

En esta investigación, las fases sólidas α , θ y ζ de la aleación Al-Cu-Ag fueron examinadas por primera vez usando un aparato similar al descrito por Maraşlı & Hunt [15].

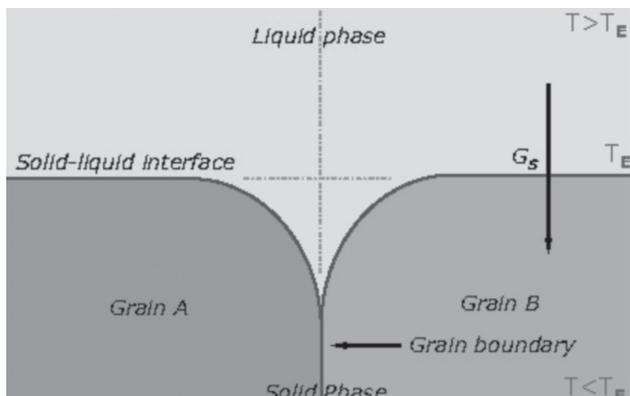


Fig. 2. Ilustración de una frontera de grano formada en la interfase sólido-líquida en equilibrio y la descripción del gradiente de temperatura y las temperaturas en la fase líquida, sólida y en la interfase plana.

Este informe describe la construcción y funcionamiento del aparato de flujo de calor radial, el uso de un sistema de solidificación direccionada, el procedimiento y las condiciones necesarias para equilibrar termodinámicamente la probeta y producir satisfactoriamente los perfiles de frontera de grano de la aleación eutéctica Al-Cu-Ag.

El método usado permite calcular la energía de interfase, σ_{SL} , a partir de la ecuación de Gibbs-Thomson, (1) y del perfil de la frontera de grano asumiendo que se conoce el enfriamiento local.

$$\Gamma = \frac{\sigma_{SL}}{\Delta S_f} \quad (1)$$

El coeficiente de Gibbs-Thomson, Γ , es proporcional al producto del radio de curvatura del perfil y del enfriamiento local. (Fig. 3)

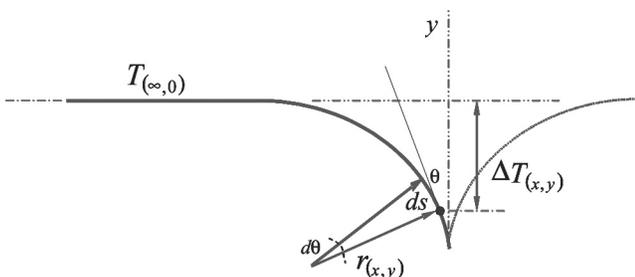


Fig. 3. Se ilustra el perfil de una frontera de grano describiendo las coordenadas y y θ y la relación entre la curvatura en un punto cualquiera y el enfriamiento entre la línea de interfase plana y el punto descrito.

En la ecuación (2), r es el radio de curvatura local para un punto cualquiera de la interfase sólido-líquida y ΔT_r es el enfriamiento local respecto a la temperatura de la interfase plana (temperatura de líquidus o eutéctica).

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma}{r} \quad (1)$$

La Fig. 4 ilustra las etapas del proceso relacionadas con las temperaturas del sistema analizado: La aleación líquida es introducida en una probeta de grafito y mantenida en el sistema de solidificación direccionada a 50°C por encima de la temperatura de líquidus de la aleación ($\approx 503^\circ\text{C}$).

La aleación es solidificada en forma ascendente desde el fondo de la probeta hacia arriba para asegurar que esta se llene completamente.

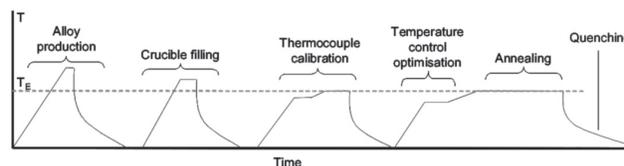


Fig. 4 Secuencia de las etapas básicas del proceso.

Luego se ensambla la probeta en el aparato de flujo de calor radial para realizar el experimento que consta de cuatro etapas: la calibración de la termocuplas, la optimización del control de temperatura, el proceso de equilibrio termodinámico y el enfriamiento instantáneo.

