



MODELADO DEL CALOR LATENTE DURANTE LA SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES BINARIAS BASE ALUMINIO, ZINC Y NÍQUEL

^{1/2} Ares, A. E. / ²Gueijman S. F. / ²Schvezov C. E.

¹ Becaria de Perfeccionamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

² Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. (3300) Posadas-Misiones.

LATENT HEAT EVOLUTION DURING SOLIDIFICATION OF ALUMINUM, ZINC AND NICKEL BINARY BASED ALLOYS

ABSTRACT

A thermodynamic model for the calculation of the latent heat during solidification modeling with emphasis on its evolution in the mushy zone has been recently presented. The calculations were applied to Lead-Tin alloys and the results were in agreement with experimental data. These calculations are now extended to binary aluminum alloys such as Al-Cu, Al-Zn and Ni-Zr alloys in a range of concentrations. The results show similar behavior of the latent heat as observed in Lead-Tin alloys, that is, with a larger amount of latent heat being released at the beginning of the alloy solidification. In the present report these results are presented and discussed.

KEYWORDS: solidification, binary alloys Al, Zn and Ni, thermodynamic model, enthalpy, latent heat.

RESUMEN

Utilizando un modelo termodinámico propio que fuera aplicado a aleaciones Plomo Estaño, el cual demostró buena concordancia con datos reportados en la literatura y que contempla aspectos termodinámicos tales como la trayectoria de solidificación, la fracción sólida *versus* la temperatura y la evolución de la entalpía y el calor latente en la zona pastosa, se calcula ahora la evolución del calor latente de aleaciones binarias base Aluminio, base Zinc y base Níquel en un rango de concentraciones. Los resultados que se presentan y discuten en este trabajo muestran una gran cantidad de calor latente alcanzado al comienzo de la solidificación de la aleación, y los valores están en buena concordancia con los datos reportados en la literatura.

PALABRAS CLAVES: solidificación, aleaciones binarias Al, Zn y Ni, modelo termodinámico, entalpía, calor latente.

INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo se presentó un método general para el cálculo del calor latente durante la solidificación de aleaciones binarias [1]. El método fue aplicado a aleaciones Plomo-Estaño en un amplio rango de concentraciones, desde 0% a 0.74% at Sn y los resultados se analizaron y compararon con valores del calor latente determinados experimentalmente y con los reportados en la literatura. El calor latente se calculó a partir de las entalpías de los constituyentes puros utilizando un método adecuado para el modelado de la solidificación, particularmente para cálculos detallados y descripciones de la zona pastosa.

El método fue exitosamente extendido a otras aleaciones tales como Al-Cu, Zn-Al y Ni-Zr; los resultados de los cálculos se presentan en este trabajo.

REVISIÓN DEL MÉTODO

El calor latente se define como la diferencia entre las entalpías del líquido y el sólido, los cuales solidifican a una temperatura específica y para una concentración de aleación.

Si la temperatura en el elemento i disminuye una cantidad diferencial dT o $T_{i,j+1} - T_{i,j}$ la nueva fracción de sólido, $f_{i,j+1}^S$ debido a la solidificación será $f_{i,j+1}^S$. Esta nueva fracción de sólido se expresa por la regla de la palanca. El cambio de entalpía en el elemento estará expresado por

$$\Delta H_{j+1} dm = H_{j+1}^L dm_{j+1}^L + H_{j+1}^S dm_{j+1}^S - H_j^L dm_j^L - H_j^S dm_j^S \quad (1)$$

que para pequeños cambios en la fracción que solidifica se puede escribir como

$$dH_{j+1} = [H_{j+1}^L - H_{j+1}^S] df_{j+1}^S \quad (2)$$

y el calor latente total para la solidificación de todo el elemento es

$$L(x_a) = \int_0^1 [H_L - H_S] df_s = \int_{T_L}^{T_S} [H_L - H_S] \frac{df_s}{dT} dT \quad (3)$$

