uno de estos dos creció, la fase Al<sub>2</sub>Ru .*

*Se estableció que el crecimiento del Al<sub>2</sub>Ru estuvo gobernado por la difusión de Al en esta fase, obteniéndose una dependencia con la temperatura para la constante de difusión-reacción del Al en Al<sub>2</sub>Ru*

*igual a:*  $K_{Al_2Ru}^{Al}(T) = 1.35 \pm 0.40 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{0.54 \pm 0.04 \text{ eV}}{K_B T}\right) m^2 / \text{seg}$

*Para la fase AlRu, sólo observada para las temperaturas altas, se estableció que el proceso de crecimiento estuvo gobernado por la velocidad de la reacción constitutiva del intermetálico.*

### Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** Difusión-reactiva, Rutenio, Aluminio

## 1. INTRODUCCIÓN

Las buenas propiedades a altas temperaturas de los compuestos intermetálicos ordenados los han hecho candidatos potenciales para ser usados como materiales estructurales. Contrariamente a lo que ocurre con la mayoría de los intermetálicos estructurales, el AlRu combina un muy alto punto de fusión ( $\approx 2050$  K), resistencia a alta temperatura y resistencia a la oxidación con buena tenacidad a temperatura ambiente.

El conocimiento de los procesos de difusión y reacción es de fundamental importancia para controlar y optimizar la estructura y aplicaciones de este tipo de material intermetálico. Tengamos en cuenta que en las aleaciones ordenadas, los coeficientes de difusión no obedecen a los parámetros tradicionales de las aleaciones desordenadas [1-2]. El movimiento migratorio de las especies debe respetar el orden atómico y, por ende, los mecanismos de difusión son más complejos.

Luego de haber determinado los valores de los coeficientes de auto-difusión de Ru y de la difusión a dilución infinita de Ru en Al [3], el objetivo de este trabajo es el de comenzar a estudiar los procesos difusivos que ocurren durante el proceso de formación de compuestos intermetálicos en el sistema Ru-Al.

El diagrama de fases binario del Ru-Al (ver Figura 1) presenta una baja solubilidad del Al en Ru, así como una solubilidad casi nula del Ru en Al, por lo que, puestas en contacto dos muestras de estos elementos puros y sometidas a un tratamiento térmico, inmediatamente ocurrirá la formación de alguno o varios de los 4 intermetálicos que se observan en el diagrama de fases, que crecerán durante el recocido en un proceso que será controlado por la difusión de los elementos constituyentes en el/los intermetálicos así formados y la reacción en las interfaces.

El primer compuesto intermetálico a partir del extremo de Ru puro es el AlRu, de estructura C1c B2. Las buenas propiedades a altas temperaturas de los compuestos intermetálicos ordenados los han hecho

candidatos potenciales para ser usados como materiales estructurales. Los módulos elásticos de los intermetálicos son frecuentemente mayores que los correspondientes a los metales que los forman y ellos generalmente mantienen su resistencia con el incremento de la temperatura mejor que las aleaciones desordenadas. La baja densidad de muchos de ellos provee alta resistencia específica y alto módulo específico, propiedades que son vitales para el uso en elementos estructurales de aviones, en rotores y en diferentes dispositivos aeroespaciales. Existen dos aspectos negativos de los intermetálicos para su uso: muchos se oxidan rápidamente a altas temperaturas y virtualmente todos son frágiles a temperatura ambiente. Cualquiera de estas características es suficiente para desalentar el uso del material. Debido a que la fragilidad es la objeción más universal, las investigaciones recientes se concentraron en las propiedades mecánicas. Contrariamente a lo que ocurre con la mayoría de los intermetálicos estructurales, el AlRu combina un muy alto punto de fusión ( $\approx 2320$  K), resistencia a alta temperatura y resistencia a la oxidación con buena tenacidad a temperatura ambiente. Además, el AlRu es altamente resistente a la degradación ambiental en algunos medios agresivos y no sufre el ataque de la mayoría de los ácidos minerales. Dado que la respuesta plástica del AlRu es, por ejemplo, sustancialmente mayor a la del NiAl o a la del CoAl, existen importantes expectativas para su uso en las industrias mencionadas, en tanto el estudio y la caracterización de sus propiedades básicas sigan siendo positivos.