El sistema de Solidificación Direccionada

Un sistema para solidificación direccionada fue construido para obtener probetas libres de poros con una micro- y macro estructura homogénea. El sistema consta de un tubo cerámico con dos zonas de calentamiento y un tanque de enfriamiento en la parte inferior para forzar una solidificación unidireccional ascendente como muestra la Fig. 5.

El Aparato de Flujo de Calor Radial

En este aparato se produce un gradiente radial de temperatura constante usando un alambre resistivo a lo largo de la línea axial de una probeta cilíndrica y una camisa refrigeradora que rodea exteriormente a la misma probeta como se ilustra en la Fig. 6.

Con el fin de prevenir efectos de convección sólo se permite que una delgada capa de la aleación (0.5 – 1.0 mm de espesor) se mantenga líquida alrededor del tubo cerámico que aísla al alambre resistivo.

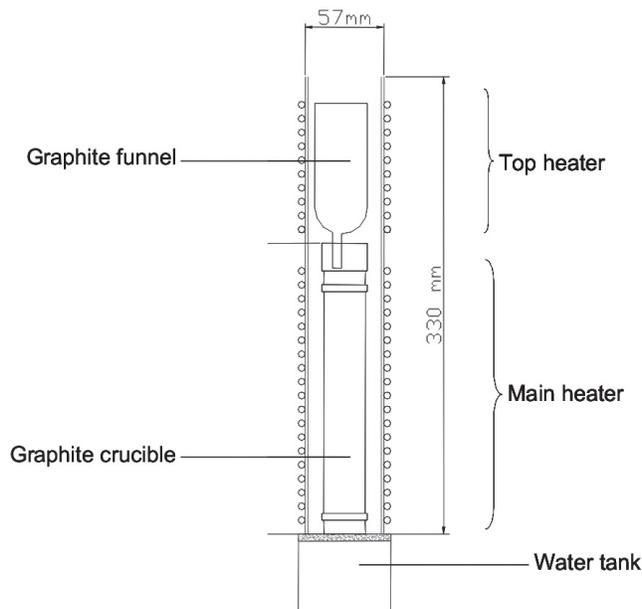


Fig. 5 El sistema de solidificación direccional conteniendo la probeta de grafito.

La aleación se mantiene en estado semi-sólido bajo el efecto del gradiente radial de temperatura (equilibrio termodinámico) por un período aproximado de 96 horas – (depende del tipo de aleación) hasta que todos los flujos de difusión cesen, no existan diferencias de concentración macroscópica en dirección radial y se defina la interfase sólida-líquida. El perfil de la frontera de grano y de la interfase se conserva a través de una solidificación instantánea de la probeta.

3.1 El sistema de calentamiento.

El aparato de flujo de calor radial posee tres tipos de calentadores: el calentador axial, el calentador externo y los calentadores superior e inferior. El calentador axial es un alambre de 2.8 mm. de diámetro tipo Kanthal A-1. Modificando el arreglo de conexiones presentado por Gündüz [13] y después por Maraşlı [16] los extremos del alambre resistivo fueron insertados en barras de cobre de 7 mm. de diámetro, asegurando la unión con tornillos de fijación para asegurar el contacto entre los componentes. Este arreglo incrementó la presión de contacto durante la expansión térmica y redujo la resistencia de transferencia eléctrica entre los dos elementos. El calentador axial funciona a altas temperaturas y produce el gradiente de temperatura radial junto con la camisa refrigeradora exterior.

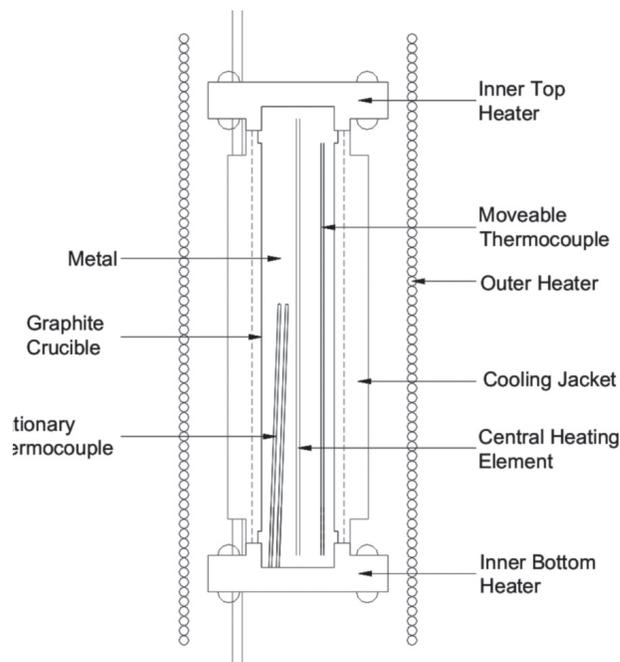


Fig. 6 El aparato de flujo de calor radial y sus componentes principales.

