



*Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto per l'Energetica e le Interfasi
- Sede di Genova -*

Relazione Attività

**Misura della densità di leghe liquide binarie Cu-Ti
attraverso l'impiego della tecnica sperimentale
Levitazione Elettromagnetica**

Short Term Mobility CNR

lettera protocollo AMMCNT – CNR 0051397

Fruitore: Dr. Amore Stefano

Richiedente: Dr. Enrica Ricci

1. Introduzione

Una precisa conoscenza delle proprietà termofisiche dei sistemi metallici liquidi è di grande interesse poiché tali dati sperimentali sono fondamentali per le simulazioni numeriche di processi industriali complessi come il “*casting*”, i processi di saldatura, la crescita di cristalli e il trattamento delle superfici. Tra queste proprietà la densità e conseguentemente l’espansione termica giocano un ruolo fondamentale.

La misura di tali proprietà tuttavia presenta spesso notevoli difficoltà sperimentali in particolare per quei sistemi che hanno un’alta temperatura di fusione ($T_m > 1400$ K) poiché a tali temperature molti sistemi metallici liquidi reagiscono facilmente non solo con i materiali che costituiscono i crogioli ma anche con i gas presenti nell’atmosfera di lavoro. Per questo motivo l’utilizzo di tecniche di misura senza contatto è una via molto elegante per eliminare il problema dell’interazione tra metalli liquidi e crogioli. In particolare la levitazione elettromagnetica rappresenta uno strumento molto efficace per la determinazione delle proprietà termofisiche di sistemi che siano elettricamente conduttori come i liquidi metallici.

L’uso di tale tecnica è pertanto assai vantaggioso per la misura della densità di sistemi con alta temperatura di fusione e fortemente reattivi come il sistema binario Cu-Ti. Le leghe Cu-Ti sono particolarmente interessanti in relazione alla possibilità di ottenere vetri metallici a due componenti data l’ampia regione di sotto-raffreddamento e la propensione alla transizione vetrosa. In aggiunta è noto che una piccola aggiunta di Ti migliora in modo significativo le proprietà di bagnabilità e le proprietà meccaniche di leghe classiche di brasatura come Ag-Cu o Cu-Sn e di conseguenza le leghe ternarie Ag-Cu-Ti e Cu-Sn-Ti sono spesso utilizzate per i processi di giunzione.

Scopo del presente lavoro è stata la determinazione sperimentale della densità di diverse leghe del sistema Cu-Ti al variare della temperatura. È stata misurata la densità di 9 diverse composizioni che coprono l’intero diagramma di stato. Inoltre è stata misurata la densità del Ti puro.

2. Tecniche Sperimentali

I campioni di lega Cu-Ti con diverse composizioni sono stati preparati a partire dai metalli puri in un forno ad arco in atmosfera inerte (Ar).

Gli esperimenti riportati in questo lavoro sono stati condotti in un apparato per la levitazione elettromagnetica che permette simultaneamente di levitare il campione e portarlo al di sopra della temperatura di fusione. L’avvolgimento per la levitazione

elettromagnetica è posto all'interno di una camera di acciaio inossidabile per alto vuoto, collegata un sistema di pompaggio costituito da una pompa meccanica e una pompa turbomolecolare che permette di raggiungere un vuoto massimo di circa $P=10^{-7}$ mbar. Durante gli esperimenti la camera è riempita con un gas puro protettivo (Ar, He) tale da prevenire sia l'evaporazione del materiale sia l'ossidazione della superficie. All'avvolgimento è applicata una corrente di circa 100 A a una frequenza di circa 250 kHz. Il controllo della temperatura avviene regolando il flusso di gas (Ar, He) sul campione. La temperatura viene misurata attraverso l'impiego di un pirometro .

La misura della densità è basata sul volume del campione. Per tale motivo il campione è retro-illuminato da un laser polarizzato HeNe dotato di un filtro spaziale, l'immagine del campione (ombra) è acquisita da una videocamera CCD e il profilo è analizzato da un software di analisi di immagini che permette di determinare i parametri geometrici del campione ed in particolare $R(\varphi)$, dove R e φ sono il raggio e l'angolo azimutale rispetto al centro della goccia. Al fine di eliminare l'effetto delle oscillazioni il profilo della goccia è calcolato sulla media di 1000 *frames*. Il profilo della goccia è approssimato dai polinomi di Legendre di ordine ≤ 6 ;

$$\langle R(\varphi) \rangle = \sum_{i=0}^6 a_i P_i(\cos(\varphi)) \quad (1)$$

Questa approssimazione permette quindi di calcolare il volume della goccia;

$$V_p = \frac{2}{3} \pi \int_0^{\pi} \langle R(\varphi) \rangle^3 \sin(\varphi) d\varphi \quad (2)$$

Chiaramente l'Equazione (2) fornisce il volume in unità di pixel. Tale valore è collegato al volume reale da una procedura di calibrazione.