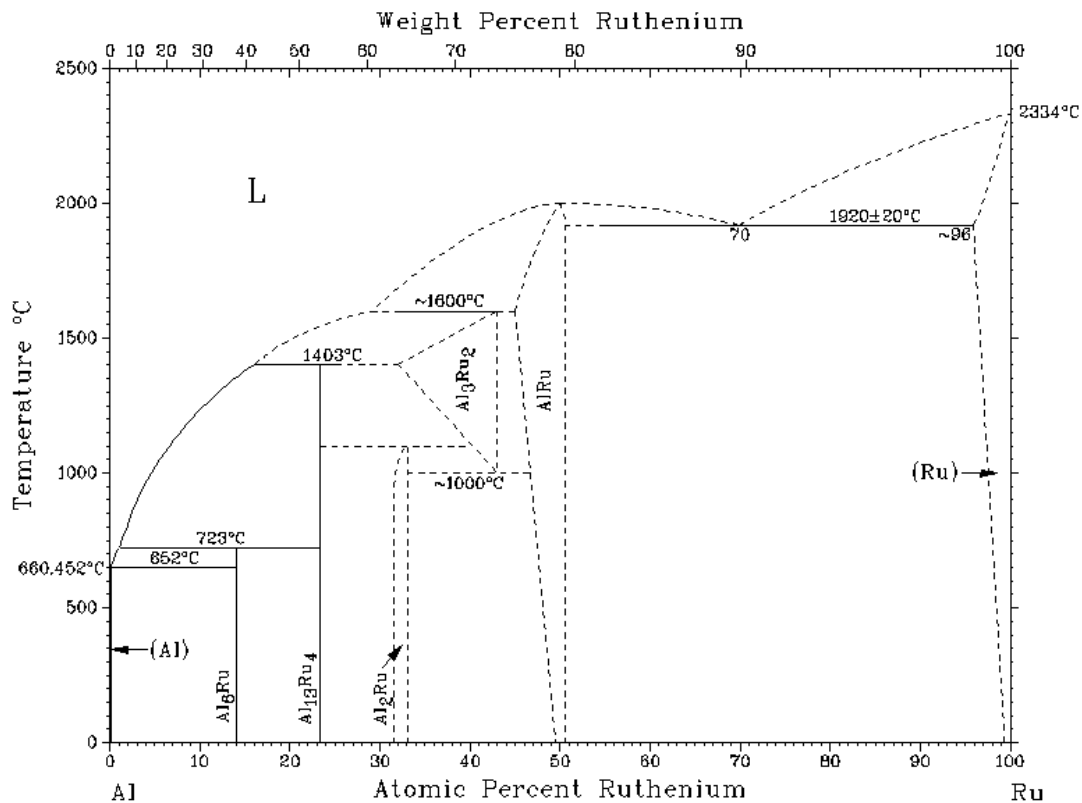


Figura 1: Diagrama de fase binario para Al-Ru

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Cada par de difusión fue realizado a partir de Ru y Al de 99,9 y 99,9999 % de pureza respectivamente. Se utilizaron muestras de 6 x 6 mm y 3 mm de espesor. Las caras en contacto fueron pulidas mecánicamente hasta alcanzar una terminación con pasta diamantada de 1 $\mu$ m. Antes de realizar el prensado de las muestras se procedió a eliminar la capa de óxido nativo presente en la superficie del Al, ya que este comienza a formarse inmediatamente después del pulido al combinarse con el oxígeno del ambiente. Para ello se utilizó una solución decapante alcalina preparada con NaOH en una proporción de 1 gr /100 ml de H<sub>2</sub>O. Las inmersiones de las muestras de aluminio fueron hechas a temperatura ambiente durante un

minuto. Finalmente, las muestras se enjuagaron con agua destilada y alcohol absoluto. Inmediatamente los pares fueron prensados (figura 2) aplicando un torque de aproximadamente 10 Nm, y encapsulados en tubos de cuarzo en una atmósfera de argón de alta pureza..

