

TÉCNICAS DE CALENTAMIENTO RÁPIDO: DETERMINACIÓN A PRIORI DE LA CORRIENTE DE RECOCIDO NECESARIA EN “JOULE HEATING”

Javier Alberto Moya, Grupo Interdisciplinario en Materiales, INTECIN UBA-CONICET, IESIING, Universidad Católica de Salta. Argentina, jmoya.fi.uba@gmail.com

Diego Lisandro Rincón, Grupo Interdisciplinario en Materiales, INTECIN UBA-CONICET, IESIING, Universidad Católica de Salta. Argentina, ing.diego.rincon@gmail.com

Carlos Berejnoi, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta / CIUNSa, berejnoi@unsa.edu.ar

Resumen— El procesamiento de aleaciones metálicas mediante recocidos con altas velocidades de calentamiento y/o cortos tiempos de duración nos permiten ajustar las propiedades de los materiales de una forma semejante a la que se puede hacer mediante el empleo de enfriamientos rápidos. Una de las técnicas más extendida es la de calentamiento por corriente eléctrica por efecto Joule (JH). Esta técnica es fácil de implementar, energéticamente eficiente y provee grandes velocidades de calentamiento que pueden ser fácilmente controladas. Las aleaciones metálicas amorfas son materiales metaestables atractivos para ser sometidos a este tipo de recocidos.

El conocimiento de la corriente necesaria a suministrar a la muestra durante el tratamiento, que es equivalente a la temperatura de recocido en los tratamientos tradicionales, es una problemática que se puede resolver en forma indirecta por medición de la temperatura o usando complejas ecuaciones. En este trabajo, en cambio, se realizaron ensayos de JH sobre aleaciones amorfas de composición química $Fe_{83}B_{17}$ (at.%) y otra comercial de Metglas 2605SA1 (de composición regular entre $Fe_{78-80}B_{11-13}Si_{9-11}$) y, obteniéndose una relación entre la corriente necesaria para la cristalización de una muestra con su longitud y su resistencia eléctrica. Esta relación, innovadora a nuestro entender, nos permite predecir la corriente de tratamiento térmico necesaria para lograr los recocidos óptimos para muestras de diferentes dimensiones.

Palabras clave— *Tratamientos térmicos veloces, Recocidos por efecto Joule, Joule heating, Flash annealing.*

1. Introducción

El calentamiento térmico rápido de los materiales es una técnica que nos permite ajustar las propiedades de un material mediante la aplicación de tratamientos térmicos veloces y o de corta duración que, al igual que los tratamientos de enfriamiento rápido o de temple, nos permiten modificar a la microestructura. Si bien no se trata de un proceso nuevo, es un tema cada vez más presente en la literatura científica y tecnológica y que promete traer cambios muy innovadores [1]. Al igual que el templado, el proceso de calentamiento rápido puede producir la precipitación de microestructuras complejas debido a la superposición de procesos y/o cambios estructurales [2], [3] o la retención de fases de baja temperatura en altas temperaturas, al menos durante algún breve período de tiempo (ya que la alta temperatura activará, luego de un tiempo, el natural proceso de evolución estructural). Una parte importante de la literatura de calentamiento rápido está dedicada a los metales amorfos [4],[5],[6],[7],[8],[9].

Los metales amorfos, o vidrios metálicos, son aleaciones metálicas que carecen de una estructura atómica ordenada, formando un sólido continuo monofásico (sin bordes de granos). Generalmente, son obtenidos mediante un específico enfriamiento rápido desde su estado líquido que detiene la cinética de los átomos hacia su proceso natural de cristalización. Dependiendo de la composición química de la aleación y de la técnica utilizada, la velocidad de enfriamiento necesaria para obtener un vidrio metálico puede ser entre unos 100 °C/s hasta 10¹² °C/s. Una de las técnicas más extensamente usada en la industria para la producción de aleaciones amorfas en grandes cantidades, es la de *melt-spinning* que produce un enfriamiento de unos 10⁶ °C/s. La estructura súper templada y el carácter marcadamente metaestable de la misma hacen de estos una materia prima muy interesante para estudios de evolución estructural con la temperatura. En particular, últimamente, se han empleado calentamientos rápidos y ultra rápidos desde el estado amorfo para obtener nanoestructuras con excelente propiedades magnéticas [5], conformar piezas que con calentamientos tradicionales no se podrían realizar [9], o soldar dos aleaciones amorfas [10].