In questo modo essendo nota la massa M del campione la densità è calcolata semplicemente come:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (3)$$

3. Risultati

La densità di un metallo liquido può essere considerata come una funzione lineare della temperatura T all'interno di un intervallo di temperatura limitato che comprende il punto di fusione:

$$\rho(T) = \rho_L + \frac{d\rho}{dT}(T - T_L) \quad (4)$$

Nell'Equazione (4) ρ_L è la densità alla temperatura di fusione T_L e $d\rho/dT$ è il coefficiente di temperatura.

Per ciascuna composizione quindi è stata misurata la densità a temperature via via decrescenti fino alla temperatura di fusione. Per il Ti puro e le due composizioni ricche in Ti, Cu₂₀Ti₈₀ e Cu₁₀Ti₉₀ (in at.%) è stato possibile misurare la densità in condizioni di sotto-raffreddamento.

In Figura 1 sono riportati i valori sperimentali ottenuti per i campione con le diverse composizioni e per il Ti puro. Si può osservare come per ogni serie di misure è stato effettuato un "fit" lineare utilizzando l'Equazione (4).

In Tabella 1 sono riportati i valori, ottenuti come risultati del processo di *fit*, della densità alla temperatura di fusione (ρ_L) e del coefficiente di temperatura ($d\rho/dT$) per ogni composizione insieme alla temperatura di fusione (T_L).

Tabella 1: Valori della frazione molare di Ti (x_{Ti}); della densità alla temperatura di fusione; del coefficiente di temperatura $d\rho/dT$; della temperatura di fusione T_L .

x_{Ti} [at%]	ρ_L [g cm ⁻³]	$d\rho/dT$ [10 ⁻⁴ g cm ⁻³ K ⁻¹]	T_L [K]
0.1	7.29	- 3.18	1293
0.2	6.93	- 8.72	1204
0.3	6.33	- 5.83	1190
0.4	6.09	- 12.3	1238
0.5	5.33	- 5.53	1254
0.6	4.99	- 6.26	1253
0.7	4.64	- 1.26	1415
0.8	4.59	-3.01	1641
0.9	4.24	-4.56	1810
1.0	4.13	- 3.34	1941

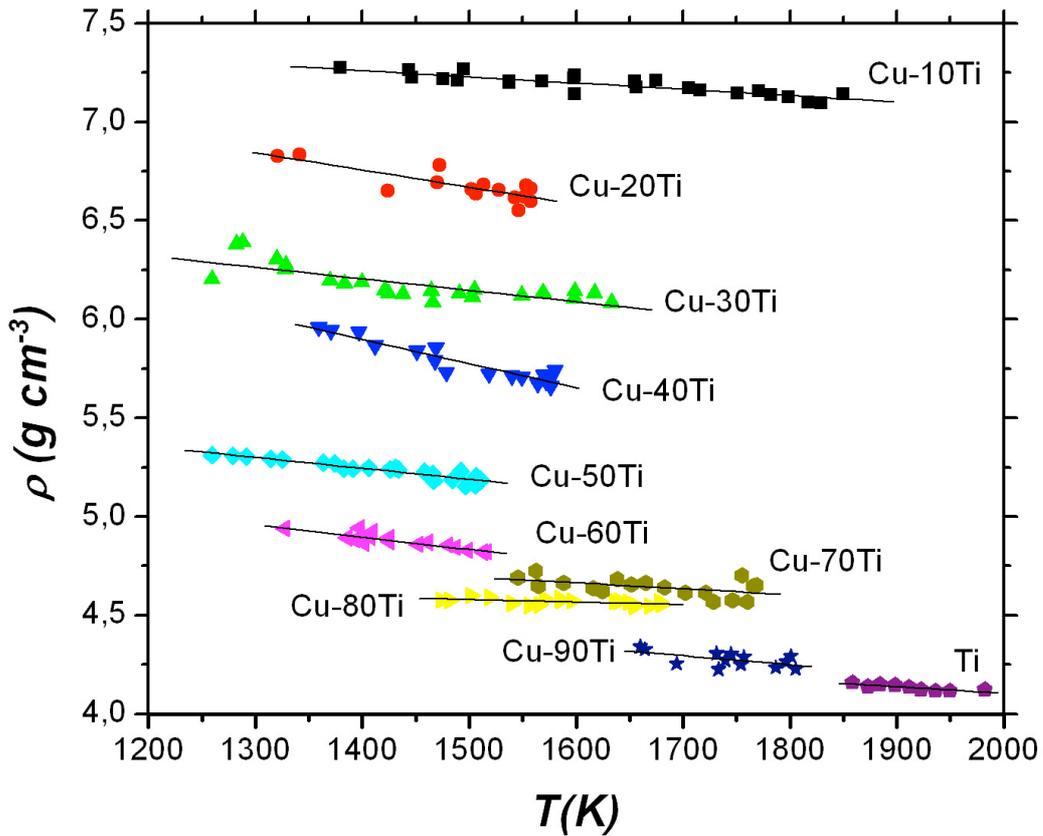


Figura 1: Densità dei campioni del sistema Cu-Ti in funzione della temperatura. Per ogni composizione sono riportati i valori sperimentali (simboli) e il fit lineare (-).

