

ANÁLISIS COMPARATIVO DE PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE DOS ALEACIONES BASE COBRE PARA APLICACIONES A ELEVADAS TEMPERATURAS*

Fernando Ruiz Díaz¹
Juan Pablo Segura²
Augusto Luis Bruno³
Alejandra Cecilia Navarria⁴
Alfredo Carlos Gonzalez⁵

Resumen

En aplicaciones a elevadas temperaturas como por ejemplo en cámaras de combustión y toberas de vehículos aeroespaciales se requiere el uso de aleaciones que permitan una elevada extracción de calor y buenas propiedades mecánicas. En este trabajo se realiza un análisis comparativo de las aleaciones Cu-Cr-Zr y Cu-Ag-Zr. Las mismas fueron sometidas a ensayos de resistividad eléctrica entre 25°C y 700°C y de tracción a 150°C, 450°C y 700°C. Los resultados de los ensayos de resistividad eléctrica fueron convertidos a conductividad térmica mediante la relación de Wiedemann- Franz. A través de este análisis se observa que la aleación con mejor conductividad térmica es la de Cu-Ag-Zr presentando además un cambio de fase que no es observado en la aleación Cu-Cr-Zr. Respecto al ensayo de tracción la aleación Cu-Cr-Zr presenta mayores valores de resistencia a la tracción y tensión de fluencia a las temperaturas estudiadas.

Palabras-clave: Conductividad térmica; Resistividad eléctrica; Tracción.

COMPARATIVE ANALYSIS OF MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF TWO BASE COPPER ALLOYS FOR APPLICATIONS AT HIGH TEMPERATURES

Abstract

In High-heat-flux applications as in the main combustion chamber and liners of rocket engines, the use of certain alloys that have high thermal conductivity with high strength is required. The present work makes a comparison between Cu-Cr-Zr and Cu-Ag-Zr alloys. They have been subjected to electrical resistivity tests between 25°C and 700°C and tensile tests at 150°C, 450°C and 700°C. The electrical resistivity test results have been converted to thermal conductivity by the use of the Wiedemann- Franz equation. The thermal conductivity results show that the Cu-Ag-Zr alloys have better thermal conductivity than the Cu-Cr-Zr alloy. However, the Cu-Ag-Zr alloy has a phase change that is not present in the Cu-Cr-Zr alloy. According to the tensile test, the Cu-Cr-Zr has higher ultimate tensile and yield strength than the Cu-Ag-Zr alloys, at the temperatures that have been studied.

Keywords: Thermal conductivity; Electrical resistivity; Tensile strength.

- ¹ *Estudiante de Ingeniería en materiales, Becario, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*
- ² *Ingeniero en materiales, apoyo técnico en ProInTec I&D, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*
- ³ *Ingeniero en materiales, Ayudante diplomado, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*
- ⁴ *Ingeniera Industrial, Ayudante diplomado, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*
- ⁵ *Doctor en ingeniería, Ingeniero Metalúrgico, Profesor Titular Ordinario, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

1 INTRODUCCIÓN

En la cámara de combustión y tobera de lanzadores espaciales se desarrollan temperaturas que alcanzan aproximadamente los 3000°C, estas elevadas temperaturas son producto de la reacción de combustión que ocurre entre el oxígeno y el combustible utilizado (H₂ líquido, keroseno, entre otros). Resulta necesario que la pared interna de la pieza no supere los 600-700°C, por lo que se requiere un material capaz de extraer una gran cantidad de calor de manera eficiente y rápida, es por esto que la propiedad más relevante que deben cumplir los materiales que conformen la cámara de combustión y tobera es una elevada conductividad térmica, del orden de los 280 a 340 W/mK en el rango de 0 a 700°C.

Por otro lado, los materiales utilizados deben asegurar un mínimo de propiedades mecánicas para la aplicación en cuestión. En este tipo de aplicaciones, un aumento en las propiedades mecánicas implica una disminución en la conductividad térmica del material, por lo que se trabaja constantemente en una situación de compromiso con el objetivo de obtener elevada conductividad y una resistencia mecánica moderada a elevada temperatura.

1.1 Aleaciones Estudiadas

A lo largo de los años se han estudiado y utilizado en los países de primer mundo aleaciones base cobre de elevada conductividad térmica y buena resistencia mecánica. Esta última propiedad es otorgada principalmente por un mecanismo de endurecimiento por precipitación de segundas fases coherentes con la matriz.

