

## **EFEECTO DEL CONTENIDO DE Zr EN ALEACIONES DE ALTA CONDUCTIVIDAD BASE Cu SOBRE LAS PROPIEDADES TERMICAS**

Fernando Ruiz Díaz<sup>(1)</sup>, Juan Segura<sup>(2)</sup> y Alfredo González<sup>(3)</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Calle 1 Esquina 47, La Plata, Argentina Correo electrónico de contacto: Fernando Ruiz Díaz <ruizdiaz0507@gmail.com*

<sup>2</sup> <juanpablo.segura@ing.unlp.edu.ar– PROINTEC, *Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.*

<sup>3</sup> <algonza@ing.unlp.edu.ar– PROINTEC, *Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.*

### **RESUMEN**

Una de las aplicaciones de aleaciones base cobre son aquellas en las que se requiere buenas propiedades mecánicas en conjunto con una elevada conductividad térmica. Una de ellas es el caso de las toberas y cámaras de combustión de motores para vehículos espaciales, donde es necesario extraer el calor generado durante la combustión sin perder estructuralidad.

Las aleaciones base cobre de alta conductividad y buena resistencia mecánica han sido diseñada agregando pequeños porcentajes de elementos aleantes tales como Cr, Zr, Ag y Nb, los cuales mejoran las propiedades mecánicas a través de un endurecimiento por precipitación con el consecuente detrimento de su conductividad térmica.

En particular el grupo de aleaciones de CuAgZr, resultan una buena alternativa para este tipo de aplicaciones, principalmente por su gran conductividad térmica, sobre todo cuando se trata de procesos de fabricación convencionales (fundición y forja).

A fin de estudiar el efecto del Zr en estas aleaciones, considerando que es este el elemento de mayor influencia tanto mecánica como térmicamente se realizaron mediciones de conductividad térmica indirecta variando el contenido de circonio 0,1% - 0,6% en peso fijando el porcentaje de plata alrededor del 3%.

Los ensayos fueron realizados en el rango de temperaturas de 25°C – 700°C siendo este un rango de interés para la aplicación en cuestión, pudiéndose observar la consecuente disminución de la conductividad térmica conforme se incrementa el porcentaje de circonio en todo el rango de trabajo.

### **1.- INTRODUCCION**

La conductividad térmica es una de las dos propiedades críticas en el diseño de toberas y cámaras de combustión que sido objeto de estudio para su determinación en el rango de temperaturas de funcionamiento de las mismas.

Encontrar aquel rango de composición de Zr que permita obtener una aleación con buenas propiedades mecánicas minimizando la pérdida de conductividad térmica.

El Zr es un elemento aleante que junto a la Ag generan un endurecimiento al material por la precipitación de particular intermetálicas que además, actúan como retención del límite de grano, mejorando su comportamiento al creep y a la fatiga térmica. [1]

## 2.- METODOLOGIA

En base a los medios con los que se cuenta en el país, inicialmente se propuso su obtención de manera indirecta, a partir de mediciones del cambio de resistividad eléctrica en función de la temperatura y de la ecuación de Wiedemann-Franz [2] (válida para materiales metálicos) que relaciona la conductividad eléctrica con la conductividad térmica:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (1)$$

Donde  $\kappa$  es la conductividad térmica,  $\sigma$  la conductividad eléctrica, L la constante de Lorentz y T la temperatura en kelvin.

Con esta técnica se pudo llegar a aproximar la conductividad térmica de tres aleaciones en los que se varió el porcentaje de Zr.

Sin embargo, a partir de la incorporación y puesta a punto por parte del Centro Atómico de Constituyentes de un equipo de medición de difusividad térmica en conjunto con los equipos de capacidad calorífica y expansión térmica existentes, se realizan ensayos de dos aleaciones de CuAgZr en el rango de temperatura de interés, de manera de poder calcular la conductividad térmica a partir de la ecuación:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (2)$$

Donde  $\kappa$  es la conductividad térmica,  $\rho$  la densidad del material a la temperatura en cuestión,  $\alpha$  la difusividad térmica y el  $C_p$  la capacidad calorífica del material

El material utilizado para los ensayos de conductividad fue fundido y tratado térmicamente por el grupo de Investigación y Desarrollo en Procesos Industriales y Servicios Tecnológicos (ProInTec I&D) de la Facultad de Ingeniería de a Plata.