Se realizaron recocidos isotérmicos para cada par en un horno eléctrico tubular. La temperatura, en cada caso, fue controlada con termocupla tipo K con una precisión de  $\pm 1$  °C.

Luego del tratamiento térmico las muestras fueron cortadas en forma perpendicular a la superficie de contacto y pulidas hasta eliminar el daño producido por el corte, para luego alcanzar una terminación con pasta diamantada de 1  $\mu\text{m}$ , pulido a espejo. Primero se observó el aspecto general de cada muestra en microscopio óptico, para posteriormente caracterizarlas usando SEM, EDAX y microsonda electrónica.

En todos los casos se observaron interfaces planas, lo que indica que los tiempos de recocido fueron lo suficientemente largos como para que el proceso estuviese controlado por la difusión.

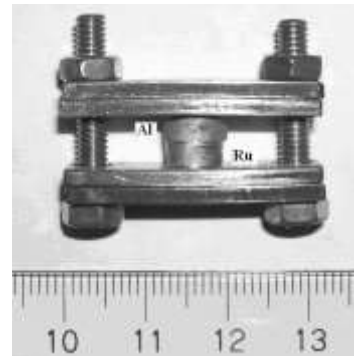
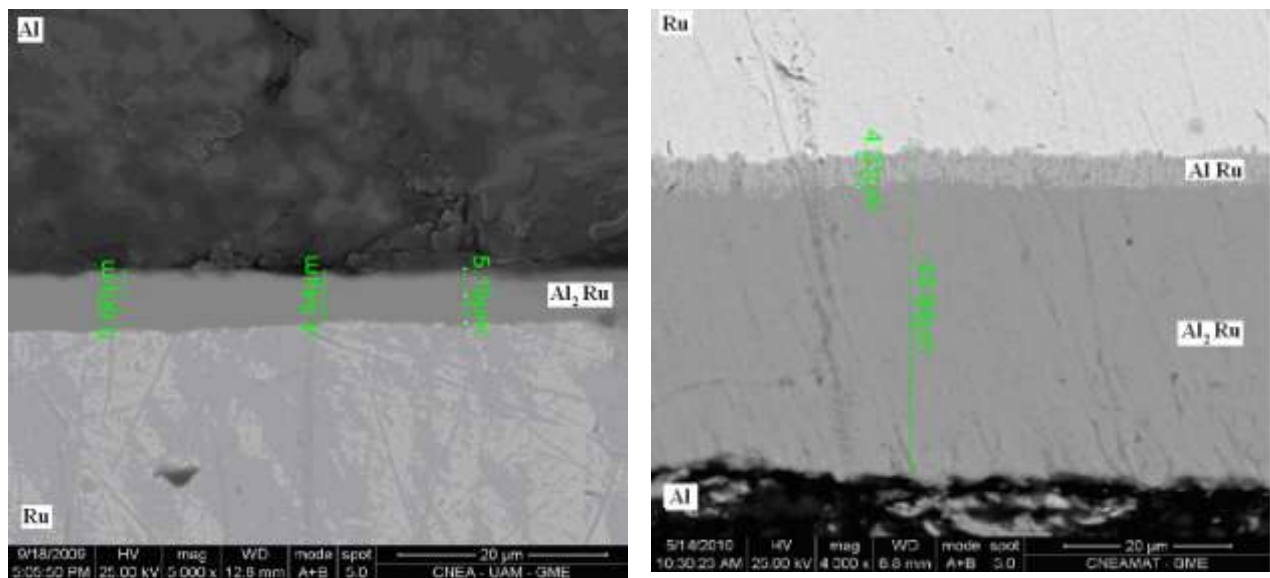


Figura 2: Prensa

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 3 podemos ver las imágenes típicas obtenidas por microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodifundidos de nuestras muestras.



a)

b)

Figuras 3: Imagen SEM de los intermetálicos obtenidos. a) Par 4 de la Tabla 1, b) par 1.