En este trabajo se estudian las propiedades mecánicas y físicas de dos aleaciones base cobre de baja aleación:

Cu-Cr-Zr
Cu-Ag-Zr

Ambas aleaciones son endurecibles por precipitación. La aleación Cu-Cr-Zr posee un contenido nominal de 1 % en peso de Cr y 0,1 % en peso de Zr, mientras que la aleación Cu-Ag-Zr tiene un contenido nominal de 3 % en peso de Ag y 0,5 % en peso de Zr.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Obtención de las Aleaciones

La obtención de las aleaciones Cu-Cr-Zr y Cu-Ag-Zr se inicia con el proceso de fusión y colada de las mismas en un horno a gas, llevando adelante una fusión del tipo oxidante. Se obtienen placas de 120 mm x 400 mm x 25 mm las cuales son cortadas en trozos de 120 mm x 80 mm x 25 mm para luego ser forjadas en caliente (900 °C) con un martinete de forja con la finalidad de obtener barras cilíndricas de diámetro 20 mm, las que son mecanizadas para lograr probetas para el ensayo de tracción en caliente. Por otro lado se laminan en caliente las placas a una temperatura de 900 °C a fin de conseguir espesores de 3 mm y confeccionar muestras a ser ensayadas en resistividad eléctrica.

La composición de los materiales obtenida por XRF es la que muestra la tabla 1.

Tabla1. Composición química de las aleaciones estudiadas

Aleación	Composición
Cu-Cr-Zr	1,4 % Cr, 0,15 % Zr, Cu bal.
Cu-Ag-Zr	2,95 % Ag, 0,25 % Zr, Cu bal.

2.2 Conductividad Térmica

Sobre muestras de sección cuadrada de 3 mm de lado y un largo de 40 mm se llevan a cabo ensayos de resistividad eléctrica, los mismos se desarrollan en un equipo diseñado para calentar la muestra en el rango de 25°C a 700°C con diversas velocidades de calentamiento, en este caso se utiliza una tasa de calentamiento de 2°C/seg. El equipo utilizado posee un sistema calefactor que consiste en dos cavidades cilíndricas de base elíptica superpuestas con un foco en común. En los focos no compartidos de cada una de las dos elipses se colocan sendas lámparas de 1000 W que permiten calentar por radiación. Las paredes internas de la cavidad tienen superficie especular.

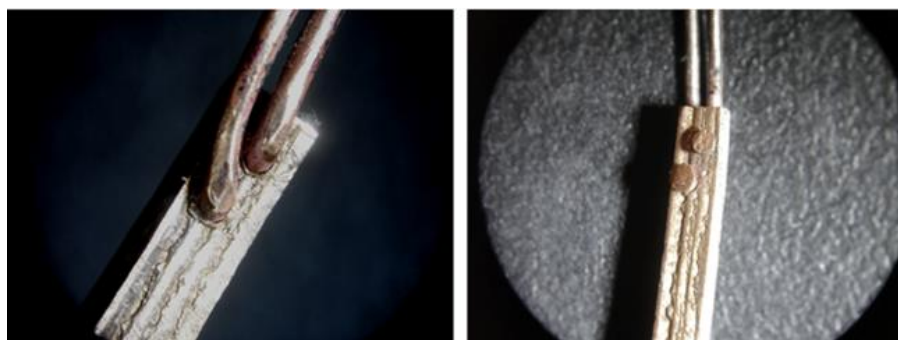
De este modo, toda la radiación emitida por las lámparas ubicadas en los focos no comunes se refleja en las paredes especulares del horno y se concentran en el foco común, lugar donde se coloca la muestra.

La cámara de ensayo consiste en un tubo de cuarzo diseñado para que sea posible el flujo de argón a través de la misma. En el extremo opuesto del tubo existe un sistema de venteo y control de flujo compuesto por una llave esférica seguida de un caudalímetro.

En los ensayos se trabaja bajo atmósfera inerte asegurando una presión interna dentro de la cámara de ensayo superior a la presión atmosférica. Para controlar esta sobrepresión, se cuenta con un vacuómetro.

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 T se mide con una termocupla de Pt-Pt10 % Rh sin soldar a la muestra. La medición consiste en registrar simultáneamente la evolución de T y V sobre la muestra en función del tiempo.