Si può notare, sia dalla Figura 1, sia dai risultati riportati in Tabella 1, come la densità diminuisca la crescere del contenuto di Ti presente nelle leghe.

Tale andamento è evidente in Figura 2 dove è riporta la densità in funzione della frazione molare di Ti per la temperatura $T=1573\text{K}$. I dati sperimentali ottenuti in questo lavoro sono confrontati con l'andamento (linea continua) della densità ottenuto considerando il sistema come una soluzione ideale:

$$\rho(\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}) = \frac{c_{\text{Ti}}M_{\text{Ti}} + c_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}}}{V_{id}} \quad (5)$$

dove V_{id} è il volume ideale definito come

$$V_{id} = c_{\text{Ti}} \frac{M_{\text{Ti}}}{\rho_{\text{Ti}}} + c_{\text{Cu}} \frac{M_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}}} \quad (6)$$

Si può osservare come i dati sperimentali mostrino una deviazione negativa della densità rispetto alla soluzione ideale.

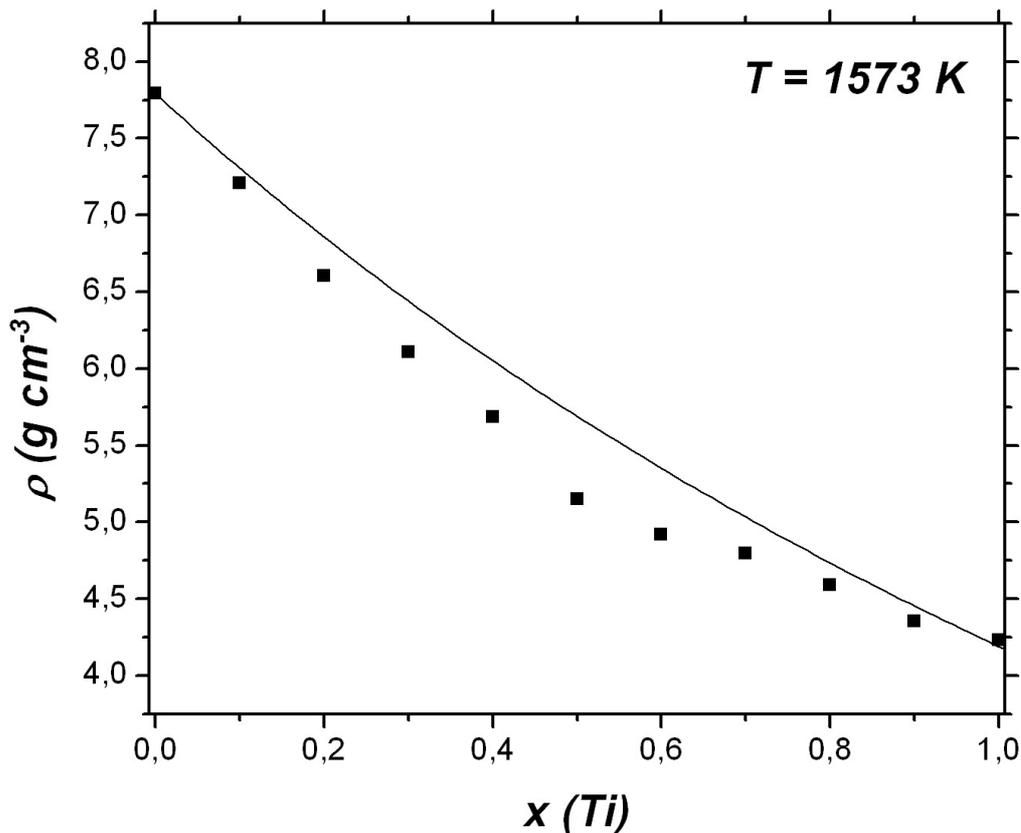


Figura 2: Densità in funzione della concentrazione di Ti a $T=1573\text{ K}$. Insieme ai dati sperimentali (■) è riportato l'andamento per la soluzione ideale (-).

4. Conclusioni

Nel corso del soggiorno presso i laboratori dell'Istituto di Fisica dei Materiali nello spazio della DLR è stata condotta una campagna di misura della densità del sistema binario liquido Cu-Ti utilizzando la tecnica della Levitazione Elettromagnetica. E' stata misurata la densità di 9 leghe con diversa composizione e del Ti puro.

I risultati ottenuti sono in accordo con i dati sperimentali dei due metalli puri. Per tutte le composizioni è stato osservato un andamento lineare della densità con la temperatura. La densità del sistema Cu-Ti liquido diminuisce all'aumentare della concentrazione di Ti. I dati sperimentali hanno inoltre evidenziato una deviazione negativa delle densità dall'andamento ottenuto per una soluzione ideale.

I dati ottenuti permetteranno inoltre di calcolare il volume di eccesso, e la dilatazione termica. Potrà risultare di grande interesse mettere in relazione i dati ottenuti con le proprietà termodinamiche del sistema ed in particolare con l'energia libera di Gibbs.