

Influencia de las inclusiones de Pb en la reacción de sinterización de los sistemas dispersos de Cu-Grafito

Juan J. Prieto, Alberto Victorero, Orlando Montesino CIME / SIME

RESUMEN

Sobre la base de los resultados de la variación de la resistencia eléctrica se construye el espectro energético del proceso de sinterización de los materiales de Cobre grafitado; se muestra que la adición de 0,1% Pb permite activar considerablemente la reacción de sinterización del Cu-11% G, como resultado de la emancipación de la energía elástica acumulada en el sistema durante la conformación.

ABSTRACT

Based upon the of the electrical resistance variation the spectrum of the graphited - copper materials sintering process is outline. It is shown that the addition of 0,1% Pb permits to activate in a great extent the Cu-11% G. sintering reaction as a result of the releasing of elastic energy gathered in the system during forming.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales de Cobre grafitado poseen aplicación en la industria de producción de contactos eléctricos deslizantes, elementos antifricción, etc. En el presente trabajo se estudian los factores

que determinan la activación de la reacción de sinterización del Cu-11% Grafito con adiciones de 0,1% Pb, para establecer regímenes de elaboración más económicos y confiables.

2. METÓDICA EXPERIMENTAL

Probetas de Cu-11% Grafito y Cu-11% Grafito-0,1% Pb preparadas en nuestro trabajo anterior¹, fueron utilizadas para estudiar la cinética de sinterización con el método de electroresistometría², ejecutando el control periódico de la dureza, la resistencia a la rotura en flexión y las estructuras metalográficas por las metodías³⁻⁵. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, después de cada etapa del régimen interrumpido de sinterización a que

fueron sometidas las probetas cada 100°C, con velocidades de calentamiento desde 2 hasta 10 grados/min con tiempos de retención a temperatura constante desde 2 hasta 60 min; para los estudios de optimización se seleccionaron en experimentos iniciales, aquellos regímenes que propiciaban una máxima variación de la resistencia eléctrica del material durante el calentamiento hasta la temperatura dada (en más del 90%).

3. RESULTADOS

En la figura 1 se muestran las curvas características de la variación de la electrorresistividad de las probetas estudiadas (conformadas con los parámetros óptimos establecidos en el trabajo¹)

3.1. Materiales de Cu-Grafito

Juzgando por la variación de la electrorresistividad del Cu-11% Grafito (curva 1, figura 1) se observa que la reacción de sinterización toma mayor velocidad en este material a $T \lesssim 500^\circ\text{C}$, consideramos que ese decremento se debe en primer orden a la formación y crecimiento de los cuellos interpartículas, proceso que incrementa notablemente la conductividad eléctrica del sistema, a temperaturas superiores continúa el proceso de expulsión de la porosidad, disminuyendo paulatinamente el valor de la resistencia eléctrica. La estabilización total de la estructura ocurre después de 1 hora a 900°C , en tanto que si prolongamos el tratamiento hasta 2 horas a 900 y 950°C ya no ocurren variaciones apreciables de la resistencia eléctrica del material.

Para interpretar los procesos energéticos que ocurren durante la sinterización, tomamos gráficamente la derivada de la electrorresistividad con respecto a la temperatura en la figura 1, con ayuda del método de Vand⁶ construimos el espectro de la función energética $F(E)$ de los procesos que ocurren durante la sinterización en dependencia de

la Energía de activación E_a característica de estos con que ocurre la variación de la propiedad p (electrorresistividad) en cada momento t correspondiente a la temperatura T .

$$F(E) = (dp/dT) (1/KV) \quad (1)$$

$$\text{donde: } V = \frac{u(u+2)}{u+1}, \quad u+1 \approx u = 40 t$$

$$E_a = uKT$$

En la figura 2 se muestran las funciones dp/dT vs T y $F(E)$ vs E_a para el Cu-11% Grafito, en las cuales puede apreciarse que ocurre una reacción exotérmica durante la sinterización, $F(E) < 0$, con una distribución energética superior desde los 400 hasta los 520°C aproximadamente. El proceso toma máxima velocidad a $T \approx 720 \text{ K}$ (450°C) ocurriendo con una $E_a = 1,9 - 2,0 \text{ ev}$, valor muy próximo al de la energía de activación reportada en ⁷ para el proceso de autodifusión volumétrica de los átomos de Cobre: $E_a = 2.1 \text{ ev}$.

Este análisis permite optimizar el régimen tecnológico de sinterización del Cu-11% Grafito: se requiere calentar en el intervalo térmico $400 \lesssim T \lesssim 520^\circ\text{C}$ con velocidades no superiores a 2 grados/min (para garantizar que ocurra la etapa inicial de sinterización) y mantener la muestra a 900°C nunca menos de 60 min., para obtener máxima estabilidad estructural y propiedades satisfacto-

rias, todo lo cual se muestra en la figura 3 y en la tabla.

3.2. Materiales de Cu-11% Grafito-0,1%Pb

En la figura 4 se muestran las funciones dp/dT vs T y $F(E)$ vs E_a para el Cu-11% Grafito-0,1% Pb tomadas gráficamente de la curva 4 en la figura 1; puede apreciarse que la primera etapa de la sinterización ocurre con una $E_a \approx 0,66$ ev, tomando mayor velocidad a temperatura $T \approx 433K$ ($160^\circ C$) recordamos que la temperatura de fusión del Pb es $T_f = 600,6K$ ($327^\circ C$), y que el intervalo de $1/3$ a $3/4 T_f$ (Pb) se ubica entre los 400 y 450K ($127-177^\circ C$), precisamente en ese intervalo se acomoda el mínimo superior de la función $F(E)$ vs T que describe la reacción exotérmica inicial, la cual se extiende desde los 130 hasta los $210^\circ C$ aproximadamente, cuando la muestra se calienta con una velocidad de $V_c = 10$ grd/min. Recordamos que la entalpía de fusión del Pb puro ⁷ es $0,55$ ev. En el espectro energético mostrado en la figura 4, después del mínimo superior, iendo hacia la derecha, se aprecia un máximo de la función $E(E)$ cuando $E_a \approx 1,44$ ev y posteriormente un mínimo de $E_a \approx 1,76$ ev. El máximo se corresponde con el máximo en la función dp/dT cuando $T \approx 713K$ ($440^\circ C$), provocado por un ligero incremento de la resistencia eléctrica del material cuando la mues-

tra fue sinterizada hasta los $500^\circ C$ (figura 1). Consideramos que ese incremento de la resistencia eléctrica pudiera estar dado por la disolución del Pb en el Cu, en tal caso el proceso de formación de la solución sólida pobre comenzaría a temperaturas anteriores, transcurriendo paralelamente con la reacción propia de sinterización, en forma de reacciones paralelas ⁸. Si esta interpretación es correcta, el espectro energético mostrado en la figura 4 puede descomponerse en dos procesos: el propio de sinterización que continua por la línea de puntos y el de la posible heterodifusión por la línea de rayas, que se extiende desde los $0,8$ ev hasta los $1,76$ ev con su máximo característico $E_a \approx 1,40$ ev. La función $F(E)$ se estabiliza a partir de $T \geq 680^\circ C$, mostrando que la estructura ya alcanzó la máxima estabilidad; después de 5 min de sinterización a $700^\circ C$ y más, no se detectó ninguna variación de la resistencia eléctrica, incluso cuando prolongamos el tratamiento hasta los $900^\circ C$.