La muestra posee un par de conductores conectados a cada uno de sus extremos, esta conexión se lleva a cabo por mecanizado de orificios y disposición de los conductores por deformación plástica de los mismos (Figura 1).

**Figura 1.** Conexión de conductores a las muestras de Cu-Cr-Zr.

Una vez obtenida la resistividad eléctrica se procede a calcular la conductividad térmica utilizando la relación de Wiedemann-Franz, como se muestra en la ecuación (1).

$$K = \frac{LT}{\rho} \quad (1)$$

Donde k es la conductividad térmica, L es el factor de Lorenz y es igual a $2,4 \times 10^8 \Omega W/K^2$, ρ la resistividad eléctrica y T la temperatura en grados Kelvin. Ambos materiales al momento del ensayo se encontraban en la condición de envejecidos. El tratamiento térmico aplicado a la aleación de Cu-Cr-Zr consistió en calentar a $980^\circ C$ por 4 hs, temple en agua y posterior envejecido a $480^\circ C$ por 1 hs. En lo que respecta a la aleación Cu-Ag-Zr, la misma se solubilizó a $950^\circ C$ durante 4hs, temple en agua y posterior envejecido a $480^\circ C$ por 1 hora y 10 minutos.

2.3 Resistencia Mecánica

Para evaluar la resistencia mecánica del material en caliente se desarrollaron ensayos de tracción en una máquina Instron de 200 kN la cual posee un horno amsler acoplado con capacidad para llegar a los $1100^\circ C$. Las probetas fueron mecanizadas según norma británica (BSW).

Se llevaron a cabo ensayos de tracción a 150 , 450 y $700^\circ C$ tanto para la aleación Cu-Cr-Zr como para la aleación Cu-Ag-Zr.

El estado de los materiales al momento del ensayo es el de envejecidos artificialmente, el tratamiento térmico aplicado es el mismo mencionado en la subsección 2.2.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Conductividad Térmica

En el caso de la conductividad térmica se recolectan los datos correspondientes a esta propiedad en función de la temperatura del horno, dando como resultado las curvas presentadas en las figuras 2 y 3.

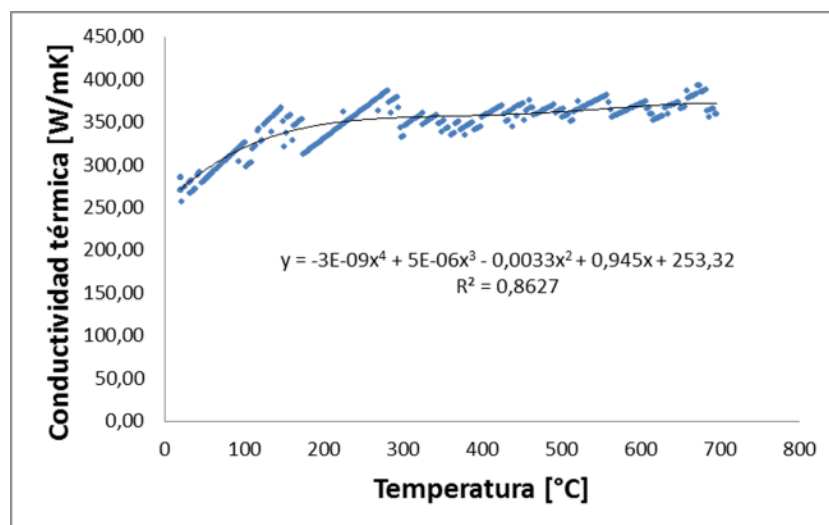


Figura 2. Conductividad térmica (W/mK) VS. Temperatura ($^\circ C$) para la aleación Cu-Cr-Zr.

En el caso de la aleación Cu-Cr-Zr se puede inferir de la figura 2 que a partir de los 300°C, aproximadamente, hasta los 700°C el valor de la conductividad térmica varía entre 360-370 W/mK.