La primer imagen 3-a, ilustra el comportamiento típico de los pares recocidos a las temperaturas iguales o inferiores a 550 °C (Pares 4 a 7 de la Tabla 1) en particular corresponde al par 4. En ella se observa la formación de un único intermetálico, cuya composición, obtenida por EDAX y microsonda electrónica, corresponde a la estequiometría  $\text{Al}_2\text{Ru}$ . En todos estos pares se observa la formación de un solo intermetálico.

La imagen 3-b, corresponde al par 1. Además de la fase mayoritaria  $\text{Al}_2\text{Ru}$  es posible distinguir una segunda fase cuya estequiometría corresponde al  $\text{AlRu}$ . Ambas fases son observadas en todos los pares realizados por encima de los 550 °C (Pares 1, 2 y 3).

Las temperaturas, tiempos de difusión y los espesores de las distintas fases obtenidas en cada par se resumen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Resumen de temperaturas y tiempos de difusión. (ND: No detectada)

Par n°	T (°C)	t (días)	Espesor ( μm)		$K_{Al_2Ru}^{Al}$ (m <sup>2</sup> /s)
			Al <sub>2</sub> Ru	AlRu	
1	627	142	37	4	$1,25 \cdot 10^{-16}$
2	600	31	19	2,5	$1,35 \cdot 10^{-16}$
3	569	212	17	3	
4	550	7	5.5	ND	$5,95 \cdot 10^{-17}$
5	523	161	28	ND	$5,60 \cdot 10^{-17}$
6	497	162	25	ND	$4,50 \cdot 10^{-17}$
7	475	182	23	ND	$3,40 \cdot 10^{-17}$

En principio, si los tiempos de recocido son lo suficientemente largos, es esperable observar el crecimiento de todas las fases indicadas en el diagrama binario de la figura 1 que son estables a esa temperatura. Sin embargo, como dijéramos, sólo las dos fases más ricas en Ru son observadas en los recocidos realizados por encima de los 550 °C, en tanto que sólo la fase Al<sub>2</sub>Ru aparece para las temperaturas más bajas.

Hay una variada y no resuelta discusión sobre el tema en la literatura. En tanto que Dybkov [4] sostiene que para sistemas binarios, donde el proceso es controlado por difusión, el número de fases en crecimiento puede ser como máximo dos, independientemente de las que presente el diagrama binario, otros autores, como por ejemplo Van Loo (ver el comentario al mismo trabajo [4] que hace como referee) sostienen que todas las fases se forman y que, si existe una marcada diferencia entre los coeficientes de difusión de los elementos puros en los distintos intermetálicos, aquellas fases en las que dichos coeficientes sean mucho menores no crecerán, o tardarán más tiempo en manifestarse que las otras.

Independientemente de la resolución de esta discusión en general, establecida para todos los sistemas binarios, centraremos nuestro análisis en el sistema binario Al-Ru correspondiente a nuestro trabajo.

Empecemos por el caso más simple en el que sólo una fase está creciendo.

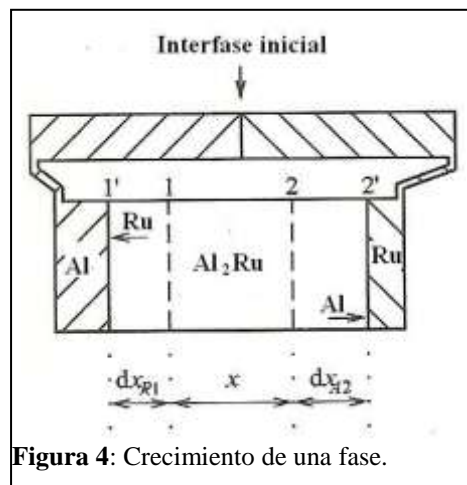
El proceso de reacción-difusión es un proceso físico-químico consistente en el crecimiento de una fase sólida a partir de la interfase inicial de las dos sustancias puestas en contacto.

Veamos lo que ocurre a un tiempo t, distinto de cero, en el que ya existe una cantidad previa de Al<sub>2</sub>Ru de espesor x, y centremos el análisis en la interfase 1 de la figura 4 (el razonamiento en la interfase 2 es análogo).