Las técnicas utilizadas comúnmente para producir el calentamiento rápido en cintas de aleaciones amorfas son: 1) calentamiento por descarga de energía almacenada en un capacitor, 2) calentamiento por corrientes de recocido (por efecto Joule), 3) calentamiento por lámpara infrarroja o halógenas de tungsteno, 4) calentamiento en horno convencional previendo una colocación y extracción rápida de las muestras, 5) calentamiento mediante corrientes inducidas (para aleaciones amorfas masivas), y 6) sistemas de calentamiento por haces de láser o de electrones.

La técnica de calentamiento por corrientes de recocido o por efecto Joule, es fácil de implementar, energéticamente muy eficiente (el calor es generado por la misma muestra a tratar), y se consiguen grandes velocidades de calentamiento que pueden ser ajustadas a voluntad simplemente variando la corriente que es inyectada en la muestra. Como desventaja, este tipo de tratamiento térmico suele carecer de cierta repetitividad en los experimentos, ya que los efectos sobre la microestructura de la corriente de recocido inyectada a la muestra, van a depender de las características geométricas y eléctricas de la probeta. Es decir que dos probetas distintas incluso con pequeñas discrepancias en el largo, ancho, espesor o resistencia eléctrica, R , necesitaran distintas corrientes de recocido. El conocimiento de la corriente necesaria a suministrar a la muestra durante el tratamiento, I_{ann} , que es equivalente a la temperatura de recocido en los tratamientos

tradicionales, es una problemática. Históricamente, para caracterizar un recocido por efecto Joule, se tomaron como parámetros claves a la potencia ($W=I_{\text{ann}}^2 \cdot R$) [11], la potencia por unidad de volumen de material [12] W/m, la densidad de corriente [13], entre otros, pero aún no ha sido mencionado un parámetro que pueda usarse a modo de comparación para muestras de distintas dimensiones y/o de distinta composición, como lo es el parámetro de la temperatura en los tratamientos tradicionales. Por otra parte, tomar como parámetro la temperatura en los casos de probeta de pequeña masa -como son las cintas de vidrios metálicos- no resulta fácil ni económico ya que debe ser determinada por alguna técnica de medición sin contacto (la masa de la muestra a ensayar es del orden de la decena de miligramos y cualquier tipo de contacto afectaría la medición) o determinada analíticamente usando, en algunos casos, complejas ecuaciones [14].

En este trabajo, se realizaron ensayos de calentamiento por efecto Joule sobre una aleación amorfa de composición química $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ (at.%) y sobre otra aleación amorfa comercial Metglas 2605SA1 (SA1), obteniéndose una relación entre el tiempo y la corriente necesaria para la cristalización de una muestra con su longitud y su resistencia eléctrica. Esta relación, innovadora a nuestro entender, nos permite con un único ensayo a modo de calibración, predecir la corriente de tratamiento térmico necesaria para lograr los recocidos óptimos para muestras de diferentes dimensiones, así como también comparar experimentos hechos en distintos laboratorios.

2. Materiales y Métodos

Se prepararon probetas en forma de cintas de la aleación amorfa de composición química $\text{Fe}_{83}\text{Si}_{17}$, de distintos largos entre los 15 y 37 milímetros, siendo el espesor y el ancho constantes para todas las probetas en valores de $22 \pm 2 \mu\text{m}$ y 0.8 ± 0.1 mm. Cada muestra fue sometida a un tratamiento térmico de calentamiento continuo con distintas velocidades de variación lineal de la corriente de calentamiento, β , entre $\beta= 0.02$ y 4 A/s. Durante la ejecución de dicho tratamiento se fue registrando, simultáneamente, la variación de la resistencia eléctrica de la probeta con el fin de determinar los cambios en la microestructura a través de los cambios de la resistencia eléctrica. En la Tabla 1 se enumeran las distintas probetas empleadas de la aleación $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$.