El presente análisis nos permite seleccionar un régimen optimizado de sinterización para los materiales de Cu-11% Grafito-0,1% Pb, el cual también se muestra en la figura 3. En la tabla se muestran los valores de las propiedades de los materiales desarrollados en el presente trabajo.

PROPIEDADES	Cu-11%G	Cu-11%G-0,1%Pb
Densidad, g/cm ³	4,9	5,1
Dureza, Kg/cm ²	11	12
Resistencia eléctrica, mm ² /m ..	0,075	0,018
Resist. a la rotura en flexión Kg/cm ²	380	380
Densidad de corriente en explotación, A/cm ²	25	25
Desgaste relativo con el Cobre, %/mes	6	7

3.3. Influencia de las inclusiones de plomo

Los resultados expuestos en los enógrafes anteriores muestran que

la adición de 0,1%Pb en el Cu-11% Grafito permite disminuir la temperatura de sinterización requerida para obtener máxima estabili-

dad estructural electrorristométrica en aproximadamente 220° y los tiempos de retención en 50 min, representando un considerable ahorro energético. La adición del 0,1%Pb provoca la disminución de la temperatura característica de la reacción inicial de sinterización en 290° y la energía de activación de ese proceso en 1,24 ev (ver figuras 2 y 3) que equivale a un ahorro de $2,858 \cdot 10^4$ cal por cada mol del material que participa en la reacción de sinterización. Para explicar este fenómeno recurrimos a los resultados obtenidos en nuestro trabajo anterior¹ durante el estudio de los procesos de conformación de

los materiales de Cu-11%Grafito-0,1%Pb. Consideramos que la energía elástica acumulada en el sistema durante el prensado se emancipa durante la sinterización activando la reacción de este proceso. El incremento de la adherencia entre las partículas por la presencia del 0,1%Pb propicia al sistema una etapa superior de consolidación, por lo cual la reacción de sinterización comienza en un estado equivalente posterior. Estos resultados y consideraciones crean un precedente importante para el desarrollo de métodos de activación de la reacción de sinterización de los materiales pulvimetalúrgicos.

4. CONCLUSIONES

1. Establecida una metódica de análisis y optimización energética del proceso de sinterización utilizando el método de la resistencia eléctrica y la teoría de los procesos térmicamente activados de Vand.
2. Establecido que la adición de 0.1% Pb en los materiales de Cobre grafitado permite activar considerablemente la reacción de sinterización, propiciando un notable ahorro energético en el proceso de estabilización y consolidación de la estructura: disminución de la E_a de la reacción inicial

en 10^1 Kcal/mol, de la temperatura de sinterización en $\sim 200^\circ$ y del Tiempo de retención en 55 min.

3. Se propone, que la energía elástica acumulada en el sistema de Cu-11% Grafito-0,1% Pb durante la conformación se emancipa durante la sinterización activando este proceso.
4. Optimizados los regímenes de sinterización requeridos para obtener estructuras y propiedades satisfactorias en los materiales de Cu-11%Grafito-0,1% Pb y Cu-11%Grafito.

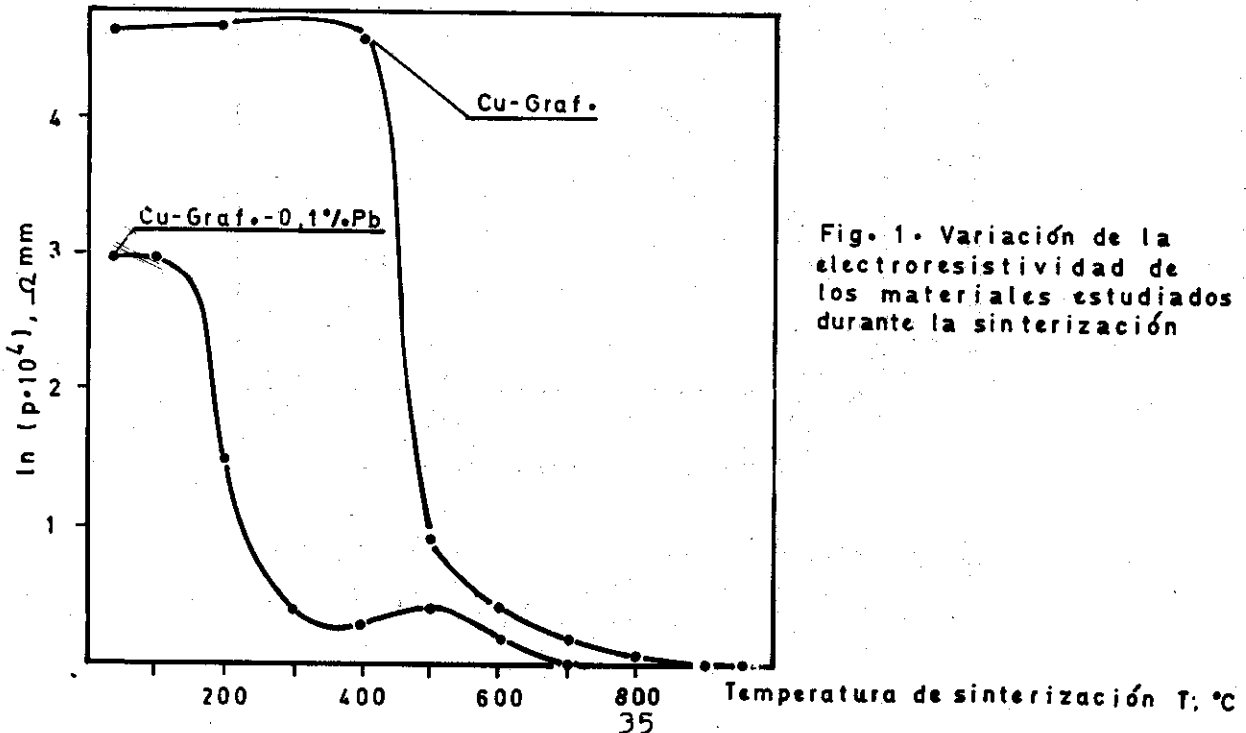


Fig. 1. Variación de la electroresistividad de los materiales estudiados durante la sinterización