El calentador externo fue construido sobre un cilindro de acero (80 mm. diámetro y 460 mm. largo) con una zona de 250 mm. de alambre arrollado tipo Kanthal A-1 de 0.8 mm. de espesor que permite calentar la probeta uniformemente para el proceso de calibración de las termocuplas a la temperatura de líquidos de la aleación.

Los calentadores internos superior e inferior son discos refractarios (alúmina, Al_2O_3) con espirales de alambre resistivo Kanthal A-1. Su función es reducir las pérdidas de temperatura en los extremos superior e inferior de la probeta.

3.2 El sistema de refrigeración

Para establecer el flujo de calor en sentido axial se diseñó una camisa refrigerada por agua. Está colocada alrededor de la probeta de grafito y sirve para fijar los calentadores internos superior e inferior. La temperatura del agua circulante es mantenida constante usando un tipo especial de bomba de agua con control de temperatura. La camisa refrigeradora está muy cerca de la superficie exterior de la probeta lo que mejora la extracción de calor. Los extremos del calentador externo también son refrigerados con discos de acero refrigerados y conectados al mismo circuito de agua de la camisa refrigeradora.

3.3 La probeta

La probeta es fabricada de grafito puro. Las Fig. 5-7 muestran planos y las partes reales de la probeta que consiste de un cilindro de 160 mm. de longitud y 30 mm. de diámetro exterior y dos tapas sellantes en los extremos. Las tapas sellantes tienen agujeros para dos termocuplas estacionarias, para el tubo cerámico que aísla y sostiene al alambre resistivo axial y para una termocupla ajustable vertical. La tapa superior tiene también un embudo que facilita verter la aleación líquida en la probeta y funciona también como reservorio de metal. Para proteger la probeta contra la oxidación, el aparato de flujo de calor radial funciona bajo una atmósfera de Argón.

Procedimientos del Experimento

4.1 Producción de la probeta

La aleación Al-Cu-Ag se prepara en un horno de resistencia bajo una atmósfera de Argón usando materiales de una pureza del 99.99% utilizando una fracción en peso del 40% de aluminio, 16.8% de cobre y 43.2% de plata (composición eutéctica).

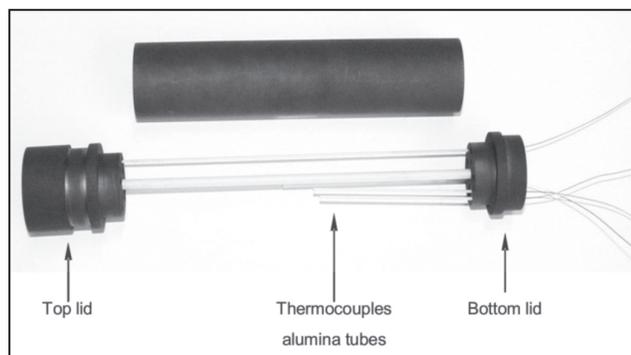


Fig. 7 La probeta se compone de un cilindro y dos tapas sellantes de grafito en los extremos superior e inferior con tubos cerámicos para aislar las termocuplas y el alambre resistivo axial.

Primero se diluye el aluminio en un crisol de grafito, se añade las porciones de cobre y plata precalentadas a 250°C para prevenir oxidación y reducir el tiempo de licuefacción. Para asegurar la completa disolución de los componentes, la aleación se mantiene a 750°C por 20 min.

Después de mezclar y eliminar impurezas se vierte la aleación en la probeta precalentada en el sistema de solidificación direccionada a la temperatura de líquidus ($\approx 503^{\circ}\text{C}$). La aleación se solidifica y llena completamente en dirección ascendente al encender el tanque enfriador de la parte inferior del sistema. La probeta es finalmente ensamblada en el aparato de flujo de calor radial para las etapas finales del experimento.