## 3.- DESARROLLO

Los ensayos para medir conductividad térmica por el método indirecto se desarrolló en la Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Constituyentes (CNEA – CAC), en el cual se realizaron mediciones de resistividad eléctrica desde temperatura ambiente hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C por segundo.

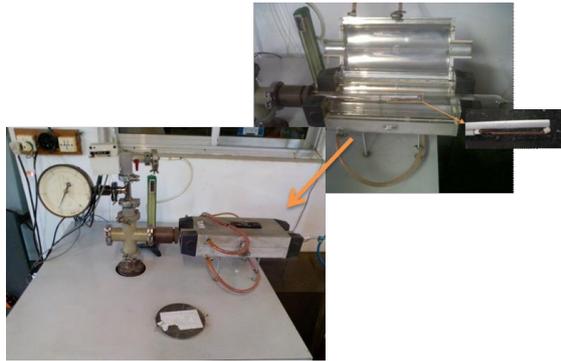
Se utilizaron tres muestras fundidas y tratadas térmicamente por el PROINTEC cuya composición química son 3%Ag 0.25 %Zr, 3%Ag 0,38 %Zr y 3 %Ag 0,6 %Zr para las muestras llamadas C1, C2 y C3 respectivamente.

Las muestras deben ser preparadas con una sección cuadrada de 2 mm x 2 mm y 45 mm de largo de cada aleación, a las cuales se conectan unos conductores eléctricos necesarios para llevar a cabo el ensayo, los cuales poseen una longitud de 650 mm por 0.5 mm de diámetro, Figura 1.



**Figura 1.** Muestras para ensayo de resistividad

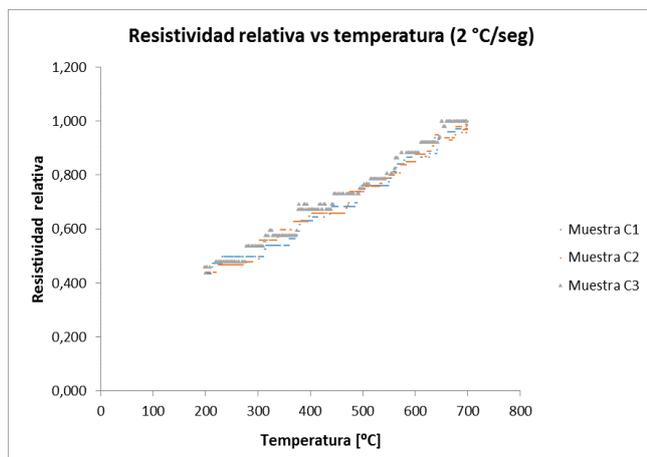
Para la medición dinámica de la variación de resistividad eléctrica se emplea el método de las cuatro puntas. Dos de las puntas permiten alimentar la muestra mediante una fuente de corriente y las otras dos permiten medir la caída de tensión sobre la muestra. La temperatura se mide con una termocupla de Pt-Pt10 % Rh sin soldar a la muestra. La medición consiste en registrar simultáneamente la evolución de temperatura y tensión sobre la muestra en función del tiempo. El equipo utilizado permite medir cambios en la resistividad del material (figura 2), posee como sistema calefactor dos cavidades cilíndricas de base elíptica superpuestas con un foco en común.



**Figura 2.** Equipo de medición de resistividad eléctrica.

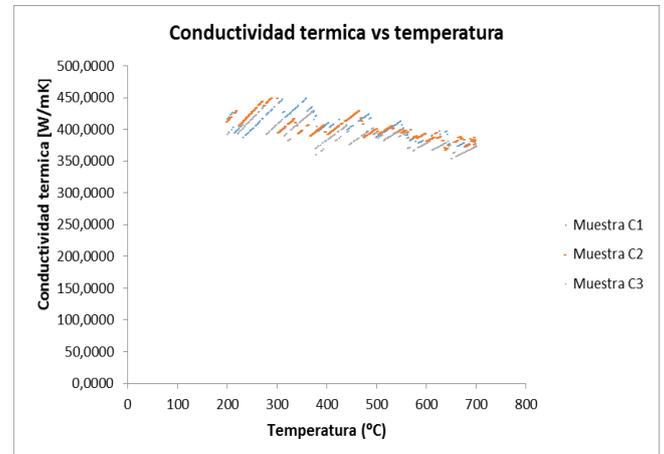
Una vez obtenido los cambios en la resistividad y conociendo o asignando un valor de resistividad a la muestra a temperatura ambiente, se pueden obtener los valores de resistividad en todo el espectro de temperaturas ensayado.