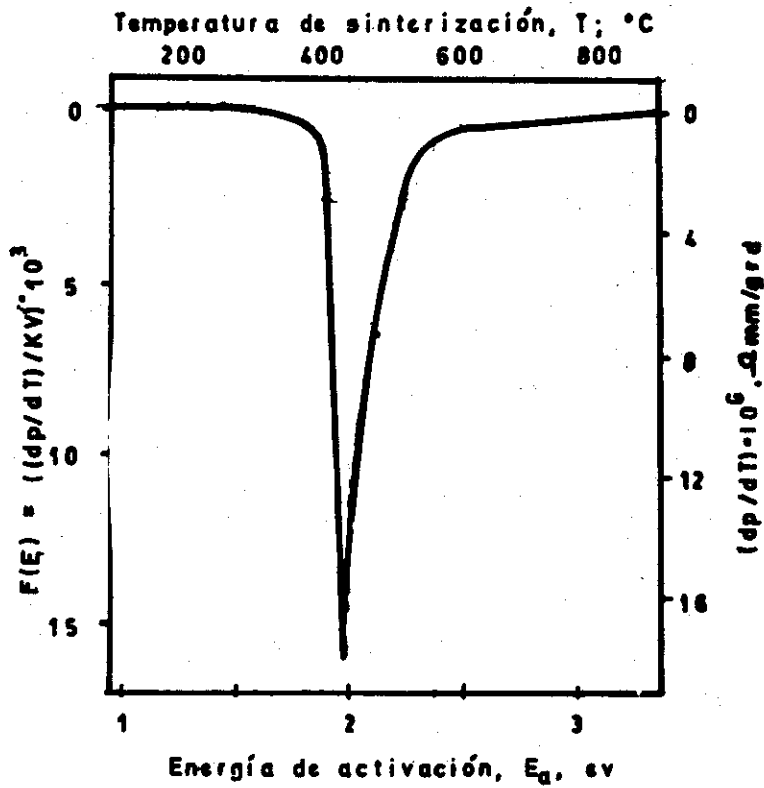


Fig. 2 Aproximación gráfica de las funciones dp/dT vs T y $F(E_a)$ vs E_a a partir de la curva experimental $p(T)$ para el Cu-11% Grafito.