4.2 Calibración de las termocuplas

Las termocuplas se calibran detectando la temperatura de líquidus de la aleación (Fig. 8) durante un proceso de calentamiento y

enfriamiento lento usando el calentador externo y el alambre resistivo axial. Este procedimiento no permite que se produzcan fenómenos de nucleación y se afecte la temperatura característica detectada. Durante esta etapa la camisa refrigeradora está vacía y la temperatura de la probeta se incrementa usando solo el calentador externo hasta llegar a 10°C bajo la temperatura de líquidus. Luego se enciende el calentador axial y se incrementa muy lentamente la temperatura de la probeta hasta detectar el plateau, o comienzo de la transformación de fase sólida a líquida. La probeta es mantenida en ese estado durante 10 min. Finalmente, para prevenir la completa licuefacción y efectos de segregación de la aleación, se desconectan todos los calentadores y se permite un enfriamiento lento hasta la temperatura ambiente [13], [16].

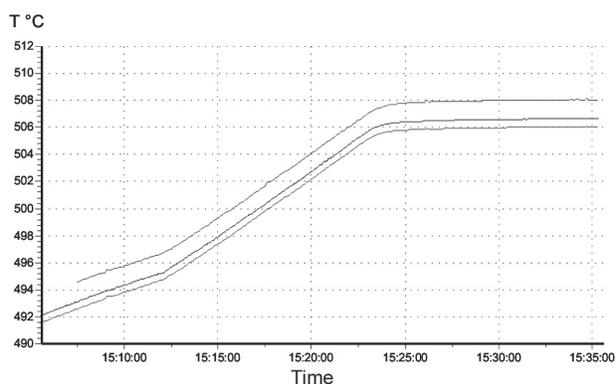


Fig. 8 Calibración de las termocuplas a la temperatura de líquidus. Tres termocuplas diferentes son calibradas y la diferencia en las temperaturas registradas son calculadas y corregidas.

4.3 Optimización del control de temperatura

El controlador de temperatura usado en el experimento monitorea el proceso a partir de tres variables, PID (Proportional Integral Derivative). En el control PID, la señal de salida es la suma de tres factores, una contribución proporcional (o lineal), una contribución integral y una derivada. Estos tres términos regulan la cantidad exacta de potencia eléctrica en el alambre resistivo axial para mantener la probeta a la temperatura especificada sin oscilaciones. Para un control de potencia y temperatura estable, los valores de estos factores PID deben ser ajustados para cada experimento individualmente (Fig. 9).

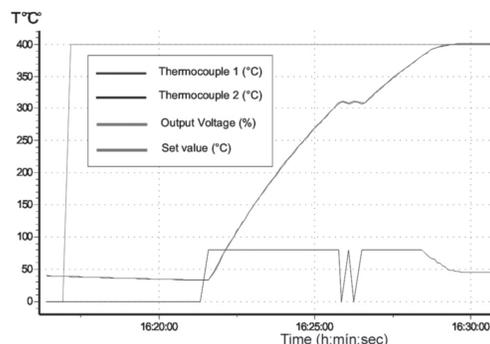


Fig. 9 Secuencia de optimización del control de temperatura a 400°C.

El controlador utiliza una técnica de disparo de potencia que automáticamente establece los parámetros iniciales de los tres términos PID. El disparo de potencia produce una oscilación en la temperatura de la probeta. A partir de la amplitud y el período de esta oscilación se calculan los parámetros de funcionamiento y control.

En el procedimiento se utiliza el calentador axial y la camisa de refrigeración encendida estando la probeta a temperatura ambiente. Para la optimización, el controlador se configura a una temperatura cercana a la de equilibrio del experimento (20°C bajo la temperatura de líquidos). Esto permite al controlador calcular con seguridad y exactitud los parámetros de regulación de potencia arriba y abajo del valor de temperatura configurado para evitar subenfriamientos y sobrecalentamientos de la probeta.