En este caso, se utilizan valores de resistividad de referencia de una aleación de Cu-Ag-Zr con 0,25 % de Zr. De esta manera ya que los ensayos están realizados en los tres casos en las mismas condiciones, pueda decirse que los valores relativos de conductividad entre las muestras con diferentes porcentajes de plata son fiables, no lo es así el valor absoluto, ya que el mismo está basado sobre valores de bibliografía usados como referencia en la muestra con 0,25%. Los resultados obtenidos son presentados a continuación (figura 3), la medida de resistividad relativa se obtiene como el resultado entre dividir cada medida de resistividad por el valor mayor obtenido en el ensayo.



**Figura 3.** Resistividad relativa en función de la temperatura para muestras con diversos contenidos de Ag.

A continuación en la figura 4 se observa los valores obtenidos de conductividad térmica según la ecuación (1).



**Figura 4.** Conductividad térmica en función de la temperatura para muestras con diversos contenidos de Ag.

Las dos aleaciones que se utilizaron para obtener la conductividad térmica por el método directo, son muestras de las cuales una fue fundida y tratada térmicamente por el PROINTEC mientras que la otra es de uno los proveedores de VENG S.A. para la pieza en cuestión, Coopersol S.A. La composición química de la muestra ProIntec es de 2,9% en peso de plata y 0,41% de circonio, por otra parte, la composición química de la muestra Coopersol es de 3% en peso de plata y 0,7% de peso en Zr.

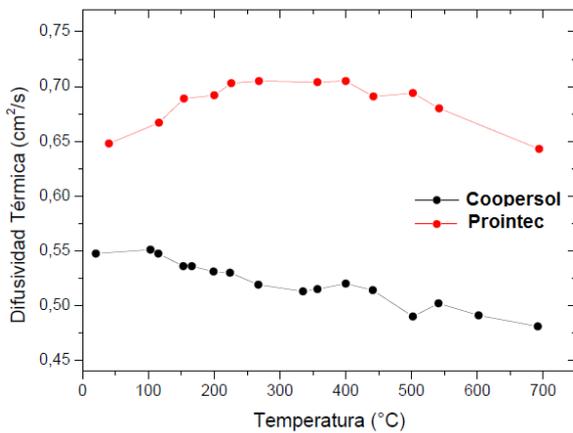
La difusividad térmica de un material es entendida como la velocidad o tasa de cambio con la que un material varía su temperatura en su interior al ser expuesto a una fuente térmica, suele expresarse en  $\text{cm}^2/\text{s}$  y es fuertemente dependiente de la temperatura debido a que las características electrónicas y fonónicas del material son las que determinan dicha velocidad de cambio.

La técnica utilizada para la medición de la difusividad es la de análisis de flash laser (figura 5), que consiste en irradiar una muestra cilíndrica de caras paralelas de 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor con un pulso laser de alta energía y contabilizar el tiempo que tarda hasta que emite radiación en la cara posterior.



**Figura 5.** Instrumento de medición de difusividad térmica LFA 1000.

En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos de dicho ensayo.



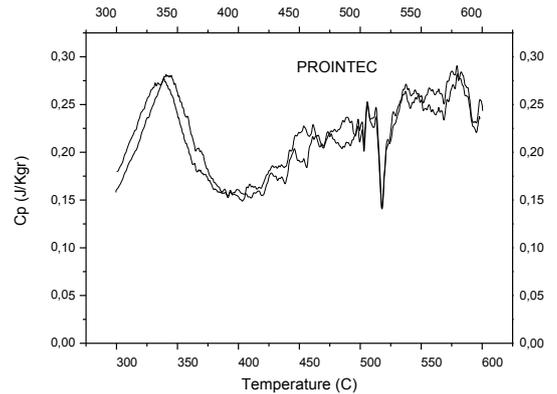
**Figura 6.** Resultados de ensayos de difusividad térmica.

Además de la difusividad, es necesario la medición del calor específico de las muestras, entendiéndose por el mismo como la cantidad de calor a suministrar a una unidad de masa de la muestra para elevar una unidad su temperatura, habitualmente se mide en J/gr K. Para la medición del calor específico se utiliza un equipo Calorímetro diferencial de barrido (figura 7).