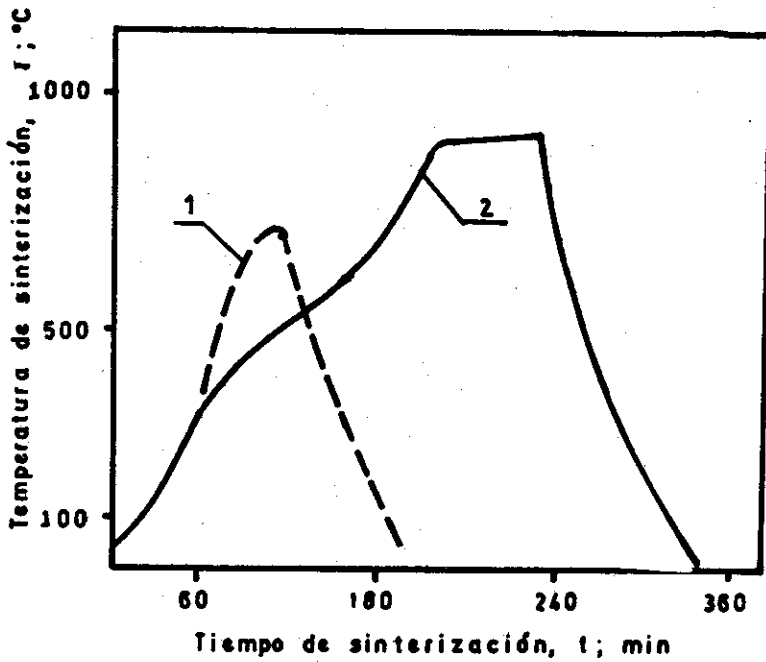


Fig. 3 Regímenes tecnológicos de sinterización

- 1 Para el Cu-11% Grafito, 1% Pb
- 2 Para el Cu-11% Grafito

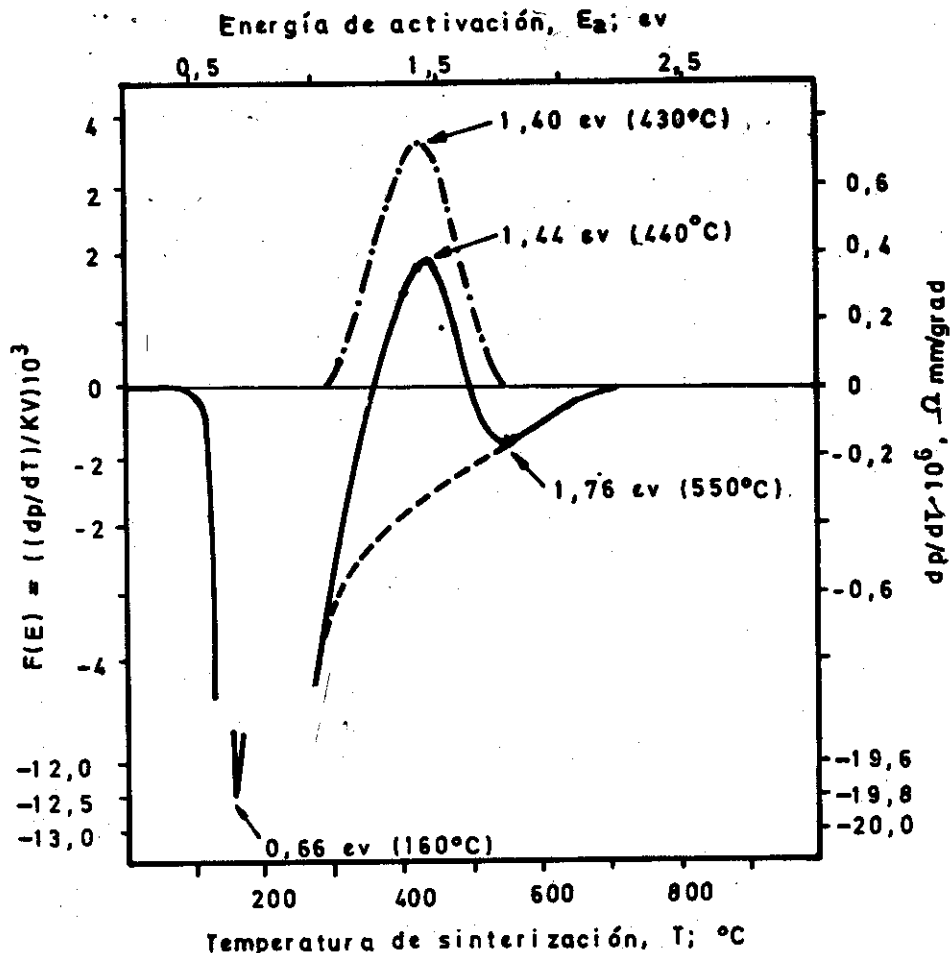


Fig. 4. Aproximación gráfica de las funciones dp/dT vs T y $F(E)$ vs E_a a partir de la curva experimental $p(T)$ para el Cobre-Grafito-Plomo

BIBLIOGRAFÍA

1. Prieto, J.J.; A. Víctorero; O. Montesino
Carácter de la conformación de los sistemas dispersos de Cu-Grafito-Pb (presente publicación, título anterior).
2. Prieto, J.J.; M. Antón; O. Montesino; A. Benítez.
Informe del Tema O801- Estructuras y Propiedades de los Materiales. Dpto. Pulverimetría. CIME. La Habana 1982.
3. PC - 1338 - 68 CAME
Materiales sinterizados. Método para determinar la dureza.
4. GOST 18228 - 72
Materiales sinterizados. Método para determinar la resistencia a la flexión.
5. NC 60 - 15, 1982
Escobillas de carbón para máquinas eléctricas. Métodos de ensayo.
6. Vand, V.
Sobre la teoría de los procesos de difusión... Proc. Phys. Soc. T. 55, p. 222. (1943).
7. Samsonov, G.V.
Propiedades de los elementos T. 1. Ed. Metalurgia, Moscú (1976).
8. Kisliy, P.S.; M.A. Kuzenkova
Sinterización activada en Sinterización de combinaciones Refractarias. Ed. Naukova Dumka, Kiev (1980).

Recibido: 5/3/84.

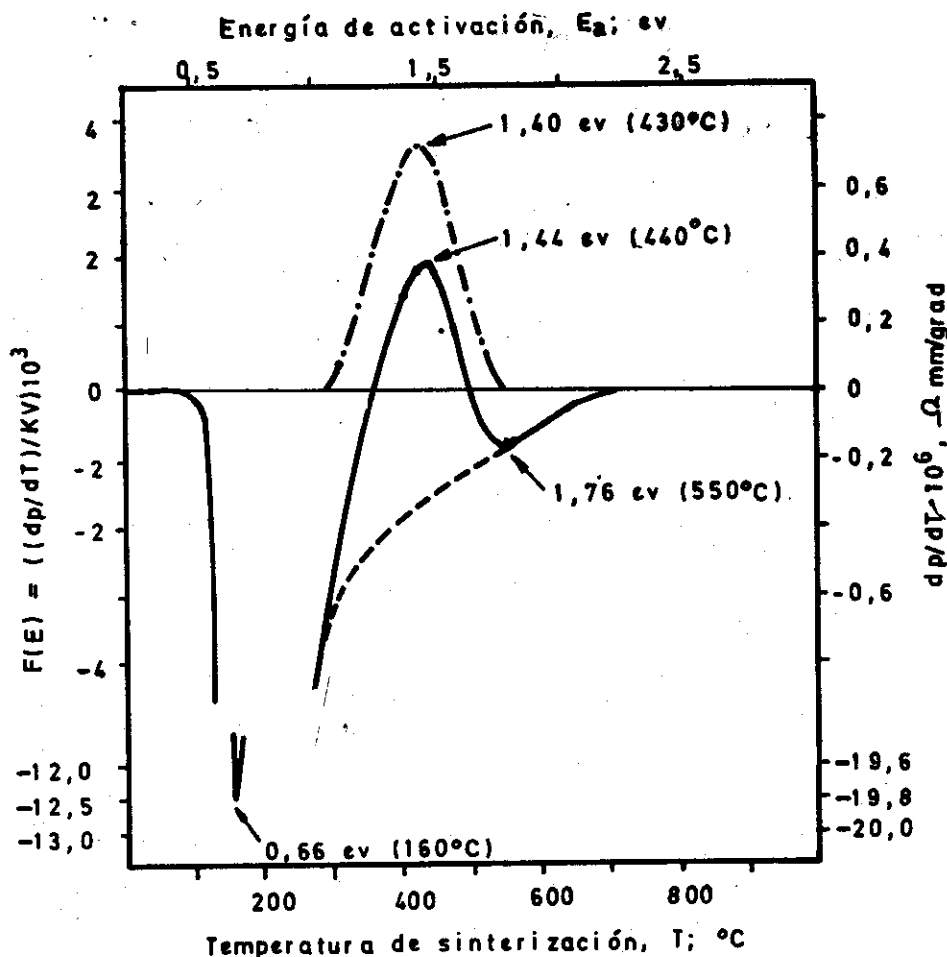


Fig. 4. Aproximación gráfica de las funciones dp/dT vs T y $F(E)$ vs E_a a partir de la curva experimental $p(T)$ para el Cobre-Gráfico-Plomo

BIBLIOGRAFÍA

1. Prieto, J.J.; A. Viçtorero; O. Montesino
Carácter de la conformación de los sistemas dispersos de Cu-Gráfico-Pb (presente publicación, título anterior).
2. Prieto, J.J.; M. Antón; O. Montesino; A. Benítez.
Informe del Tema O801- Estructuras y Propiedades de los Materiales. Dpto. Pulverimetría. CIME. La Habana 1982.
3. PC - 1338 - 68 CAME
Materiales sinterizados. Método para determinar la dureza.
4. GOST 18228 - 72
Materiales sinterizados. Método para determinar la resistencia a la flexión.
5. NC 60 - 15, 1982
Escobillas de carbón para máquinas eléctricas. Métodos de ensayo.
6. Vand, V.
Sobre la teoría de los procesos de difusión... Proc. Phys. Soc. T. 55, p. 222. (1943).
7. Samsonov, G.V.
Propiedades de los elementos T. 1. Ed. Metalurgia, Moscú (1976).
8. Kisliy, P.S.; M.A. Kuzenkova
Sinterización activada en Sinterización de combinaciones Refractarias. Ed. Naukova Dumka, Kiev (1980).