Para que el crecimiento del Al<sub>2</sub>Ru ocurra primero, el Ru debe difundir a través del volumen del intermetálico hasta que al ser alcanzada la interfase 1 se produzca la transformación química entre los átomos difundentes del Ru y los átomos de Al que se encuentran en la superficie de esta interfase. Dicha reacción puede ser expresada como:



El intermetálico crecerá proporcionalmente a la reactividad de la superficie, es decir a la capacidad de combinarse de los átomos de Al con los de Ru, y lo hará a una velocidad que estará dada por el mayor número de átomos difundidos de Ru que pueden combinarse por unidad de tiempo con el doble de átomos



**Figura 4:** Crecimiento de una fase.

de Al que se encuentran en la superficie de la interfase. Mientras que la reactividad de la superficie permanece constante durante todo el tiempo de recocido, el flujo de átomos de Ru a través del  $\text{Al}_2\text{Ru}$  decrece monótonamente desde infinitamente grande a  $t = 0$  a infinitamente pequeño a tiempos infinitos, a medida que el espesor del intermetálico aumenta. De esto se desprende que existe un espesor crítico del  $\text{Al}_2\text{Ru}$  para el cual el número de átomos de Ru difundidos y el número de átomos de Ru que reacciona con la superficie del Al sea el mismo. Este espesor crítico está dado por:

$$x_{1,\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Ru}} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Ru}}}{v_{1,\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Ru}}} \quad (2)$$

siendo  $v_{1,\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Ru}}$  la constante química que caracteriza la velocidad a la que la reacción química de la ecuación (1) ocurre en la interfase 1 y  $K_{\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Ru}}$  es la constante de difusión-reacción del Ru en  $\text{Al}_2\text{Ru}$ , ambas cantidades evaluadas a la temperatura a la que se recoció el par.

Para los  $x$  menores a este espesor crítico, la reactividad del Al es menor que la necesaria para que todos los átomos de Ru difundidos reaccionen, por lo tanto hay un exceso de estos últimos y el crecimiento va a estar controlado por la velocidad  $v_{1,\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Ru}}$ , es decir que el avance de la interfase será lineal en el tiempo.

Por el contrario, para  $x$  mayores al espesor crítico, hay una carencia de átomos de Ru en 1 respecto de la reactividad de la superficie de Al, por lo que el crecimiento de la interfase es controlado por difusión, siendo la relación entre  $x$  y  $t$  parabólica.

Vale recalcar que si la velocidad de reacción es alta, la ecuación (2) nos indica que el espesor crítico será muy pequeño, incluso de unos pocos parámetros de red, y todo el proceso estará gobernado por la difusión con una ley de crecimiento parabólica.

Un razonamiento análogo puede ser realizado en la interfase 2 de la figura 4; en este caso la expresión para el espesor crítico es:

$$x_{2,\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Al}} = \frac{K_{\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Al}}}{v_{2,\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Al}}} \quad (3)$$

en donde ahora las átomos que difunden son los del Al y la reactividad está dada por la superficie de Ru. Queda claro que todos los parámetros involucrados en la ecuación (3) son distintos a los de la ecuación (2).

El crecimiento en ambas interfases ocurre simultáneamente, sin embargo, si uno de los  $K$  de difusión en  $\text{Al}_2\text{Ru}$  es mayor para un elemento que para el otro, el crecimiento ocurrirá mayoritariamente en una sola de las interfases., Dada la gran diferencia entre los puntos de fusión del Al (660,2 °C) y el Ru (2250 °C) esto podría estar ocurriendo en nuestro caso, como explicaremos a continuación.

Es bien conocido el hecho de que en una aleación binaria el coeficiente de difusión intrínseco del elemento de punto de fusión más bajo es siempre mayor que el de punto de fusión más alto, en tanto que, a mayor cantidad de este último en la aleación binaria, menores serán ambos coeficientes de difusión (ver ejemplo de Au-Ni en solución sólida de [5]). Este comportamiento, predicho por la termodinámica y observado experimentalmente en soluciones sólidas binarias, puede ser extrapolado a los intermetálicos binarios, extrapolación que es confirmada experimentalmente, por ejemplo, en el intermetálico  $\text{NiBi}_3$  en [6], en un sistema que, como el aquí estudiado, presenta una fuerte diferencia entre los puntos de fusión de los elementos que constituyen el binario.