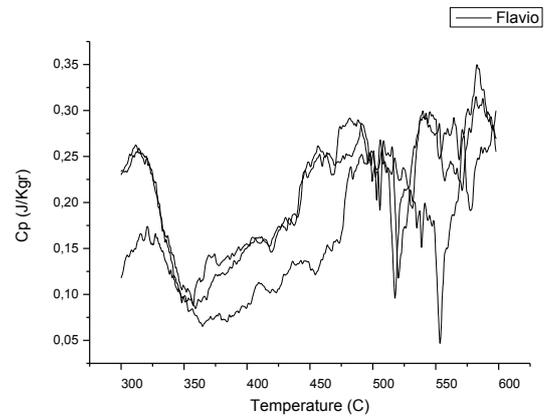


**Figura 7.** Equipo de medición de calor específico. DSC PT1600 calorímetro diferencial de barrido.

Para este ensayo se utilizan muestras que consisten en discos de 5 mm de diámetro y 3 mm de espesor y se utiliza la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la figura 8 y 9 se presentan los resultados de los ensayos.

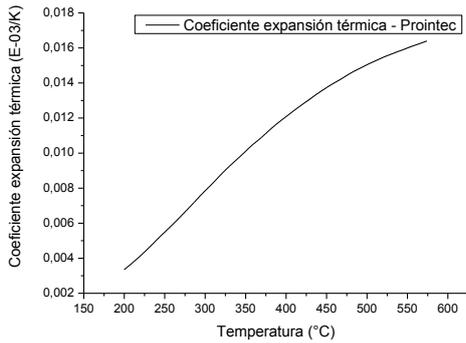


**Figura 8.** Ensayo de medición de calor específico de la muestra ProIntec.

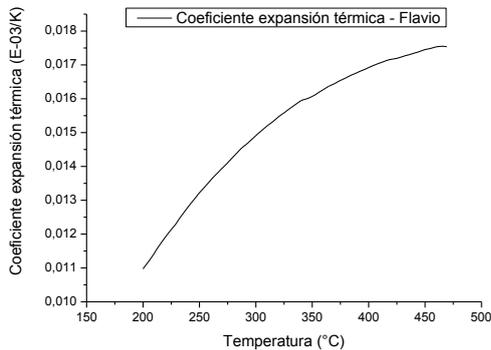


**Figura 9.** Ensayo de medición de la muestra de CooperSol.

Por último, para completar el cálculo de la conductividad térmica se requiere conocer la densidad en el rango de temperaturas de trabajo, para ello se trabaja con mediciones de la expansión térmica en vacío en dicho rango de temperatura. Para los ensayos se utilizaron probetas también cilíndricas de 12 mm de diámetro y 20 mm de espesor. Los resultados de los ensayos se presentan en la figura 8 y 9.



**Figura 8.** Mediciones del coeficiente de expansión térmica de la muestra ProIntec.



**Figura 9.** Mediciones del coeficiente de expansión térmica de la muestra de Coopersol.

El equipo utilizado para la medición anterior se puede ver en la figura 10.



**Figura 10.** Dilatómetro horizontal L75PT

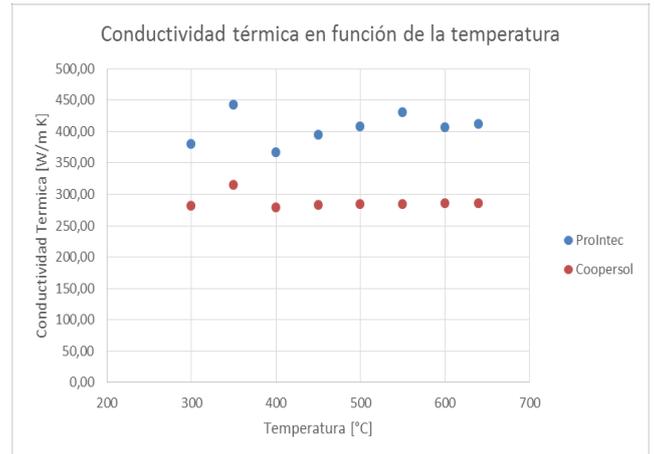
Para calcular la densidad se utiliza la siguiente ecuación:

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + 3 \frac{\Delta l}{l_0}} \quad (3)$$

Donde  $\Delta l$  es el cambio en longitud y  $l_0$  la longitud (altura inicial).