Recibido: 5/3/84.

Evaporación de aleaciones de Al-Cu en levitación electromagnética

Juan C. Prieto, Centro de Investigaciones Metalúrgicas

RESUMEN

Se modela el proceso de evaporación de aleaciones de Al-Cu en levitación electromagnética y se deduce la Ley que describe la velocidad de la variación de la temperatura durante el tiempo de evaporación, para obtener vapores de la aleación con concentraciones invariables. El análisis cuantitativo del proceso explica los resultados experimentales reportados anteriormente, pudiendo aclarar algunas contradicciones existentes en la literatura sobre el equilibrio Vapor-líquido de las aleaciones de Al-Cu.

ABSTRACT

The evaporation process of Al-Cu alloys by electromagnetic levitation is outlined thereof deriving the law which describes the temperature variation rate during the evaporation time for obtaining vapours of the alloy with fixed concentration.

In this process use is made of the quantitative analysis for elucidating the above-reported experimental results and making clear some contradictions existing in the literature on Al-Cu alloys vapour-liquid equilibrium.

1. INTRODUCCIÓN

Las características y propiedades de las capas condensadas al vacío dependen en gran medida de la pureza de estas, por regla general durante la evaporación se contamina la muestra con los elementos constructivos del evaporador, en muchos casos las propiedades de las capas condensadas quedan indeterminadas. Para evitar la influencia de la contaminación en los trabajos [1 y 2] se desarrollaron las metodicas de fundición y evaporación de aleaciones en levitación electromagnética, el principio del método es el siguiente:

Cuando un metal se somete al campo electromagnético de alta frecuencia surge la interacción del campo magnético externo con el campo que producen las corrientes parásitas que se inducen en el metal, apareciendo la fuerza de Lorentz, que suspende al metal dentro de un inductor, la forma del inductor permite dirigir esa fuerza levitacional resultante, a su vez las corrientes parásitas calientan y funden al metal provocando su evaporación; la "gota" del metal líquido en levitación se muestra en la figura 1 tomada del trabajo [2]. Este método permite realizar la evaporación (condensación) de la aleación en condiciones de súper-alta pureza y posee una perspectiva aplicación para la elaboración de microelementos electrónicos, permite además estudiar las leyes que rigen los procesos de evaporación de aleaciones excluyendo la interacción con terceros elementos (impurezas), permite seguir la Ley del equilibrio de las Concentraciones en los sistemas Líquido-Vapor, sin afectaciones externas, lo cual representa el objetivo del presente trabajo.

2. RESEÑA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el trabajo [2] fue utilizado un inductor cónico, en el cual se deposita una muestra de la aleación dada por un peso de 2,5 g. El inductor se alimenta con un generador de potencia variable desde 0 hasta 1,5 Kw y 20 Khz. Después de realizar las operaciones preparatorias y alcanzar en la cámara de vacío 10^{-7} Tor, se suministra potencia al inductor, la aleación se suspende y derrite a los $1,5 \div 2$ min, homogeneizándose totalmente gracias a la agitación electromagnética. A los 3 minutos posteriores se desprenden los óxidos de la superficie de la "gota", quedando limpia, entonces se abre la pantalla y comienza a efectuarse la condensación en sustratos de vidrio.

Para valorar la composición de los vapores se efectúan condensaciones en sustratos independientes durante iguales intervalos de tiempo $\Delta\tau_i$ consecutivos, lo cual es posible con los mecanismos de apertura de los diafragmas y pantallas situados en la cámara de evaporación. Esta experiencia permite obtener la variación de la concentración del Cu (o Al) en los vapores C_V y en la fase líquida C_L durante el tiempo τ de evaporación (condensación), para lograrlo se someten al análisis químico las capas condensadas, estas poseen concentraciones C_{C_i} para cada intervalo $\Delta\tau_i$ de condensación. La concentración de la primera capa C_{C_1} es equivalente a la concentración inicial de "la gota" C_{L_1} , así sucesivamente hasta la última capa condensada durante el intervalo $\Delta\tau_n$ que posee una concentración C_{C_n} equivalente a la concentración residual C_{L_n} de la "gota" al finalizar la experiencia. El control de las concentraciones se realizó con ayuda del método fotocolorimétrico [3,4], con una exactitud de 0,01 % peso. La me-

dición ordinaria de la temperatura se realizó con un pirómetro óptico, la medición fina con un termopar que se introducía durante varios segundos en la "gota". Las mediciones realizadas arrojaron que la "gota" permanece a temperatura de $T = 1125 \pm 20^\circ\text{C}$ para todo el intervalo de concentraciones de la aleación de Al-Cu, desde 0 hasta 100 % Cu.

En la figura 2 se muestran tres curvas de la variación de la concentración del Cu durante el tiempo τ que se prolonga el experimento, para una "gota" de concentración inicial $C_{L_0} = 5,6$ % Cu (peso). La primera curva muestra la variación de la concentración del Cu en la "gota" (C_L), la "gota" se analiza al finalizar el experimento en cada momento $\tau = 5, 7, 10, 15, \dots, 40$ min, cada punto experimental corresponde al valor arrojado por tres experimentos. La segunda curva muestra la variación de la concentración en la capa $C_c = \bar{C}_V$ obtenida en cada $\Delta\tau = 5$ min; \bar{C}_V representa la concentración promedio en los vapores durante el intervalo dado $\Delta\tau$ en que se obtiene esa capa. La tercera curva representa la concentración instantánea en los vapores C_V , calculada por la expresión [2]:

$$C_V = \bar{C}_V + \frac{dC_c}{d\tau} \tau$$

Sobre la base de una gran familia de curvas como las mostradas en la figura 2; para todo el diapazón de concentraciones $C_{L_0} = 0, \dots, 100$ % Cu; se construyó la curva experimental de la variación de la concentración del Cu (Al) en los vapores (C_V) en dependencia de la concentración de ese elemento en la fase líquida (C_L) como se muestra en la figura 3.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En la dependencia $C_V(\tau)$ de la figura 2 se observa la aparición de un máximo a los ~ 13 min y a continuación un plateau horizontal que se mantiene hasta los 30 min; este plateau atestigua que durante aproximadamente 15 min pueden obtenerse capas con concentraciones constantes, sin embargo durante ese período, al igual que durante toda la experiencia, la concentración de la "gota" $C_L(\tau)$ varía, en casos polilateralmente. Esto encuentra explicación por la coexistencia de dos factores: el fenómeno de la descompensación de las concentraciones en el sistema vapor-líquido [5] a temperatura constante, y a la variación de la temperatura de la fase líquida; durante el experimento; la temperatura de la "gota" depende de varios factores dependientes entre sí: -de las propiedades específicas de la aleación, del volumen de la "gota", - de la potencia y frecuencia eléctrica suministrada al inductor -y de la presión de los gases enrarecidos, la variación de la temperatura de la "gota" ocurre virtualmente como resultado del gasto de su masa, o bien programadamente controlando algunos parámetros externos como son la forma del inductor y la variación

de la potencia o frecuencia suministrada al mismo.