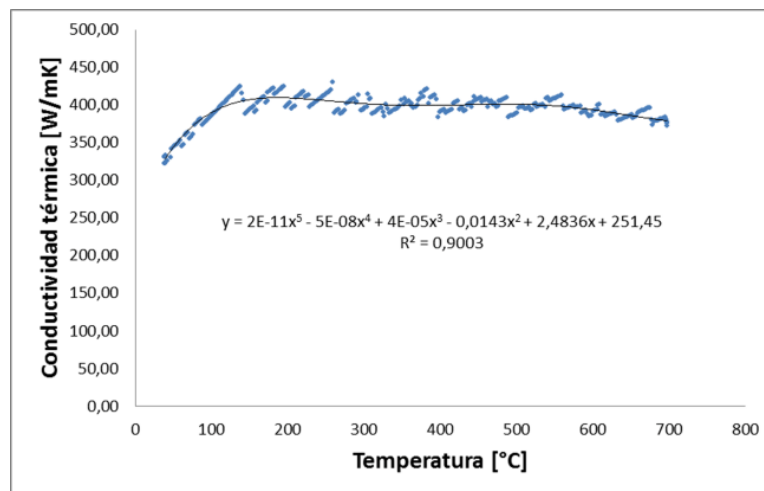


Figura 3. Conductividad térmica (W/mK) VS. Temperatura (°C) para la aleación Cu-Ag-Zr.

Para el caso de la aleación Cu-Ag-Zr, puede observarse en la figura 3 que el material estudiado posee elevados valores de conductividad (por encima de los 350 W/mK) en el rango de temperatura ensayado.

Comparando estos valores con los reportados en la bibliografía [1,2] puede verse que los valores están en el orden de los que indican los trabajos consultados, y en algunos casos superan la conductividad térmica esperada [3-5].

Por otro lado, una vez alcanzada la temperatura de 700 °C, en ambos materiales se mantiene durante cinco minutos la muestra en esa condición (cinco minutos es el tiempo aproximado de encendido de la cámara de combustión en servicio), dando como resultado pequeños cambios en la conductividad del orden de los 15 a 20W/mK, mostrando una estabilidad importante a esta temperatura.

Comparando ambas aleaciones, la aleación de Cu-Ag-Zr presenta una mejor conductividad térmica que la Cu-Cr-Zr. Sin embargo, ambos materiales están por encima de los 280 W/mK que es el valor mínimo necesario de conductividad térmica esperado para los materiales utilizados en cámaras de combustión y toberas de cohetes.

Por otro lado, en lo que respecta a la resistividad eléctrica, para independizarse de los distintos factores geométricos de cada muestra, los valores obtenidos de V se normalizan respecto de algún valor de referencia en cada experiencia (V_{ref}). Esto permite graficar el valor de resistividad eléctrica relativa ($V/V_{ref} = \rho/\rho_{ref} = \rho_{rel}$) en función de T. Si se analizan las curvas de resistividad eléctrica relativa en función de la temperatura puede apreciarse en el caso de la aleación Cu-Ag-Zr para una tasa de calentamiento de 8 °C/seg (figura 4) un cambio marcado en la resistividad eléctrica a aproximadamente 400 °C que no es observado en la aleación Cu-Cr-Zr (figura 5). Para menores velocidades de calentamiento el cambio de resistividad se sigue observando pero a menores temperaturas. Esta variación marcada de la resistividad eléctrica se corresponde con un cambio de fase en la aleación, que si bien no es estudiado en este trabajo, queda pendiente para uno futuro, ya que resulta necesario conocer cuál es la influencia de dicho cambio de fase sobre la respuesta del material en servicio.

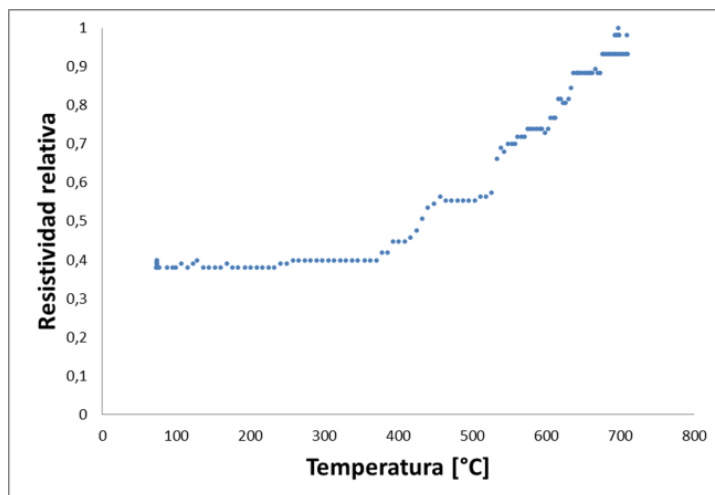


Figura 4. Resistividad eléctrica vs. Temperatura para la aleación Cu-Ag-Zr.