De manera similar al experimento anterior, se prepararon probetas en forma de cintas de la aleación amorfa comercial Metglas 2605SA1 (SA1) de longitudes entre 18 a 75 mm y de anchos entre 2 y ~ 6 mm, siendo el espesor constante en unos $28 \pm 2 \mu\text{m}$. En este caso, la velocidad de enfriamiento, β , varió entre 0.005 y 0.9 A/s. En la Tabla 2 se enumeran las distintas probetas empleadas de la aleación SA1.

El equipo utilizado para realizar los tratamientos fue presentado en [15] y un esquema eléctrico puede verse en la Figura 1 [15].

TÉCNICAS DE CALENTAMIENTO RÁPIDO: DETERMINACIÓN A PRIORI DE LA CORRIENTE DE RECOCIDO NECESARIA EN “JOULE HEATING”

Tabla 1. Muestra utilizadas de la aleación Fe₈₃B₁₇.

Muestra	L(cm)	R(Ω)	t _x (s)	I _x (A)	β (A/s)
1	21	2.05	302.0	0.724	0.0024
2	20.5	1.85	136.0	0.801	0.0059
3	31	2.85	98.0	0.769	0.0078
4	21.5	1.79	70.6	0.832	0.0118
5	37	3.29	59.3	0.796	0.0134
6	22	1.95	42.0	0.806	0.0192
7	23	1.89	46.1	0.903	0.0196
8	21.5	1.86	35.0	0.824	0.0235
9	22	1.86	10.8	0.887	0.0821
10	31	2.46	9.4	0.875	0.0931
11	24	2.36	6.0	0.897	0.1503
12	17	1.68	2.8	1.037	0.3704
13	18.5	1.64	1.8	1.235	0.6808
14	23	2.23	1.3	1.330	1.0556
15	17	1.74	1.2	1.384	1.1729
16	15	1.43	0.8	1.630	2.0375
17	16	1.68	0.7	1.660	2.3380
18	16	1.6	0.4	2.250	5.0448

Fuente: Elaboración propia

Tabla 1. Muestra utilizadas de la aleación SA1.

Muestra	R(Ω)	Ancho(mm)	t _x (s)	β(A/s)	L(mm)	I _x (A)
1	0.650	2.1	309.0	0.0053	18	1.64
2	0.789	2.0	309.7	0.0053	22	1.65
3	0.590	2.5	193.7	0.0106	21	2.06
4	0.490	3.4	248.6	0.0107	22	2.65
5	0.495	3.5	213.0	0.0123	22	2.63
6	0.809	3.5	190.0	0.0125	33	2.38
7	0.458	3.5	142.0	0.0181	20	2.57
8	0.670	2.6	97.5	0.0213	23	2.08
9	1.410	3.9	99.0	0.0319	75	3.16
10	0.680	2.6	63.3	0.0325	22	2.06
11	1.320	3.9	59.0	0.0476	62	2.81
12	0.680	2.6	37.8	0.0542	22	2.05
13	0.870	5.8	63.0	0.0714	64	4.50
14	0.699	2.6	19.2	0.1100	22	2.11
15	0.729	2.6	10.3	0.2095	21	2.16
16	0.495	3.5	6.6	0.5347	23	3.55
17	0.540	3.5	3.6	0.9167	20	3.30

Fuente: Elaboración propia

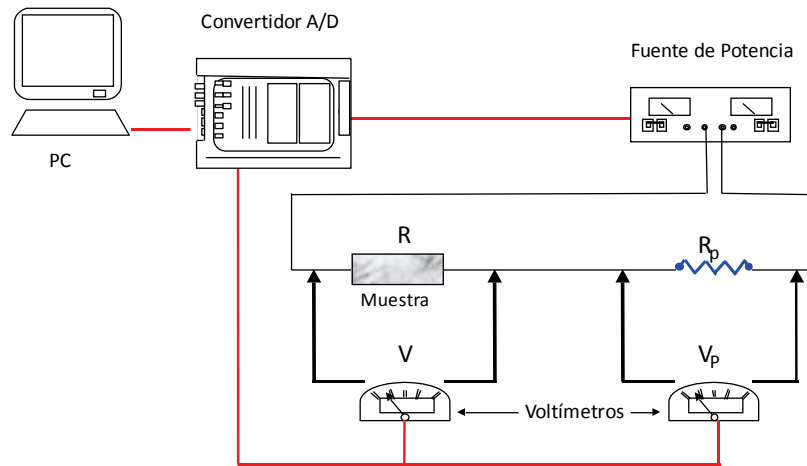


Figura 1. Esquema del equipo para realizar tratamientos térmicos por efecto Joule.
Fuente: [15]