De esta manera que durante 15 minutos; en este caso virtualmente, la variación de la temperatura de la "gota" compensa el fenómeno de la descompensación de las concentraciones del sistema vapor-líquido, esas variaciones de la temperatura oscilan en el rango $1125 \pm 20^\circ\text{C}$.

3.1. Sobre la variación real de C_V .

Las publicaciones existentes sobre la evaporación de aleaciones de Al-Cu son contradictorias: así por ejemplo en el trabajo [6] las aleaciones de Al-Cu caen clasificadas entre las aleaciones con velocidades constantes de evaporación, sin embargo, en ese mismo trabajo se notifica que sólo la aleación Al₂Cu no disocia durante la evaporación. En el trabajo [7] se afirma que a temperaturas de 2000°C la presión de los vapores de Cu supera la presión de los vapores de Al, sin embargo los resultados obtenidos por [8,9] muestran todo lo contrario, los cálculos de [7] contradicen los resultados de [10] en el rango de temperaturas de $1660 \div 2270^\circ\text{C}$. Consideramos que esas contradicciones se deben en parte a la variación incontrolada de los parámetros termodinámicos del equilibrio líquido-vapor de las aleaciones de Al-Cu, por la presencia de terceros elementos (impurezas), a la interacción de la aleación en estado líquido con el sistema evaporador y al fenómeno de la descompensación de las presiones parciales de los elementos componentes de la aleación durante la evaporación.

La evaporación de aleaciones de Al-Cu en levitación electromagnética fue reportada por primera vez en 1977 por [11] y en 1978 por [12], los resultados anteriores a estos, ver [6-10], se obtuvieron con evaporadores de metales y óxidos refractarios de contacto directo con la aleación en fase líquida. Por estos motivos para el análisis de la variación real de la concentración en la fase vapor, consideramos los resultados obtenidos por el presente método más confiables desde el punto de vista de la pureza, aspecto muy importante para las capas de aleación de Al utilizados en la micro electrónica [13, 14 y 15], cabe señalar que con métodos sensibles de fluorescencia R-X e infrarrojo no se detectan trazas de impurezas en las capas de Al-Cu obtenidos por el método de levitación en los trabajos [2, 12].

Si consideramos que en las condiciones de super-alta pureza se cumple la Ley de Raoult (ver [5]), podemos calcular la variación teórica de la concentración de la fase vapor C_V en dependencia de la concentración de la fase líquida C_L , lo cual se realiza a partir de las presiones de vapor independientes de cada elemento componente P_{Cu}° y P_{Al}° (cuando estos se evaporan por separado cada uno y no en forma de aleación) reportados en [8,9,10]. El cálculo de la dependencia C_V vs C_L para las temperaturas

de 1100 y 1150° (temperaturas mínima y máximas del experimento) se muestra en la figura No. 3. La comparación de este resultado analítico con la curva experimental permite asegurar que las aleaciones de Al-Cu que contienen menos del 40 % Cu en la fase líquida a temperaturas de 1100 ÷ 1150°C se evaporan con una desviación positiva de la Ley de Raoult (relativo al elemento más volátil-Al) mientras que para las aleaciones con $C_L > 40$ % Cu, en la curva experimental se observa una desviación negativa que tiende a propiciar iguales concentraciones en ambas fases (líquido y vapor) cuando la concentración del Cu asciende a más del 70 %. Estos resultados explican los reportes de [16], donde se notifica el aumento paulatino de la volatilidad del Cu durante la evaporación de aleaciones de Al-Cu con altas concentraciones de Cu, además se comprenden las contradicciones de los resultados obtenidos en aleaciones de Al-Cu con concentraciones de Cu en el intervalo de $C_L = 30 \div 40$ %.

La variación de la volatilidad de ambos elementos de manera diferente en diferentes rangos de concentraciones es precisamente una de las formas en que se presenta el fenómeno de la descompensación, el cual provoca la variación de las concentraciones en la fase vapor.

3.2. Condición de la concentración invariable en la fase vapor durante la evaporación de aleaciones

Para deducir las condiciones en que se cumple $C_V = \text{const}$ cuando $C_L \neq \text{const}$ analizaremos las derivadas de estas con respecto al tiempo, cuando la temperatura T de evaporación es constante.

$$\frac{dC_L}{d\tau} = \frac{C_L - C_V}{N} \cdot \frac{dN}{d\tau}; \quad (2)$$

donde: $N = N_1 + N_2$ - número total de átomos de la aleación (componentes 1 y 2) en la unidad de superficie.

La velocidad de evaporación de la aleación será:

$$W = W_1 + W_2 = - \frac{dN}{d\tau} \quad (3)$$

La concentración instantánea de los vapores en cada momento estará dada por:

$$C_{V_1} = \frac{W_1}{W}; \quad C_{V_2} = \frac{W_2}{W} \quad (4)$$

o en forma diferencial para el elemento 1:

$$\frac{dC_V}{d\tau} = \left(W_2 \frac{dW_1}{d\tau} - W_1 \frac{dW_2}{d\tau} \right) / W^2; \quad (5)$$

según [16]

$$\frac{1}{W_1^0} \frac{dW_1}{d\tau} - \frac{1}{W_2^0} \frac{dW_2}{d\tau} = \frac{dC_L}{d\tau} \quad (6)$$

donde:

$$W_1^0 = \gamma_1 P_1^0 \sqrt{M_1/T} \quad ; \quad W_2^0 = \gamma_2 P_2^0 \sqrt{M_2/T} \quad (7)$$

γ_1, γ_2 - son los coeficientes de actividad química de los elementos 1 y 2.

P_1^0, P_2^0 - la presión de vapor de los componentes 1 y 2 en estado independiente no en forma de aleación.

M_1, M_2 - los pesos moleculares de los componentes 1 y 2 que se evaporan a temperatura T.