En síntesis, a las temperaturas más bajas, donde solamente se forma  $\text{Al}_2\text{Ru}$ , si el proceso es controlado la mayor parte del tiempo solamente por la difusión del Al en el intermetálico, entonces

$K_{\text{Al}_2\text{Ru}}^{\text{Al}}$  será igual al espesor al cuadrado de la fase formada dividido el tiempo de recocido. Estos valores están reportados en la última columna de la Tabla 1, en tanto que la dependencia con la temperatura está representada en el gráfico tipo Arrhenius de la figura 5. Como se puede apreciar, la ley de Arrhenius es observada, dentro del rango de error, confirmando nuestras hipótesis. Para las temperaturas superiores, en las que dos intermetálicos se forman, el análisis es un poco más complejo. Como podemos ver en la figura 6 ahora tenemos 3 interfaces. Las reacciones químicas parciales que ocurren en cada interfase están dadas por las ecuaciones:

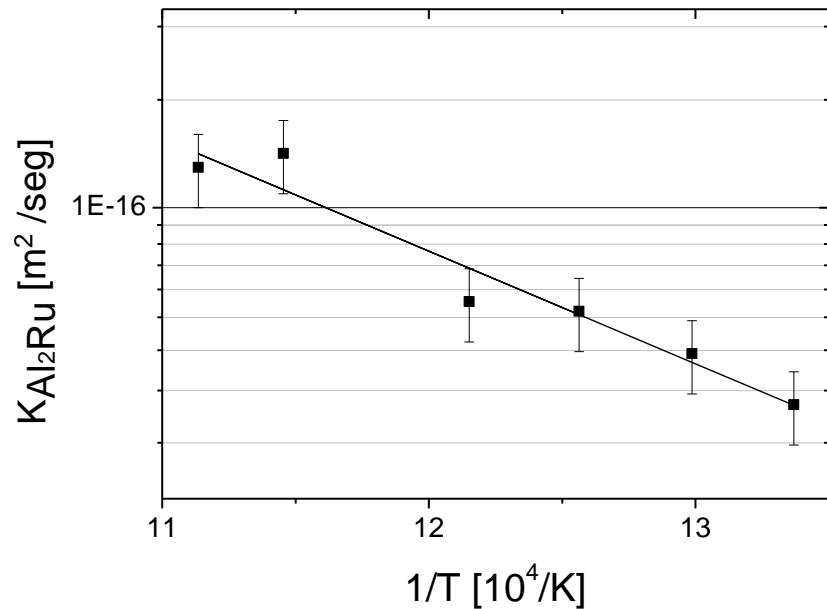


Figura 5: Gráfico de Arrhenius

en la figura 6 ahora tenemos 3 interfaces. Las reacciones químicas parciales que ocurren en cada interfase están dadas por las ecuaciones:

Intermetálico	Interfase	Reacción	
$\text{Al}_2\text{Ru}$	1	$1 \text{ Ru}_{\text{dif}} + 2 \text{ Al}_{\text{sup}} \rightarrow \text{Al}_2\text{Ru}$	(4a)
	2	$(1*2-1*1) \text{ Al}_{\text{dif}} + 1 \text{ AlRu} \rightarrow 1 \text{ Al}_2\text{Ru}$	(4b)
$\text{AlRu}$	2	$(1*2-1*1) \text{ Ru}_{\text{dif}} + 1 \text{ Al}_2\text{Ru} \rightarrow 2 \text{ AlRu}$	(5a)
	3	$1 \text{ Al}_{\text{dif}} + 1 \text{ Ru}_{\text{sup}} \rightarrow \text{AlRu}$	(5b)