Las entalpías de las aleaciones líquida y sólida se calculan para la aleación binaria del elemento A y B mediante las siguientes expresiones

$$H^L = H_A^L(T)(1 - x_B^L) + H_B^L(T)x_B^L + \Delta H_M^L(x_B^L) \quad (4)$$

y

$$H^S = H_A^S(T)(1 - X_B^S) + H_B^S(T)X_B^S + \Delta H_M^S(X_B^S) \quad (5)$$

para las entalpías del líquido y el sólido, respectivamente. En las ecuaciones de arriba $\Delta H_M^L(x_B^L)$ y $\Delta H_M^S(x_B^S)$ son las entalpías de mezcla para las concentraciones x_B^L y x_B^S respectivamente. Las entalpías de la zona pastosa, esto es las entalpías de interés durante la solidificación, se expresan de la siguiente forma

$$\Delta H_M = f_S H_S + (1 - f_S) * H_L \quad (6)$$

Para aleaciones Pb-Sn están disponibles los datos necesarios para el cálculo, las entalpías de los constituyentes también como las entalpías de mezcla para las aleaciones líquida y sólida. En este caso, se observó que la entalpía de mezcla tiene un efecto sobre la entalpía de la aleación, mientras que tiene poco efecto o ninguno sobre el calor latente [1, 2].

El método permite el cálculo del calor latente alcanzado durante la solidificación de un elemento según la temperatura decae desde la temperatura de *liquidus* a la de *solidus*. Si se asume solidificación de equilibrio y se aplica la regla de la palanca, que puede ser modificada levemente contabilizando temperaturas no uniformes en el elemento, el calor latente alcanzado es no lineal con la temperatura. Mostrando una gran cantidad de calor alcanzado en los primeros instantes de la solidificación. El efecto se atribuye a la forma de las líneas *liquidus* y *solidus* en el diagrama de fase. El calor latente total alcanzado con la ecuación (3) está en muy buena concordancia con los datos reportados de calores latentes a diferentes concentraciones de aleación obtenidos experimentalmente.

En el presente trabajo los cálculos se aplican a otras aleaciones de interés tecnológico como Al-Cu, Zn-Al y Ni-Zr. Los resultados se presentan a continuación.

RESULTADOS

Las aleaciones seleccionadas son Aluminio-Cobre, Zinc-Aluminio y Níquel-Circonio.

Los datos presentados cubren la región rica en Aluminio, Zinc y Níquel, respectivamente, para concentraciones de elemento aleante desde 0%wt a la composición eutéctica dentro de la región pastosa. El formato de los datos presentados son las respectivas entalpías como una función de mantener la temperatura o la concentración constante, esto es isotermas o líneas de isoconcentración, respectivamente. En estas aleaciones la entalpía de mezcla no está incluida. Los valores de las entalpías y diagramas de fase para los constituyentes se tomaron de la literatura [3-7].

Aleaciones Aluminio-Cobre

Los cálculos se realizaron utilizando datos publicados de las entalpías [3, 4] y de las líneas *solidus* y *liquidus* del diagrama de fase [5].

En las Figuras 1 y 2 se representan las entalpías de las aleaciones sólida y líquida, respectivamente. En la parte (a) como una función de la concentración y en la parte (b) como una función de la temperatura. Focalizando sobre la parte (a) se observa que la concentración posee un pequeño efecto sobre las entalpías; por consiguiente, las entalpías son fuertemente dependientes de la temperatura, como se esperaba.

En la Figura 3 se presentan las diferencias entre las entalpías del líquido y el sólido. En la parte (a) y para concentraciones por encima de 0.1% atómico la diferencia es prácticamente constante. En la parte (b) la entalpía disminuye con la temperatura. Los datos de la Figura 3 se pueden utilizar para evaluar el calor latente alcanzado durante la solidificación de Aluminio-Cobre para concentraciones entre 0 y 0.34% atómico. La entalpía de la aleación Al-2%wtCu se muestra en la Figura 4 en la región de temperaturas alrededor del rango de solidificación. La línea superior corresponde a la entalpía de la aleación líquida y la línea inferior a la aleación sólida. El

