

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 evaporización.

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 y 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.

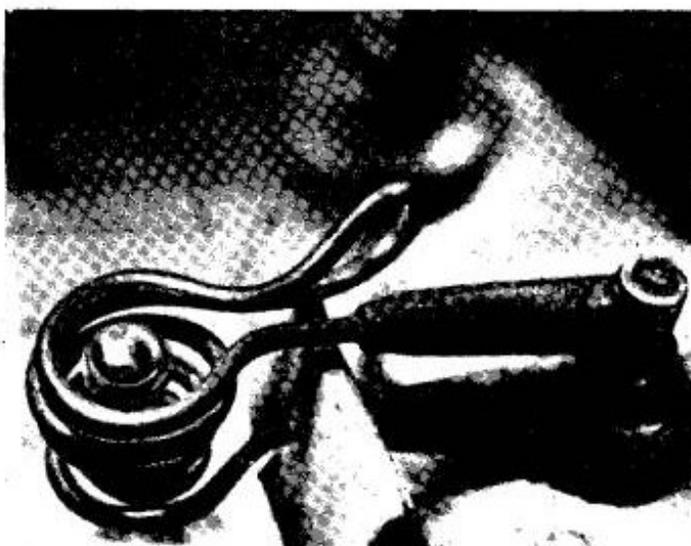


Fig. 1. Vista de la "gota" del metal líquido en suspensión electromagnética.