3. Resultados y Discusión

En la Figura 2 se muestra un ejemplo del monitoreo de la resistencia eléctrica -sobre una probeta de $L=21$ cm de largo y $a=0.8$ mm de ancho y resistencia eléctrica inicial, $R_i=2.05 \Omega$ - en función del tiempo durante la ejecución del tratamiento térmico con una tasa de incremento de la corriente de $\beta=0.0024$ A/s. Se puede apreciar que, durante la primera etapa a la que llamamos etapa amorfa, la resistencia eléctrica incrementa a una tasa aproximadamente constante -producto del calentamiento que sufre la probeta- hasta los $t \sim 300$ s (o $I_{ann} \sim 0.7$ A). A partir de ese punto, la resistencia decrece abruptamente, debido al inicio de la cristalización de la fase α -Fe hasta los $t=415$ s en donde, una vez terminada la transformación del α -Fe, la resistencia vuelve a subir y tiene lugar la nucleación y crecimiento de los boruros. La corriente de recocido que produce la cristalización la llamamos I_x , y el tiempo en el que ocurre la cristalización lo llamamos t_x . También está indicado en esta figura el instante en que termina la transformación, nominado con t_f . En las Tablas 1 y 2 se muestran estos dos valores obtenidos de las aleaciones ensayadas.

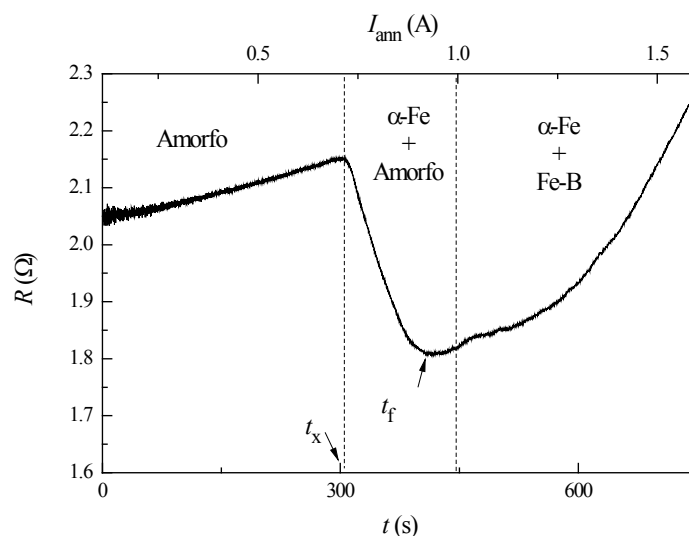


Figura 2. Ejemplo de resultado obtenido mediante estudio de la evolución estructural realizado por la técnica de *Joule Heating*.
Fuente propia.

Sabiendo que la densidad de corriente eléctrica, J , dentro de un conductor es directamente proporcional al campo eléctrico, E , de la forma

$$J = \frac{I}{S} = \sigma \cdot E \quad (1)$$

En donde σ es la conductividad eléctrica,

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (2)$$

Combinando (1) y (2) tenemos que:

$$I = \frac{L}{R} \cdot E \quad (3)$$

Si llamamos I_x a la corriente necesaria para alcanzar el inicio de la cristalización, entonces podemos decir que E_x al campo eléctrico necesario para que la muestra alcance el inicio es de dicha transformación estructural:

$$I_x = \frac{L}{R} \cdot E_x \quad (4)$$

La Ec. (4) nos da una relación directamente proporcional entre la corriente necesaria para producir el inicio cristalización y la longitud de la muestra, e inversamente proporcional a su resistencia eléctrica. El factor de proporción, E_x , puede ser tomado como un equivalente a lo que es la temperatura de recocido que inicia la cristalización, T_x , en los ensayos tradicionales y fácilmente calculado con un ensayo en condiciones cercanas al equilibrio (es decir, con calentamientos lentos y no veloces). Este campo eléctrico necesario para que la aleación inicie su cristalización es un valor independiente de la dimensión o de la resistencia eléctrica de la probeta (al igual que T_x). A partir de nuestros resultados experimentales hemos obtenido, para bajas velocidades de calentamiento, los valores de $E_x = 71.32$ y 58.81 mV/m para las aleaciones $\text{Fe}_{83}\text{Si}_{17}$ y SA1, respectivamente.

Interpretado estos resultados de otra manera, tenemos que el valor de corriente de recocido $I_x = L/R \cdot 71.32$ mV/m genera, por efecto Joule, una temperatura sobre la probeta de $\text{Fe}_{83}\text{Si}_{17}$ en experimentación de 459 °C que produce el inicio de la cristalización en la aleación [16], y en valor de corriente $I_x = L/R \cdot 58.81$ mV/m a los 510 °C de la aleación SA1 [17]. Es decir que, con la Ec. (3), podemos conocer *a priori* la corriente necesaria para que una probeta cualquiera alcance el inicio de la cristalización en condiciones de equilibrio o cercanas, conociendo su longitud y su resistencia eléctrica inicial.

Cuando nos alejamos del equilibrio, es decir, cuando el calentamiento se produce a velocidades rápidas, las temperaturas de las transformaciones también cambian, y ello afectará al E_x (como se ve afectada la T_x). Un ejemplo de un diagrama de transformación con calentamiento continuo de las probetas de las Tablas 1 y 2 con distintas velocidades de calentamiento se puede observar en la Figura 3. En el eje de las ordenadas, el parámetro temperatura de los gráficos tradicionales ha sido reemplazado por el de campo eléctrico, E . Los puntos experimentales, marcado con los círculos llenos, corresponden a los valores E_x de cada probeta de la aleación $\text{Fe}_{83}\text{Si}_{17}$, mientras que los círculos vacíos corresponden al final de dicha transformación (cuando fue

posible obtener el dato). Sobre la misma figura, se han indicado algunas velocidades de calentamiento, β^* , expresadas en E/s ($V/(m \cdot s)$). Para velocidades de calentamiento lentas (mayor t_x) los valores de E_x coinciden con los de E_x en equilibrio, (los 71.32 y 58.81 mV/m para las aleaciones $Fe_{83}Si_{17}$ y SA1, respectivamente) y estaríamos hablando de transformaciones en equilibrio. Para las transformaciones fuera del equilibrio (altas β) el E_x incrementa notablemente. Por ejemplo, se puede apreciar que para $\beta^* = \sim 0.1 V/(m \cdot s)$, el inicio y el final de la transformación tienen lugar prácticamente en el mismo instante (aleación $Fe_{83}Si_{17}$): el rápido calentamiento más el exceso de calor producido la transformación exotérmica correspondiente a la cristalización, produce una transformación prácticamente instantánea en nuestra escala de tiempos. También se observa que para cristalizar la aleación en apenas unos $t_x \sim 0.4s$ ($\beta^* = \sim 0.5 V/(m \cdot s)$), se necesita casi el triple de E (es decir, el triple de corriente de recocido, I_{ann} , si las probetas fueran idénticas) que en el caso de una transformación cercana al equilibrio. Comportamientos similares ya fueron observados en otras aleaciones amorfas [18], [19]. El conocimiento de estos valores es muy importante si se quieren realizar tratamientos térmicos de corta duración (i.e., $\sim 1s$), en donde no es posible o no es conveniente ir monitoreando *instantáneamente* parámetros como resistencia eléctrica o temperatura para detener el tratamiento cuando uno de los valores monitoreado lo indique.