gap corresponde a la región pastosa. Como la temperatura de la aleación disminuye de la temperatura *liquidus* a la temperatura *solidus*, la entalpía de la mezcla del sólido y líquido disminuye siguiendo la línea en el gap. Se observa que el cambio en entalpía es mucho mayor al comienzo de la solidificación que al final. Este comportamiento tiene un efecto sobre el calor alcanzado durante la solidificación de un elemento como se muestra en la Figura 6(a). Puede verse que, como se sugirió previamente, existe mayor calor alcanzado al comienzo que al final de la solidificación. Este efecto es debido a la evolución de la fracción de sólido con la temperatura dada por el diagrama de fase, como puede verse en la Figura 6(b). En la figura, la evolución de la fracción sólida con la temperatura es altamente no lineal mostrando un 80% de fracción sólida en el primer tercio del rango de solidificación. Para referencia, en la misma figura también se dibujan las concentraciones de las aleaciones sólida y líquida. El área debajo de la línea en la Figura 6(a) o la integral de este calor alcanzado como una función de la temperatura, dada por la ecuación (3) corresponde al calor latente de la aleación a esa concentración. El valor obtenido después de la integración es 388.80 J/g que está en buena concordancia con el valor reportado para la misma concentración, Al-2%wtCu de 392 J/g [6].

El mismo procedimiento se siguió para otra concentración de aleación Al-4%wtCu. En este caso la entalpía en la región pastosa se grafica en la Figura 5 donde se observa que la entalpía cambia en forma similar a la aleación Al-2%wtCu.

La evolución del calor durante la solidificación es también similar y se muestra en la Figura 7. La integral de esta curva da un valor para el calor latente de 395.33 J/g que también está en muy buena concordancia con el valor reportado de 397 J/g [7]. Para la aleación con 20%wtCu y durante la solidificación, el líquido alcanza la concentración eutéctica, lo cual está reflejado en el gap del diagrama de la Figura 8. Para esta concentración el calor latente alcanzado con la temperatura también sigue el mismo comportamiento descrito antes.

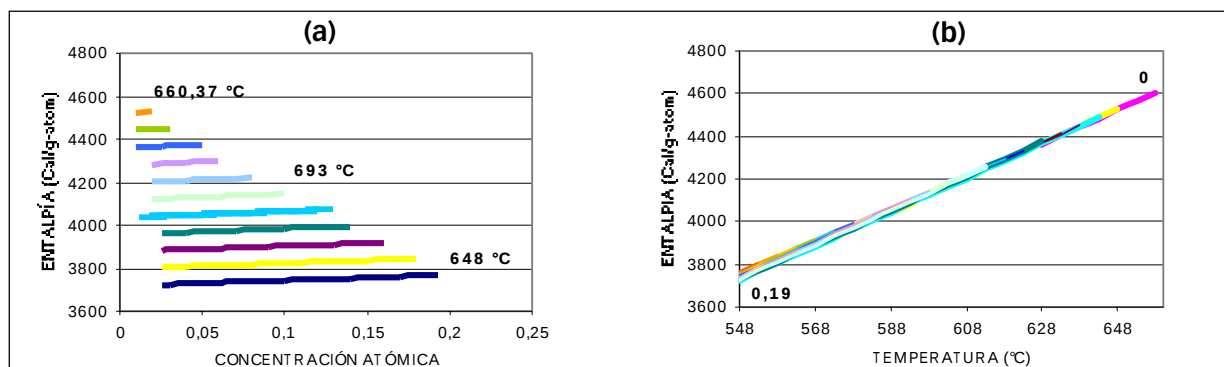


FIGURA 1: Entalpía de la aleación líquida en el rango de solidificación. (a) Versus concentración atómica. (b) Versus temperatura. AlCu