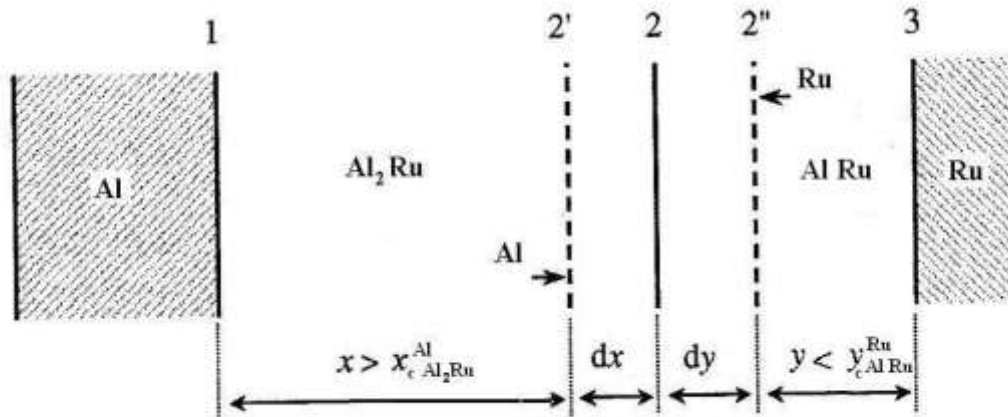


Figura 6: Crecimiento de dos fases

siendo  $x$  la coordenada de crecimiento de  $\text{Al}_2\text{Ru}$  e  $y$  la del  $\text{AlRu}$ . Del sistema de ecuaciones diferenciales asociadas a este problema (ver [4]) se deduce que es más probable la aparición secuencial de estas fases que su aparición simultánea en la interfase inicial de contacto entre el Al y el Ru. Esta conclusión que es

presentada en [4] como un efecto general aplicable a cualquier sistema binario es, en nuestro sistema, soportada experimentalmente por la no aparición de la fase AlRu a bajas temperaturas y su posterior aparición en las altas.

La secuencia de aparición de estas fases, claramente, es más dependiente de la relación entre las energías de nucleación de cada una de ellas y de las velocidades de las reacciones químicas de las ecuaciones (4) y (5), que de los coeficientes de difusión.

Por otro lado, resulta evidente que, una vez que el crecimiento del Al<sub>2</sub>Ru supera el espesor crítico dado por la expresión (3), las reacciones (4a) y (5b) no ocurren debido a una carencia de Ru en la interfase 1 y de Al en la interfase 3. Material que llega a la interfase 2 es consumido en la formación de uno u otro intermetálico, funcionando virtualmente como una barrera de difusión.

En la figura 6 se esquematiza lo que ocurre a las temperaturas por encima de 550 °. Inicialmente se forma la fase Al<sub>2</sub>Ru y se alcanza el régimen controlado por difusión del Al en esta fase, al igual que ocurría para las temperaturas inferiores (figura 4). Durante todo ese proceso, el material disponible es consumido en esta reacción antes de que la fase AlRu llegue a nuclear, o bien de que los gérmenes nucleados sean reabsorbidos antes de que la reacción (5b) se produzca.

Esto ocurre hasta que un segundo espesor crítico es alcanzado, espesor que está dado por un cociente del tipo de la ecuación (2) pero ahora entre  $K_{Al_2Ru}^{Al}$  y una suma ponderada entre las velocidades de nucleación y crecimiento de la reacción (5b). Al alcanzarse este segundo espesor crítico en la zona próxima al Ru puro hay una carencia de Al que impide la formación de Al<sub>2</sub>Ru durante un tiempo lo suficientemente extenso como para que la fase AlRu pueda nuclear y crecer.

A partir de este punto, el crecimiento de esta fase más rica en Ru implica una difusión de Ru a través de ella. Esta difusión es más lenta porque el Ru tiene un punto de fusión mucho más alto que el Al, lo que hace que se mueva más lento en cualquiera de las fases, como dijimos antes. El proceso se ve todavía más lentificado ya que la difusión en la fase más rica del elemento de mayor punto de fusión (AlRu tiene más Ru que Al<sub>2</sub>Ru) es siempre más lenta.