De las ecuaciones (2) y (3) y de (5) y (5) considerando a (4) obtenemos:

$$\frac{dC_L}{d\tau} = \frac{C_L - C_V}{N} \cdot W \quad (8)$$

$$\frac{dC_V}{d\tau} = \frac{W_1^0 W_2^0}{W^2} \cdot \frac{dC_L}{d\tau} = \frac{W_1^0 W_2^0}{W N} (C_L - C_V) \quad (9)$$

de las cuales se deduce que a temperatura constante el signo de las derivadas depende del signo de la diferencia $C_L - C_V$.

$$\frac{\partial C_V}{\partial \tau} \gtrless 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial C_L}{\partial \tau} \gtrless 0, \quad \text{cuando} \quad C_V \lessgtr C_L ;$$

es decir: la aparición de un máximo en la dependencia $C_V(\tau)$ a $T = \text{const.}$, estará dado por la variación del signo en la diferencia $C_L - C_V$ durante el proceso de evaporación, pero como la variación del signo de esa diferencia puede ocurrir solamente para aleaciones con puntos característicos azeotrópico, en nuestro caso, la variación del signo $C_L - C_V$ sólo podrá estar dado por la inestabilidad de la temperatura en la fase líquida. El gasto de la masa de la "gota" durante su evaporación y la variación de su resistencia eléctrica provocan el desplazamiento vertical de la "gota" en el interior del inductor (figura 1), debido a lo cual varía la inducción de las corrientes parásitas, asimismo la temperatura y velocidad de evaporación de los componentes. Esa es una especificidad de la presente metódica de evaporación, gracias a la cual aparecen diferentes caracteres en las variaciones de las curvas $C_V(\tau)$ y $C_L(\tau)$ en la figura 2. Para analizar este proceso utilizaremos la expresión obtenida por [16] para enlazar las variaciones de las concentraciones en ambas fases a través del valor de la actividad química γ de cada elemento:

$$\frac{C_V}{1 - C_V} = \gamma \frac{C_L}{1 - C_L} \quad (10)$$

donde $\gamma_1(\tau) = W_1^o(\tau)/W_2^o(\tau)$ y $\gamma_2 = W_2^o(\tau)/W_1^o(\tau)$

derivando con respecto al tiempo a través de la temperatura la expresión

(10) obtenemos:

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{C_V}{1-C_V} \right) - \frac{\partial \left(\frac{C_V}{1-C_V} \right)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \tau} \left(\frac{C_V}{1-C_V} \right) =$$

$$= \frac{d\gamma}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} \cdot \frac{C_L}{1-C_L} + \gamma \frac{C_L - C_V}{(1-C_L)^2} \cdot \frac{W}{N} \quad (11)$$

de (11) se deduce que $d/d\tau \left(\frac{C_V}{1-C_V} \right)$ cuando varía la temperatura puede ser negativa si las derivadas $d\gamma/dT$ y $dT/d\tau$ tienen signos contrarios. Además, la condición de máximo o aparición de un plateau establecido estará dado por: $d/d\tau \left(\frac{C_V}{1-C_V} \right) = 0$, con lo cual podemos determinar la velocidad de la variación de la temperatura en la ecuación (11) que permite obtener una composición constante de la fase vapor; es decir:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\gamma(C_L - C_V)}{C_L(1-C_L)} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \cdot \frac{W}{N} \quad (12)$$

El decremento de la velocidad de evaporación cuando se produce el gasto de la "gota" y disminuye su temperatura son las causas de la variación negativa de $C_L(\tau)$ y $C_V(\tau)$.

De esta forma se requiere considerar en la expresión (8) la variación de la velocidad de evaporación:

$$\frac{dC_L}{d\tau} = - \frac{C_L - C_V}{N} \cdot \frac{dN}{dW} \cdot \frac{dW}{d\tau} \quad (13)$$

como dN/dW siempre es negativa, entonces cuando

$dW/d\tau < 0$ y $dC_L/d\tau < 0$, con mayor fuerza $dC_V/d\tau < 0$ según las ecuaciones (9) y (13).

Las ecuaciones 12 y 13 permiten establecer los parámetros tecnológicos para la obtención de elementos condensados de aleaciones con las concentraciones deseadas, y muestran la fenomenología del proceso de descompensación de las concentraciones de los elementos de la aleación durante la evaporación.

4. CONCLUSIONES

El método de evaporación en levitación electromagnética permite utilizar el fenómeno de la descompensación de las velocidades de evaporación de los elementos componentes de la aleación para programar la concentración de los vapores. Se dedujo la ecuación (12) que describe la velocidad de la variación de la temperatura de evaporación que permite concentraciones invariables de los vapores. Esa ecuación posee carácter general para los procesos de evaporación y condensación de aleaciones binarias.



Fig. 1. Vista de la "gota" del metal líquido en suspensión electromagnética.