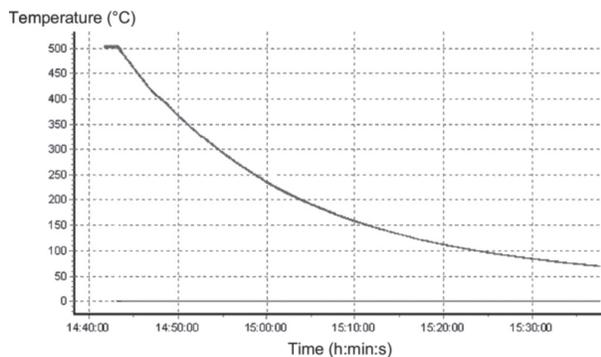


Fig. 10 Velocidad de enfriamiento registrada por el controlador térmico.

4.4 Proceso de equilibrio termodinámico

Esta etapa se realiza inmediatamente después de la optimización del controlador. La temperatura interior de la probeta se incrementa lentamente desde el centro usando el calentador axial (alambre resistivo de 2.8 mm. diámetro, tipo Kanthal A-1) y la parte exterior de la misma es mantenida a baja temperatura usando la camisa refrigeradora.

El controlador de temperatura es configurado a la temperatura de líquidos. En la condición de equilibrio termodinámico debe monitorearse la temperatura a lo largo de la probeta usando la termocupla vertical ajustable y se debe controlar usando los calentadores internos superior e inferior. Internamente, una fina capa de la aleación se diluye alrededor del tubo cerámico que recubre y aísla al calentador axial mientras se mantiene estabilizada la probeta bajo el efecto del gradiente de temperatura radial durante 96 horas. Se encontró que la temperatura se mantuvo estable en $\pm 0.02^\circ\text{C}$ a lo largo de una hora y $\pm 0.05^\circ\text{C}$ a lo largo de dos días.

4.5 Solidificación instantánea

La solidificación se obtiene con solo interrumpir el suministro de potencia eléctrica al alambre resistivo axial y los calentadores

internos superior e inferior. Debido a la cantidad de potencia suministrada (400 W) y el espesor de la delgada capa de metal líquido (≈ 1 mm.), se produce una solidificación instantánea. A partir de la curva de enfriamiento del controlador PID (Fig. 10) se estimó una velocidad de enfriamiento característica de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. La capa delgada de metal líquido solidifica con una estructura de grano muy fina, diferente a la estructura gruesa y homogénea de la fase sólida. Esto permite observar una interfase muy bien definida.

4.6 Cálculo del gradiente de temperatura

La exactitud del coeficiente Gibbs-Thomson depende de una buena medición del gradiente de temperatura en fase sólida. Este debe ser medido para cada experimento y se logra conociendo la potencia de entrada, Q , la longitud del alambre resistivo axial, l , y midiendo la posición de la interfase sólida-líquida, r , desde el centro de la probeta después de cada experimento.

En condiciones de equilibrio termodinámico el gradiente de temperatura, G_s , para una probeta cilíndrica se calcula a partir de la ley de Fourier. Se asume que el flujo de calor, las temperaturas y las distancias son conocidas y constantes.

$$G_s = \frac{dT}{dr} = \frac{Q}{2\pi r l k_s} \quad (3)$$

En la ecuación (3), Q es la potencia suministrada total (constante), K_s es el coeficiente de conductividad térmica de la fase sólida y $2\pi r l$ es el área de la probeta cilíndrica (Fig. 11). El gradiente de temperatura, G_s , disminuye desde el centro hacia el exterior de la probeta, pero aumenta linealmente con el incremento de potencia. Idealmente los experimentos deberían ser llevados a cabo estableciendo un gradiente de temperatura pequeño, lo que resultaría en granos más grandes y definidos en la fase sólida. Sin embargo, prácticamente, es preferible utilizar un gradiente de temperatura mayor con el fin de reducir el tiempo en que la probeta se encuentre en la etapa de equilibrio termodinámico para minimizar los efectos de difusión vertical en la probeta.

4.7 Cálculo de la conductividad térmica

El aparato de flujo de calor radial cuenta con dos termocuplas estacionarias que son usadas para calcular el coeficiente de conductividad térmica, K_s , de la fase sólida. En estado de equilibrio la conductividad térmica se puede calcular integrando (3):

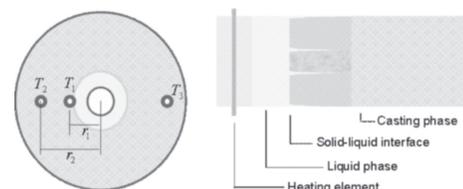


Fig. 11 Definición de los términos usados en el cálculo de K_s y G_s .

$$K_s = \frac{1}{2\pi l} h \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \frac{Q}{T_1 - T_2} \quad (4)$$

donde r_1 y r_2 son las distancias desde el centro de la probeta a cada termocupla y T_1 y T_2 son las temperaturas en los puntos fijos r_1 y r_2 (Fig. 11).