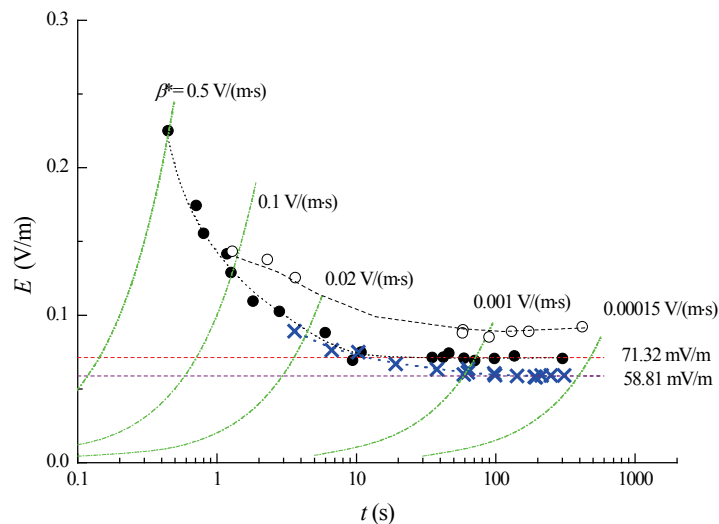


Figura 3. Curvas de transformación por calentamiento continuo obtenidas con la técnica de JH y el modelo del presente trabajo.
Fuente propia.

En la Figura 3, también hemos indicado con el símbolo "x", el inicio de la cristalización para la muestra SA1 a modo de comparación. En los dos casos, se observa el mismo comportamiento; sin embargo, al poseer la aleación SA1 un E_x menor que la $Fe_{83}Si_{17}$, la curva queda por debajo de la aleación $Fe_{83}Si_{17}$. Esto no significa que la T_x de la aleación SA1 sea inferior a la de la $Fe_{83}Si_{17}$ (ya que, como se dijo antes, la T_x de la SA1 es mayor). Esto nos indica que, si bien E_x es un parámetro interesante para normalizar medidas y poder comparar varios experimentos con distintas formas de probetas de la misma aleación, no puede ser tomado como un parámetro proporcional de la temperatura.

4. Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo hemos presentado los primeros resultados obtenidos con calentamiento rápido y hemos discutido algunos aspectos para parametrizar los ensayos realizados con efecto Joule. Los primeros datos son alentadores y podemos concluir que:

1. A partir de un único ensayo, luego es posible conocer a priori el valor de la corriente que producirá su cristalización conociendo el largo y la resistencia eléctrica inicial de cada nueva probeta, dos medidas fácilmente obtenidas a partir de un calibre y el voltímetro usado en el mismo ensayo de JH.
2. Es posible comparar el efecto de la corriente de tratamiento térmico en muestras de la misma aleación que puedan tener distintas dimensiones y distinta resistencia eléctrica.
3. El método empleado permite operar en función de un campo eléctrico necesario característico (E_x , por ejemplo) para cada aleación, y dejar de operar en función de una temperatura característica de cada aleación, para muestras tratadas por la técnica de calentamiento por JH.
4. El método puede ser empleado en tratamientos con corriente de calentamiento veloces, de algunos segundos o menos de duración, en donde la medición de la directa de la temperatura o de cualquier otro parámetro para monitorear el tratamiento no sería efectiva por la velocidad con que se realiza el tratamiento.
5. Con el método propuesto, se potencia la técnica de JH para el estudio de transformaciones rápidas en aleaciones metálicas.