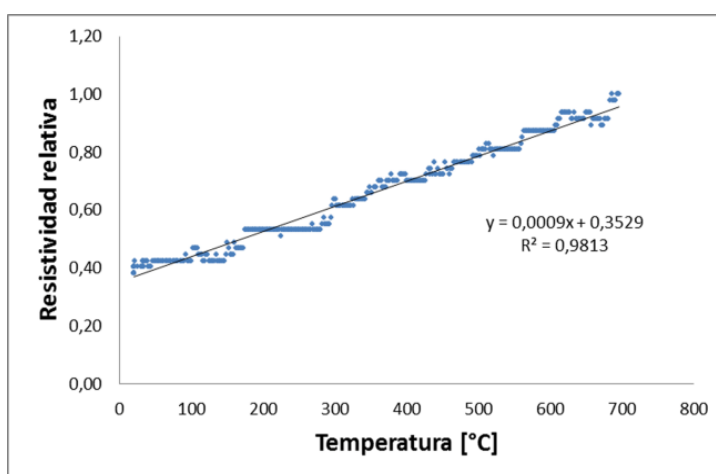


Figura 5. Resistividad eléctrica vs. Temperatura para la aleación Cu-Cr-Zr.

3.2 Resistencia Mecánica

En lo que respecta a los ensayos de tracción en caliente de los materiales estudiados, se obtienen los datos presentados en la tabla 2.

Tabla 2. Datos de tensión de fluencia y resistencia a la tracción para la aleación Cu-Cr-Zr.

Propiedad	150°C	450°C	700°C
Tensión de fluencia [MPa]	312	286,6	161
Resistencia a la tracción [MPa]	391	292	161

Tabla 3. Datos de tensión de fluencia y resistencia a la tracción para la aleación Cu-Ag-Zr.

Propiedad	150°C	450°C	700°C
Tensión de fluencia [MPa]	165	187	61
Resistencia a la tracción [MPa]	287	248	80

Comparando los datos obtenidos y presentados en las tablas 2 y 3, puede apreciarse que la aleación Cu-Cr-Zr posee una resistencia mecánica significativamente mayor en comparación a la Cu-Ag-Zr.

Por otro lado, como es de esperarse, a medida que aumenta la temperatura, las propiedades mecánicas del material disminuyen, como consecuencia de la aglomeración de los precipitados y la pérdida de coherencia de los mismos con la matriz, sumado a los fenómenos de ablandamiento dinámicos que tienen lugar durante la deformación, generando una pérdida importante de resistencia mecánica en la aleación.

Al igual que en la conductividad térmica, comparando los valores experimentales con los presentes en la bibliografía [1] se aprecia que los mismos son similares e incluso mayores a los presentados en la literatura.

4 CONCLUSIÓN

En lo que respecta a la conductividad térmica de ambas aleaciones se puede concluir que ambos materiales poseen una buena conductividad térmica por encima de los valores mínimos esperados (280-340 W/mK) para ser aplicados en cámaras de combustión y toberas de lanzadores espaciales. En el caso de la aleación Cu-Ag-Zr, esta posee una mejor conductividad térmica que la Cu-Cr-Zr en el rango de temperaturas de 25 a 700 °C.

En lo referente a las propiedades mecánicas, la aleación Cu-Cr-Zr se destaca por sobre la Cu-Ag-Zr al poseer mayores valores de tensión de fluencia y resistencia a la tracción.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al ProInTec I&D, LEMIT y la CNEA (laboratorio de transformaciones de fase) por haber facilitado sus instalaciones para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- 1 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.
- 2 D.L. Ellis. "GRCOP-84: A high-temperature copper alloy for high-heat-flux applications". NASA, Febrero 2005.
- 3 J D.L. Ellis y G.M. Michal. "Mechanical and thermal properties of two Cu-Cr-Nb alloys and NARloy-Z". NASA, Octubre 1996.
- 4 John M. Kazaroff y George A. Repa, "Conventionally Cast and Forged Copper Alloy for High-Heat-Flux Thrust Chambers", NASA, febrero 1987.
- 5 S. Chenna Krishna et al. "Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Ag-Zr Alloy", Materials and Metallurgy Group, Vikram Sarabhai Space Centre. 2003.