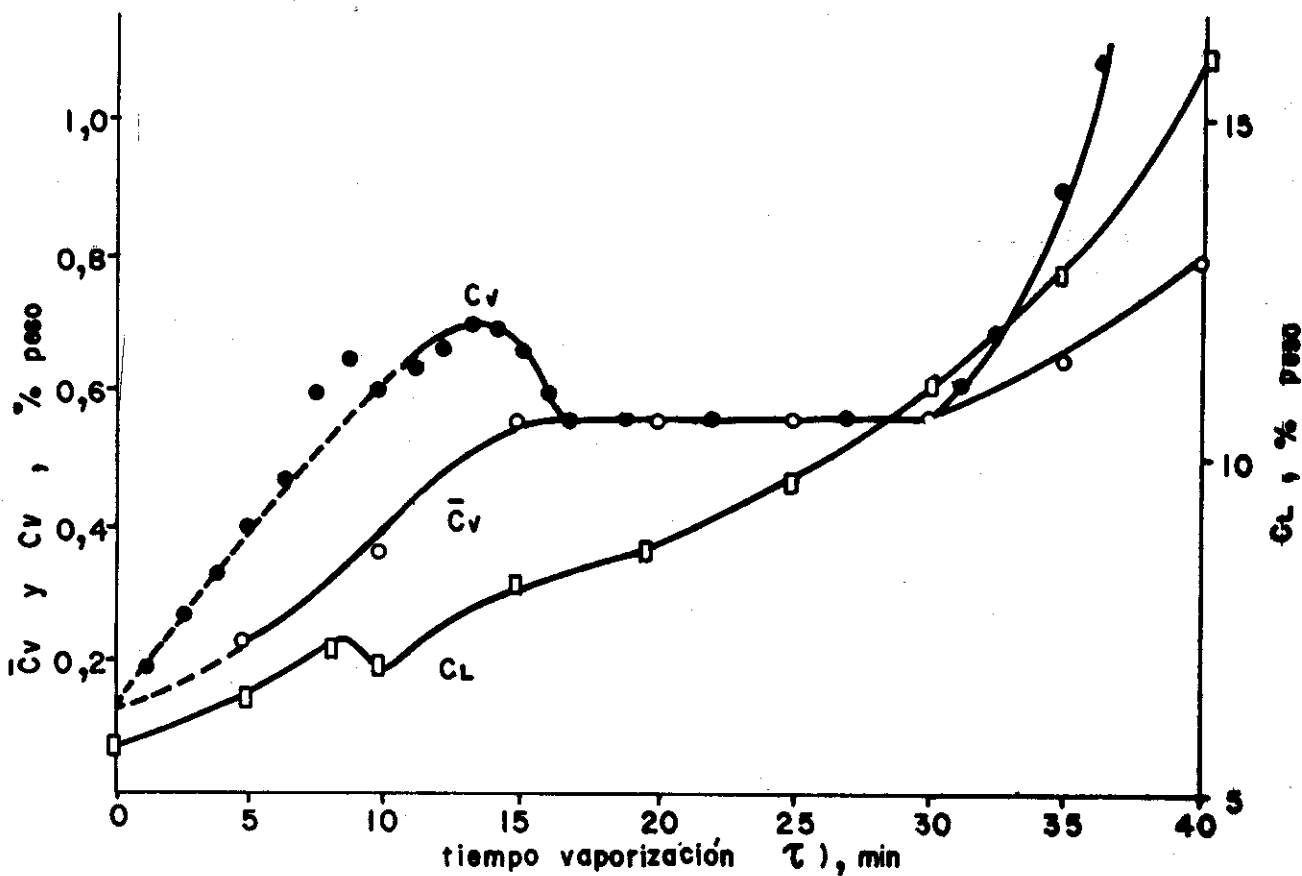


Fig. 2. Curvas experimentales de la variación de la concentración del Cu durante el tiempo que perdura el experimento
 C_v - concentración en la fase vapor
 \bar{C}_v - concentración en la capa condensada
 C_1 - concentración en la "gota"

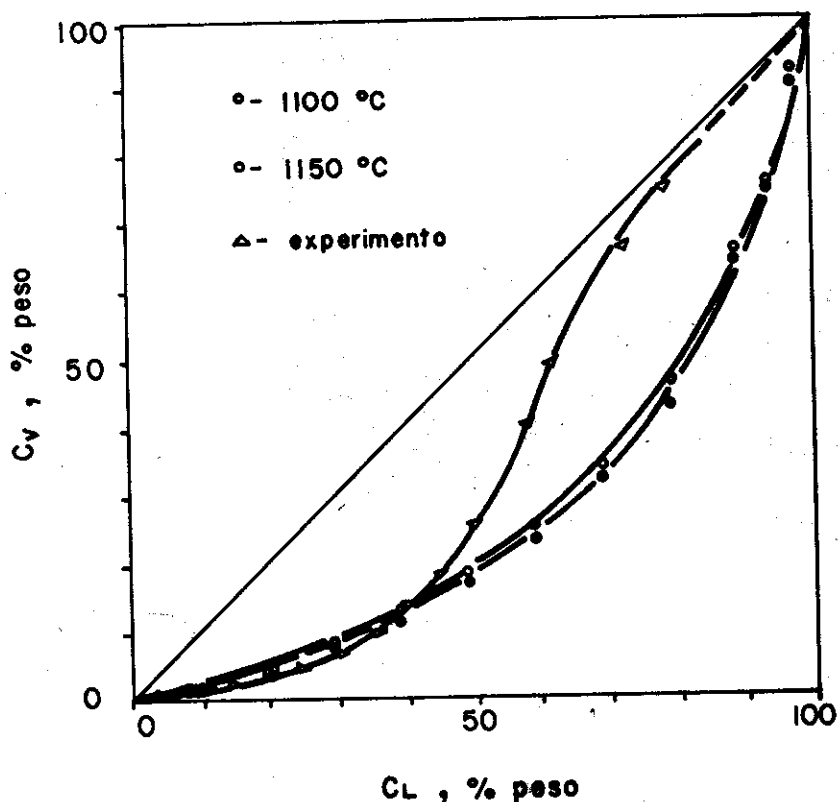


Figura 3.
Curvas experimentales y teóricas de la variación de la concentración de Cu en la fase vapor (C_v) en dependencia de la concentración del Cu en la fase líquida (C_l) para las temperaturas señaladas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Glebovoshii, V.G.; V.T. Burtzov
Fundición de metales en levitación (en ruso), Moscú. Ed. Metalurgia, 1974.
2. Prieto, J.J.
Disertación C. Sc. Fis-Mat. Instituto Lenin V.I. Jarkov URSS 1978.
3. Mustafin, I.C.; N.C. Frumina; V.S. Kovaliova
Sav. Lab. 29, 7, 782-785, 1963.
4. Tijanov, V.N.; I.D. Mustafin
Journal Analiticheskoi Ximii, 20, 3, 390, 391, 1965.
5. Karapetyantz, M.X.
Termodinámica Química, (en ruso) Moscú, Ed. Ximia, 1975.
6. Holland, L.
Vacuum Deposition of thin films. Ed. John Wiley and sons, Inc. New-York, 1961.
7. Roig, I.L.; A.I. Kostrzhitzkii. etc.
P.X. O.M. No3 50, 53, 1976.
8. Maissel, L. and R. Claug
Handbook of Thin Film Technology. Ed. Mc. Graw Hill Hookco. New-York-London, 1970.
9. Dushman, S.
Scientific Foundations of Vacuum Technique. Ed. Jonh Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.
10. Nesmayanow, A.N.
Presión de vapor de los elementos químicos (en ruso), Moscú, Ed. AN CCCP 1961.

11. Prieto, J.J.; V.A. Dudkin
Tezici Dokladov Respublikanskoi Konferentsii. Yzhgorod, 69, 1977.
12. Palatnik, L.S.; J.J. Prieto
DAN CCCP, 238, No. 2, 338, 1978.
13. Glang, R.
Physises of thin films. v. S. Academic Press Inc. New York, 1974.
14. Macur, J.E.; R.W. Vook
Thin Solid Films, 66 (1980) 311-324.
15. Fujiwara, K.; M. Chtani; T. Isu; S. Nargo; R. Kawanaka; K. Shimizu
Thin Solid Films, 70 (1980) 153-161.
16. Pazujin, V.A.; A.Ya. Fisher.
Refinación y Separación de metales al vacío. (en ruso), Moscú, Ed. Metallurgiya, 1969.

Recibido: 31/5/84