Existe una dificultad en este procedimiento y es que el error en el cálculo de la calibración de las termocuplas es mayor que la diferencia de temperaturas medidas. Este problema fue resuelto midiendo la diferencia de temperaturas para diferentes niveles de potencia. Para dos distintos niveles de potencia de entrada, Q_1 y Q_2 , se puede escribir (4) como:

$$K_s = \frac{1}{2\pi l} h \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \frac{\Delta Q}{\Delta T_1 - \Delta T_2} \quad (5)$$

En la cual ΔQ es la diferencia en la potencia de entrada y ΔT_1 y ΔT_2 son las diferencias de temperaturas en los puntos r_1 y r_2 . Esto indica que el coeficiente de conductividad térmica puede ser calculado con exactitud aunque las temperaturas absolutas sean desconocidas.

La conductividad térmica de la fase líquida se determinó en un equipo de solidificación unidireccional tipo Bridgman. En estado de equilibrio la siguiente aproximación es válida:

$$VL = K_s G_s - K_L G_L \quad (6)$$

Donde V es la velocidad de crecimiento de grano, L es el calor latente de fusión, G_s y G_L son los gradientes de temperatura en las fases sólida y líquida y K_s y K_L son los coeficientes de conductividad térmica. Para velocidades de crecimiento de grano cercanas a cero, el producto de VL es mucho mayor que $K_s G_s$ de tal manera que la relación entre las conductividades térmicas del sólido y del líquido vienen dadas por:

En la cual R es calculado a partir de la curva de enfriamiento del equipo Bridgman.

El gradiente de temperatura en la fase líquida se puede determinar usando (3) si K_L se conoce. Los gradientes de temperatura en la fase sólida y líquida son necesarios como condiciones de frontera en el cálculo numérico del campo de distribución de temperaturas del perfil de la frontera de grano en equilibrio con la fase líquida.

CONCLUSIONES

Es posible calcular la energía de interfase sólida-líquida, σ_{SL} , para aleaciones binarias y ternarias usando (1) si se puede obtener perfiles de frontera de grano en equilibrio con la fase líquida y asumiendo que el cambio en la entropía por unidad de volumen, ΔS_b , se conoce.

Cuando una aleación metálica es mantenida en equilibrio termodinámico bajo los efectos de un gradiente de temperatura por el tiempo suficiente a la temperatura de líquidus, se produce una interfase sólida-líquida plana y macroscópica con las fases sólida y líquida de diferentes composiciones (Fig. 2). Una solidificación instantánea permite preservar y observar la discontinuidad en la composición a través de la interfase.

En general, los especímenes (perfiles de frontera de grano) deben cumplir con las siguientes condiciones para el cálculo de la energía de interfase sólida-líquida:

- El estado de equilibrio termodinámico a la temperatura de líquidus debe ser alcanzado. Los perfiles de frontera de grano deben mantenerse estabilizados para evitar diferencias de concentración en las diferentes fases.
- Los granos no deben tener defectos de solidificación.
- Las fronteras de grano deben ser perpendiculares respecto a la interfase sólida-líquida.
- Los perfiles de frontera de grano deben ser lo suficientemente grandes como para llevar a cabo las correcciones necesarias en el análisis de la curvatura del perfil.

Ejemplos de perfiles de grano en equilibrio con la correspondiente fase líquida en el sistema Al-Cu-Ag son mostrados en la Fig. 12.

En la actualidad, la técnica descrita en este informe es una de las más comunes para calcular directamente el coeficiente Gibbs-Thomson y la energía de interfase sólida-líquida en materiales puros, transparentes y opacos, aleaciones binarias y por primera vez en aleaciones metálicas ternarias.

En esta investigación, el aparato de flujo de calor radial fue optimizado para brindar buena estabilidad y producir perfiles de frontera de grano de las fases sólidas α , θ y ζ en equilibrio con la interfase sólida-líquida para el sistema Al-Cu-Ag con una composición eutéctica. Los coeficientes de conductividad térmica para las fases líquida y sólida del mismo sistema también fueron calculados experimentalmente usando el mismo aparato.