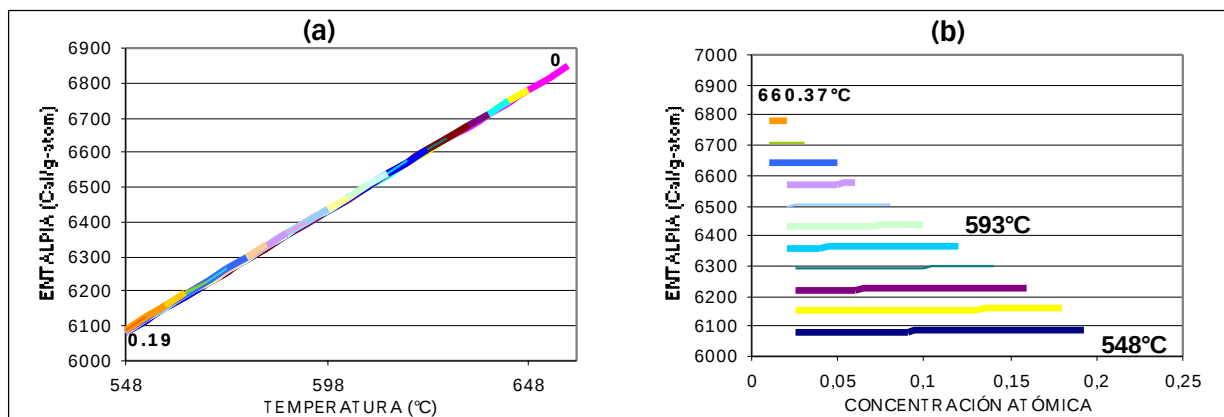


FIGURA 2: Entalpía de la aleación sólida en el rango de concentración. (a) Versus concentración atómica. (b) Versus temperatura. AlCu

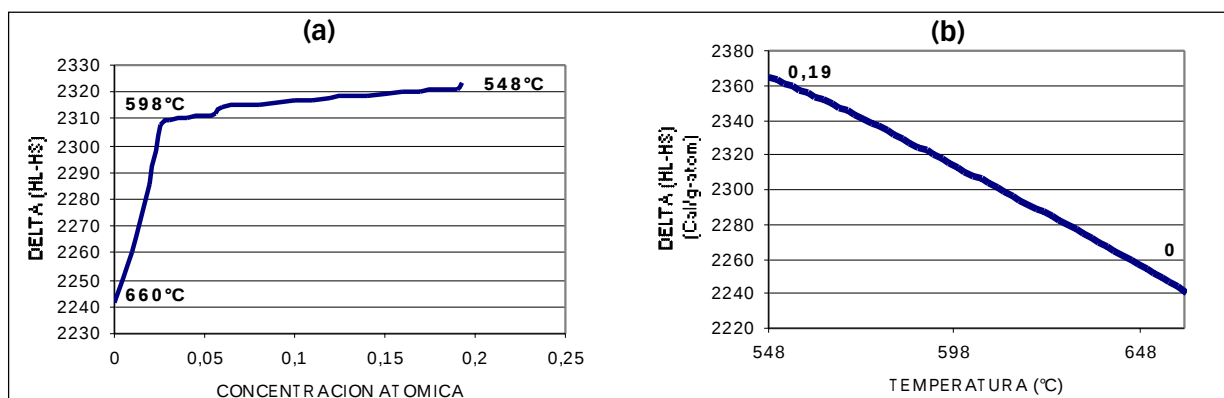


FIGURA 3: Diferencia de entalpía entre el líquido y el sólido. (a) Versus concentración atómica. (b) Versus temperatura. AlCu

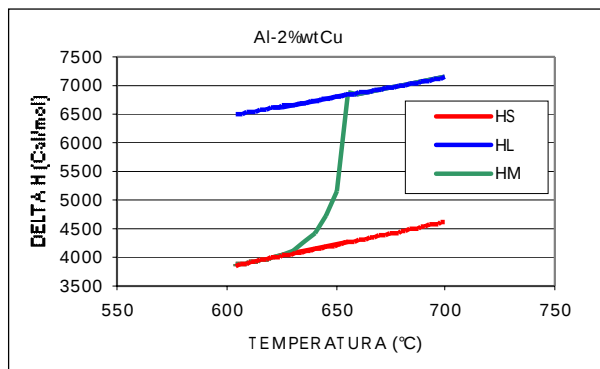


Figura 4: Entalpía de la aleación Al-2%wtCu en la región de temperaturas alrededor del rango de solidificación