5. Referencias

- [1] *A new way to make lighter, stronger steel – in a flash* - Materials Today n.d. <https://www.materialstoday.com/metals-alloys/news/a-new-way-to-make-lighter-stronger-steel-in-a-flas/> (accessed June 8, 2018).
- [2] GRIDNEV VN, IVASISHIN OM, MARKOVSKII PE. (1985) Influence of heating rate on the temperature of the β -transformation of titanium alloys. *Met Sci Heat Treat*;27:43–8. doi:10.1007/BF00741888.
- [3] ZHAO W, ZHANG W, GUO J, WANG B, GUO J, LU K. (2006) Microstructure Evolution and Tensile Properties of Pure Ti Subjected to Rapidly Heating and Quenching. *J Mater Sci Technol*: Vol.22 No.2,p190.
- [4] SUZUKI K, PARSONS R, ZANG B, ONODERA K, KISHIMOTO H, SHOJI T, et al. (2018) Nano-crystallization of amorphous alloys by ultra-rapid annealing: An effective approach to magnetic softening. *J Alloys Compd*; 735:613–8. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.110.
- [5] PARSONS R, ZANG B, ONODERA K, KISHIMOTO H, KATO A, SUZUKI K. (2017) Soft magnetic properties of rapidly-annealed nanocrystalline Fe-Nb-B-(Cu) alloys. *J Alloys Compd*;723:408–17. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.208.
- [6] OKULOV IV, SOLDATOV IV, SARMANOVA MF, KABAN I, GEMMING T, EDSTRÖM K, ET AL. (2015) Flash Joule heating for ductilization of metallic glasses. *Nat Commun*;6. doi:10.1038/ncomms8932.
- [7] YAMAMOTO T, YOKOYAMA Y, ICHITSUBO T, KIMURA H, MATSUBARA E, INOUE A. (2010) Precipitation of the ZrCu B2 phase in Zr50Cu50– xAl x (x = 0, 4, 6) metallic glasses by rapidly heating and cooling. *J Mater Res*;25:793–800. doi:10.1557/JMR.2010.0105.

- [8] LEE KS, CHANG YW. (2005) Extrusion formability and deformation behavior of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass in an undercooled liquid state after rapid heating. *Mater Sci Eng A*;399:238–43. doi:10.1016/j.msea.2005.03.103.
- [9] TAUB AI. (1985.) Dynamic annealing method for optimizing the magnetic properties of amorphous metals. US4512824A, (Patent).
- [10] HOFMANN DC, ROBERTS SN, KOZACHKOV H, DEMETRIOU MD, SCHRAMM JP, JOHNSON WL. (2015) Thermoplastic joining and assembly of bulk metallic glass composites through capacitive discharge. US9187812B2,(Patent).
- [11] PILCH J, HELLER L, SITTNER P. (2009) *Final thermomechanical treatment of thin NiTi filaments for textile applications by electric current*, EDP Sciences;. doi:10.1051/esomat/200905024.
- [12] DE OLIVEIRA MF, BOTTA F. WJ, KIMINAMI CS, INOUE A, YAVARI AR. (2002). Electromechanical engraving and writing on bulk metallic glasses. *Appl Phys Lett*;81:1606–8. doi:10.1063/1.1502008.
- [13] NOSENKO A, MIKA T, RUDENKO O, YARMOSHCHUK Y, NOSENKO V. (2015) Soft magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{73}B_{7}Si_{16}Nb_{3}Cu_{1}$ alloy after rapid heating under tensile stress. *Nanoscale Res Lett*;10. doi:10.1186/s11671-015-0837-z.
- [14] ALLIA P, BARICCO M, KNOBEL M, TIBERTO P, VINAI F.(1994) An exact model of d.c. joule heating in amorphous metallic ribbons. *Mater Sci Eng A*;179–180:361–5. doi:10.1016/0921-5093(94)90227-5.
- [15] MOYA JA. Tratamientos térmicos por efecto Joule sobre cintas metálicas amorfas (2014). *Congr. Argent. Ing. CADI*.
- [16] WANG A, ZHAO C, HE A, MEN H, CHANG C, WANG X. (2016) Composition design of high B s Fe-based amorphous alloys with good amorphous-forming ability. *J Alloys Compd*;656:729–34. doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.216.
- [17] HITACHI METALS, TECHNICAL BULLETIN. Available at https://www.rotima.ch/fileadmin/downloads/Amorphe_Materialien/2605-SA1_tech_bulletin.pdf n.d.
- [18] KÜCHEMANN S, SAMWER K.(2016) Ultrafast heating of metallic glasses reveals disordering of the amorphous structure. *Acta Mater*;104:119–24. doi:10.1016/j.actamat.2015.11.039.
- [19] GREER AL. (2014) *Metallic Glasses*. Phys. Metall., Elsevier; 2014, p.371. doi:10.1016/B978-0-444-53770-6.00004-6.