La exactitud del cálculo de la energía de interfase sólida-líquida, σ_{SL} , depende de varios factores tales como el gradiente de temperatura, G_s , el tiempo de equilibrio termodinámico, la pureza de los materiales usados, la conductividad térmica y el cambio en la entropía de fusión, ΔS_b , de los elementos. Otros factores que inciden en este cálculo son las fuentes de error originadas en la preparación metalográfica de las probetas, las correcciones en el análisis geométrico de los perfiles de frontera de grano y el cálculo numérico del campo de distribución de temperatura en los perfiles; temas que serán expuestos en futuros informes.

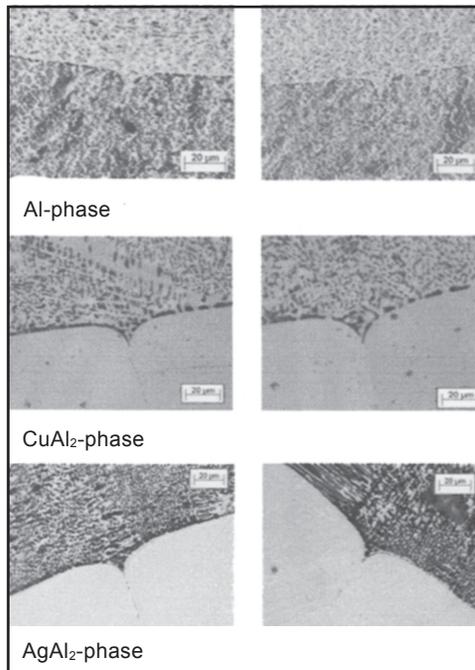


Fig. 12 Perfiles de frontera de grano en equilibrio con la fase líquida de las fases α , θ y ζ de la aleación Al-Cu-Ag.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto es actualmente coordinado y financiado por la Sociedad Científica Alemana, DFG (German Research Foundation) bajo el marco del programa de investigación SPP1120 "Phase Transformations in Multi-Component Alloys (Transformaciones de fase de aleaciones multicomponentes)". Los autores agradecen sinceramente por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

- [1] M. Gündüz, D. Phil Thesis, University of Oxford, 1984.
- [2] V. T. Witusiewicz, U. Hecht, S. G. Fries, S. Rex: The Ag-Al-Cu system. *Journal of Alloys and Compounds* 385 (2004) pp. 133-143
- [3] D.R.H. Jones, G.A. Chadwick, *J. Cryst. Growth* 11 (1971) 260.
- [4] D.R.H. Jones, *Phil. Mag.* 27 (1978) 569.
- [5] R.J. Schaefer, M.E. Glicksman, J.D. Ayers, *Phil. Mag.* 32 (1975) 725.
- [6] S.C. Hardy, *Phil. Mag.* 35 (1977) 471.
- [7] G.E. Nash, M.E. Glicksman, *Phil. Mag.* 24 (1977) 577.
- [8] G.F. Bolling, W.A. Tiller, *J. Appl. Phys.* 31 (8) (1960) 1345.
- [9] N.B. Singh, M.E. Glicksman, *J. Cryst. Growth* 98 (1989) 573.
- [10] B. Bayender, N. Maraşlı, E.Cadirli, H. Sisman, M. Gündüz, *J. Cryst. Growth* 194 (1) (1998) 119.
- [11] B. Bayender, N. Maraşlı, E.Cadirli, M. Gündüz, *Mater Sci. Eng. A* 270 (1999) 343-348
- [12] N. Maraşlı, K. Keşlioğlu, B. Arslan, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 613-622.
- [13] M. Gündüz, J.D. Hunt, *Acta Mater.* 33 (9) (1985) 1651.
- [14] M. Gündüz, J.D. Hunt, *Acta Mater.* 37 (7) (1989) 1839.
- [15] N. Maraşlı, J.D. Hunt, D. Phil. Thesis, University of Oxford, 1994.
- [16] N. Maraşlı, J.D. Hunt, *Acta Mater.* 44 (3) (1996) 1085.
- [17] K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, *Metall. Mater. Trans. A* (2003) submitted for publication.
- [18] K. Keşlioğlu, Ph.D. Thesis, Erciyes University, 2002.