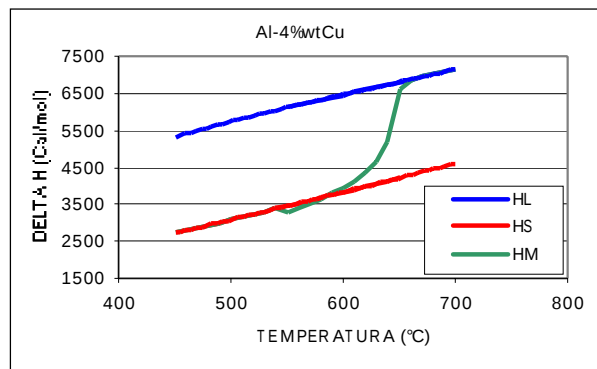


Figura 5: Entalpía de la aleación Al-4%wtCu en la región de temperaturas alrededor del rango de solidificación

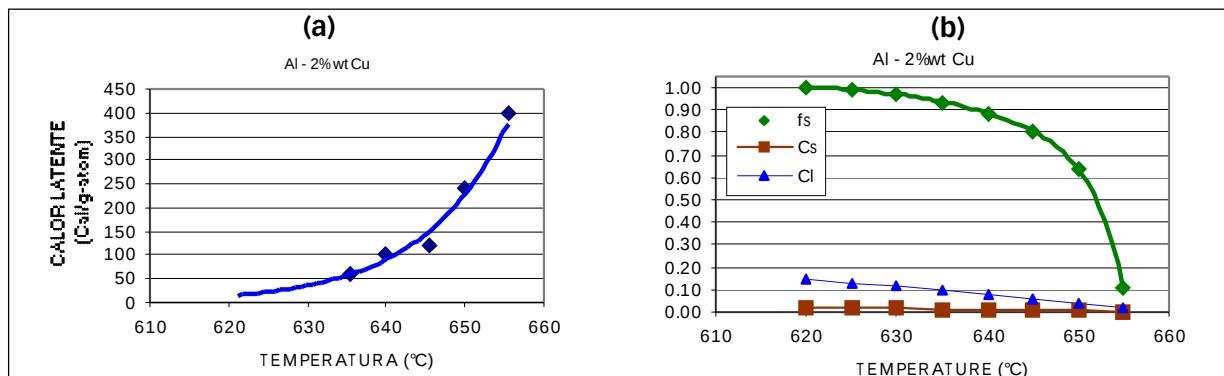


FIGURA 6: (a) Calor latente alcanzado versus temperatura. (b) Fracción sólida y concentración de la aleación sólida y líquida. Al-2%wtCu

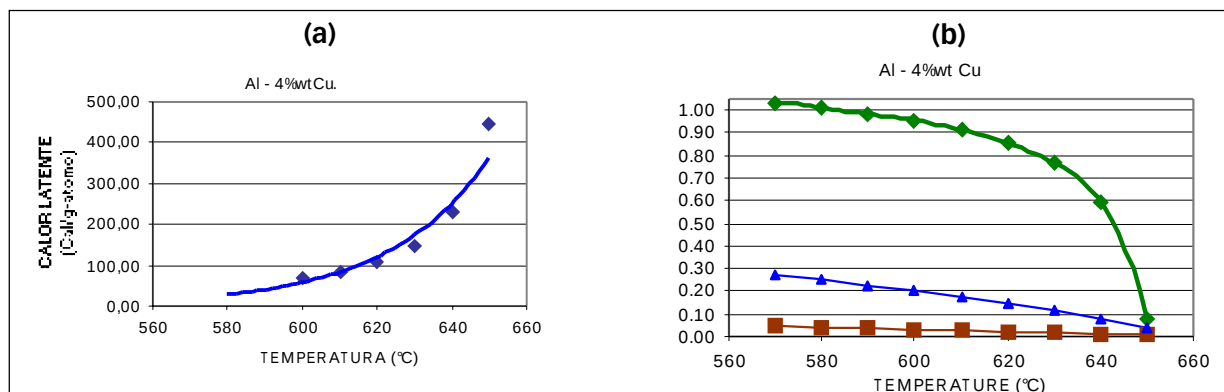


FIGURA 7: (a) Calor latente alcanzado *versus* temperatura. (b) Fracción sólida y concentración de la aleación sólida y líquida. Al-4%wtCu