Por lo tanto, mientras que  $y$  sea menor que el valor crítico:

$$y_{2,AlRu}^{Ru} = \frac{K_{AlRu}^{Ru}}{v_{2,AlRu}^{Ru}} \quad (6)$$

el crecimiento estará controlado por la reacción y será lineal con el tiempo.

En ninguno de los experimentos aquí reportados se superó este valor crítico, ya que los espesores al cuadrado de la fase AlRu divididos por los tiempos de recocido no siguen una ley de Arrhenius. Esto implica que la  $v_{2,AlRu}^{Ru}$  [la velocidad de la reacción (5a)] para cada una de las temperaturas estudiadas es baja, lo que es consistente con el hecho de que esta fase nuclea y crezca más lentamente que la fase Al<sub>2</sub>Ru. En síntesis, en los pares en los que ambas fases se observan, el crecimiento del Al<sub>2</sub>Ru es controlado por difusión y los K correspondientes siguen la ley de Arrhenius en todo el rango de temperaturas estudiado, por encima y por debajo de 550 °C, (ver figura 5). Por su parte el crecimiento del AlRu se ve limitado a una zona pobre en Al de espesor mucho menor, controlado por la reacción.

La dependencia de K con la temperatura, representada con una línea llena en la figura 5, está dada por:

$$K_{Al_2Ru}^{Al}(T) = 1.35 \pm 0.40 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{0.54 \pm 0.04 \text{ eV}}{K_B T}\right) m^2 / \text{seg} \quad (7)$$

con  $K_B$  la constante de Boltzman y T expresada en Kelvin.

Finalmente notemos que para las temperaturas más altas la dispersión en el gráfico de Arrhenius es mayor, posiblemente debido a que siendo temperaturas cercanas a las de fusión del Al nos acercamos a su límite de fluencia y, entonces, la presión ejercida por la prensa de la figura 2 sobre el par, podría ser distinta a la ejercida a las temperaturas más bajas.

Lo medido en el par 3 no se ajusta con el resto de las mediciones, probablemente debido a que ruptura de la rosca de la prensa durante el experimento, comprobada al terminar el recocido. El sombreado en la Tabla 1 indica que este valor no fue graficado en la figura 5 por presentar una gran dispersión.

---

#### 4. CONCLUSIONES

Se estudió el proceso de difusión reactiva en el sistema binario Al-Ru en el rango de temperaturas que va de los 475 a los 627 °C. Para temperaturas menores o iguales a 550 °C, se observó el crecimiento de la fase Al<sub>2</sub>Ru en un proceso controlado por la difusión de Al en el intermetálico, cumpliendo la ley de Arrhenius.

Para temperaturas superiores a 550 °C, a la fase Al<sub>2</sub>Ru, que continúa creciendo controlada por la difusión, se le agrega la aparición de una segunda fase AlRu cuyo crecimiento está controlado por la reacción.

#### REFERENCIAS

1. R.L.Fleisher, R.D.Field and C.L.Briant. Metall.Trans. (1991) Vol 22A p.129.
2. D.W.McKee and R.L.Fleisher in *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, 1991 MRS 213, p.969
3. Fanny Dymont, Silvia Balart, Constanza Lugo, Rodolfo A. Pérez, Nicolás Di Lalla, Manuel J.Iribarren "Ru Self-diffusion and Ru Diffusion in Al": *Defect and Diffusion Forum* **337-340** (2005) pp402-407.
4. V.I. Dybkov "Reaction Diffusion in binary solid-solid, solid-liquid and solid-gas systems: Common and distinctive features" *Defect and Diffusion Forum* Vols 194-199 (2001), p.1503-1522.
5. D.A. Porter and K.E.Easterling, "Phase transformation in Metals and Alloy" 1992 (2<sup>nd</sup> edition) Chapman & Hall p.95-96.
6. V.I. Dybkov and O.V. Duchenko, "Growth kinetics of compound layers at the nickel-bismuth interface" *J.Alloys Compounds* Vol. 234 (1996) p.295-300.