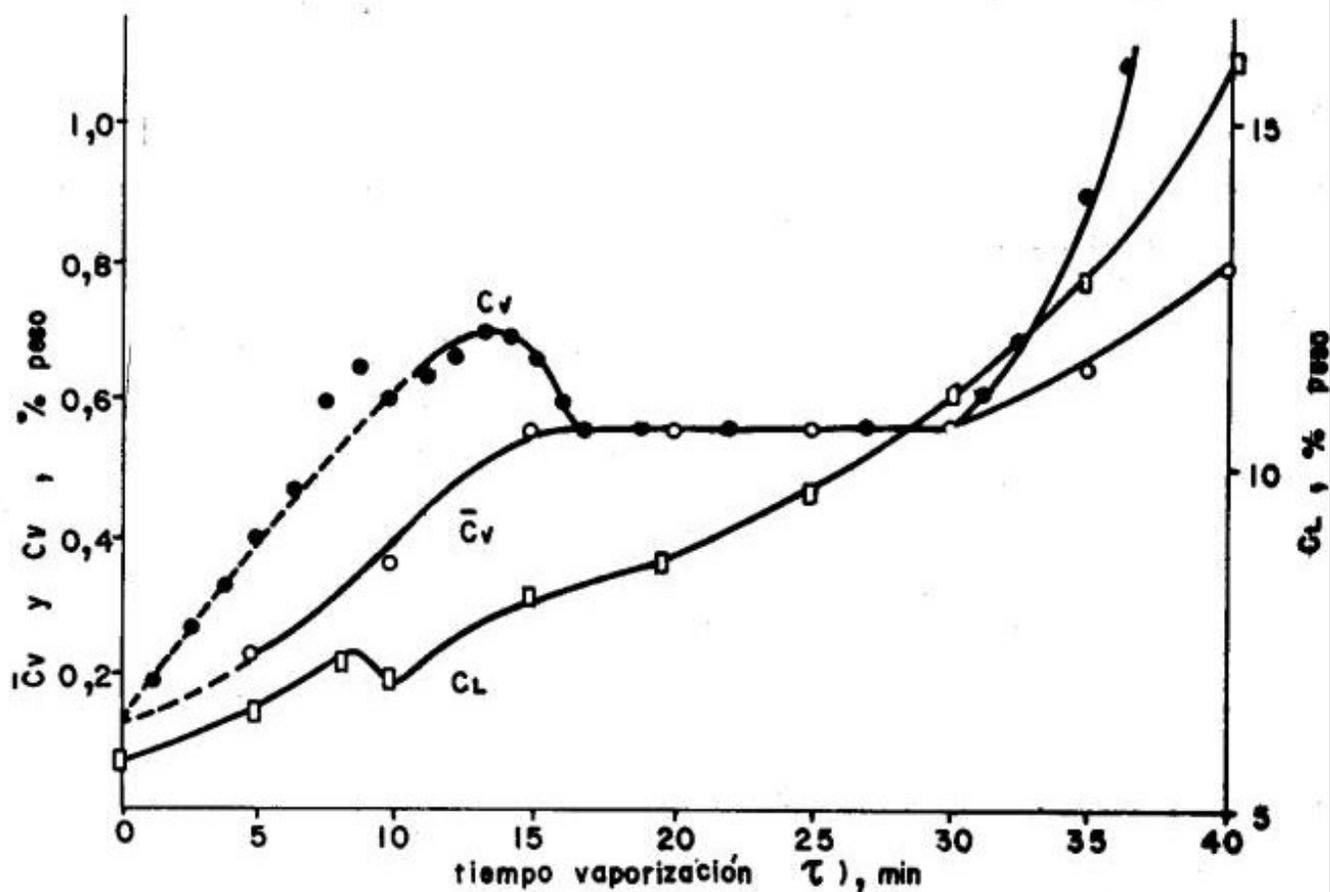


Fig. 2. Curvas experimentales de la variación de la concentración del Cu durante el tiempo que perdura el experimento
 C_v - concentración en la fase vapor
 \bar{C}_v - concentración en la capa condensada
 C_l - concentración en la "gota"

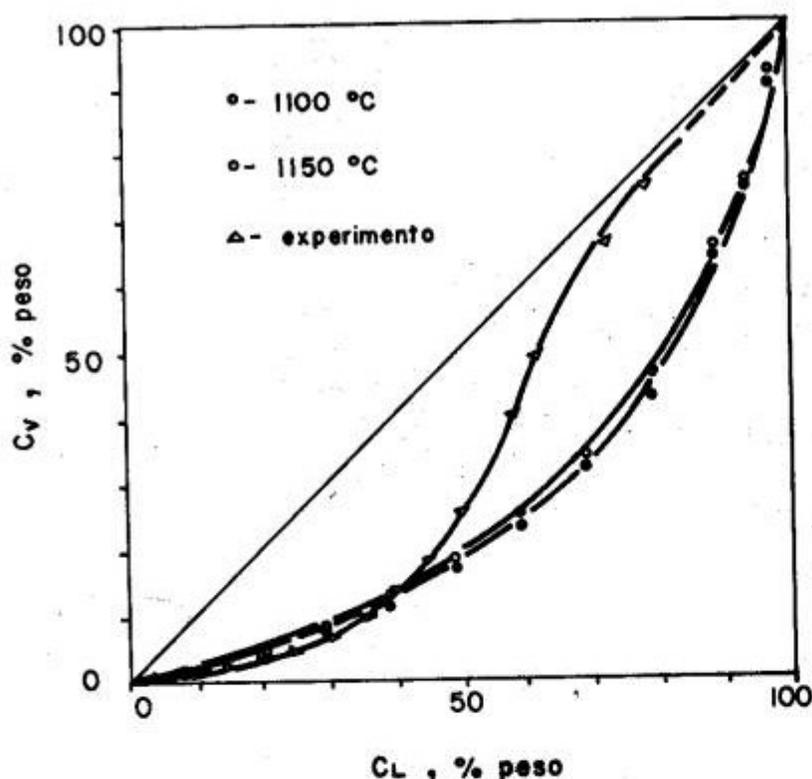


Figura 3.
Curvas experimentales y teóricas de la variación de la concentración del Cu en la fase vapor (C_v) en dependencia de la concentración del Cu en la fase líquida (C_l) para las temperaturas señaladas.

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 Konferentzii. 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. Narqo; 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. Metallurqiya, 1969.

Recibido: 31/5/84