A partir de esta ecuación se obtienen las densidades en el rango de temperatura de 300°C a 640°C, ya que los requerimientos de dichas aleaciones son a altas temperaturas y es a partir de los 300 °C que se cuenta con todos los datos de ensayos para el cálculo de las mismas.

En la figura 11 se puede ver las diferencias que existen en conductividad entre las dos muestras que por ejemplo a la temperatura de trabajo de tobera y cámara de combustión esta alrededor de los 100 W/m K, esto es debido a la diferencia en contenido de circonio entre las muestras, siendo de 0,4% en peso para la muestra de ProIntec y 0,7% en peso para la muestra Coopersol.



**Figura 11.** Conductividad térmica en función de la temperatura.

Además, se observa que existen ciertas fluctuaciones de conductividad en ambas muestras a lo largo del rango de temperaturas, esto puede ser debido a transformaciones estructurales del tipo orden-desorden y/o a que la conductividad térmica a diferencia de la conductividad eléctrica es fuertemente dependiente no solo del movimiento de los electrones libres, sino que también de la actividad fonónica (vibraciones atómicas) de la mismas, por lo que suele ser una propiedad mucho más fluctuante con la temperatura. De cualquier manera, resulta más determinante conocer los valores puntuales de conductividad a las temperaturas de trabajo para el diseño, que en sí mismo si son comportamiento es levemente creciente o decreciente con la temperatura.

Por último en la tabla 7 se muestra comparativamente los resultados obtenidos de conductividad térmica para distintas aleaciones de CuAgZr a través de los diferentes métodos propuestos, queda en evidencia que aun cuando el método inicial de medición indirecta de la conductividad térmica a través de la medición de

las variaciones de resistividad eléctrica y la aplicación de la ecuación de Franz-Wiedemann introducía de antemano una mayor cantidad de error, los resultados no han estado tan lejanos de los que se han obtenido a partir de las mediciones de difusividad, técnica de mayor precisión y más directa.

**Tabla 7.** Comparación de las distintas conductividades térmicas a 640 °C obtenidas mediante diferentes técnicas, Resistividad Eléctrica (RE) y difusividad térmica (DI).

Muestra	Técnica	K [W/m K] a 640 °C
3%Ag 0,25 %Zr	RE	383
3%Ag 0,38 %Zr	RE	334
3 %Ag 0,6 %Zr	RE	285
3%Ag 0,41%Zr	DI	412
3%Ag 0,7%Zr	DI	285

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron datos de conductividad térmica de diferentes aleaciones de CuAgZr en el rango de temperaturas de 300°C a 640°C a través de un método diferente (de mayor precisión) al utilizado en ocasiones anteriores, partiendo de ensayos de difusividad térmica, calor específico y expansión térmica y considerando la ecuación:

Donde  $\kappa$  es la conductividad térmica,  $\rho$  la densidad del material a la temperatura en cuestión,  $\alpha$  la difusividad térmica y el  $C_p$  calor específico del material.

Se evaluaron dos aleaciones de CuAgZr con contenidos diferentes de circonio, una de 0,4% en peso y otra con 0,7% en peso. Las conductividades medidas a 640°C fueron de 412 W/m K y 285 W/m K respectivamente, lo cual se condice con lo estudiado anteriormente que a medida que se incrementa el porcentaje de circonio disminuye su conductividad térmica.

## REFERENCIAS

[1] D.L. Ellis. GRCOP-84: **A high-temperature copper alloy for high-heat- flux applications.** NASA, Febrero 2005..

[2] Terry M. Tritt: **Thermal conductivity: theory, properties and applications.**

[3] J.J. Esposito y R.F. Zabora. **Thrust chamber life prediction. Mechanical and physical properties of high performance rocket nozzle materials.** Volume I. NASA, Marzo 1975.

[4] J M. Kazaroff and G A. Repa, **Conventionally Cast and Forged Copper Alloy for High-Heat-Flux Thrust Chambers,** NASA, febrero 1987.

[5] J.H. Sanders, P.S. Chen, S.J. Gentz, R.A. Parr. **Microstructural investigation of the effects of oxygen ex-posure on NARloy-Z.** Materials Science and Engineering A203 pág. 246-255, marzo 1995.