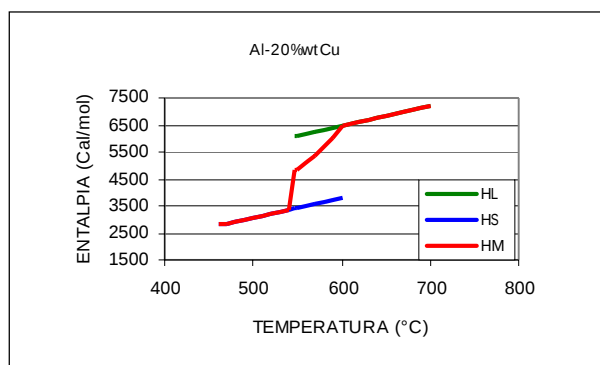


FIGURA 8: Entalpía de la aleación Al-20%wtCu en el rango de solidificación

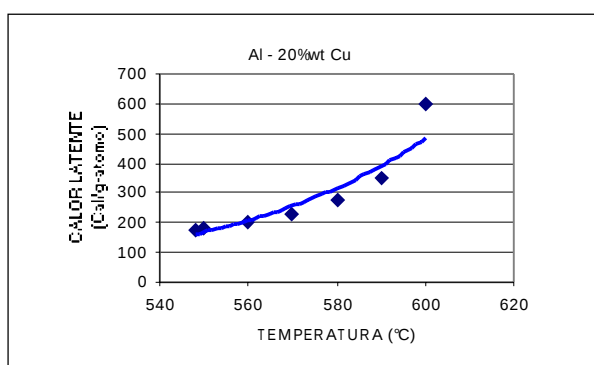


FIGURA 9: Calor latente alcanzado *versus* temperatura. Al-20%wtCu

Aleaciones Zinc-Aluminio

Las entalpías y el calor latente de las aleaciones Zinc-Aluminio se muestran en las Figuras 10 a 13. Los aspectos que pueden resaltarse para esta aleación con respecto a las aleaciones de Aluminio son: la disminución de la entalpía

de la aleación sólida con la temperatura (Figura 10(a)), una dependencia del calor latente con la concentración y la temperatura (Figura 11(a) y (b)), y un calor latente alcanzado más lineal durante la solidificación según se incrementa la concentración (comparar Figura 13).

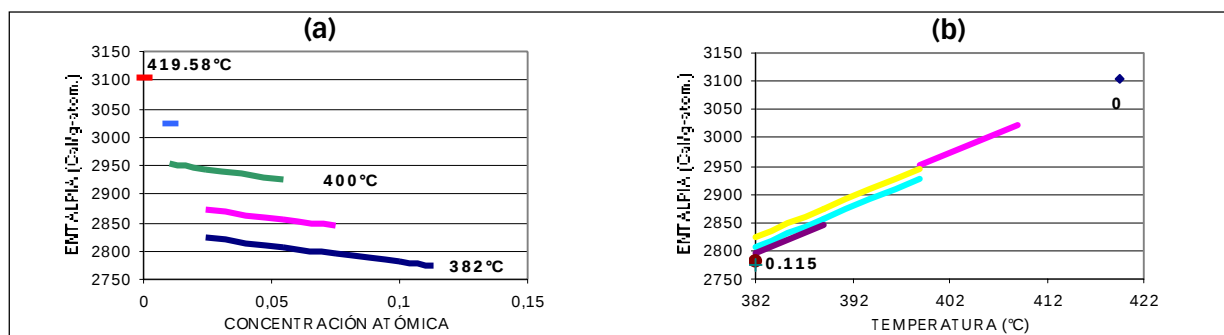


FIGURA 10: Entalpía de la aleación sólida en el rango de solidificación. (a) *Versus* concentración atómica. (b) *Versus* temperatura. ZnAl

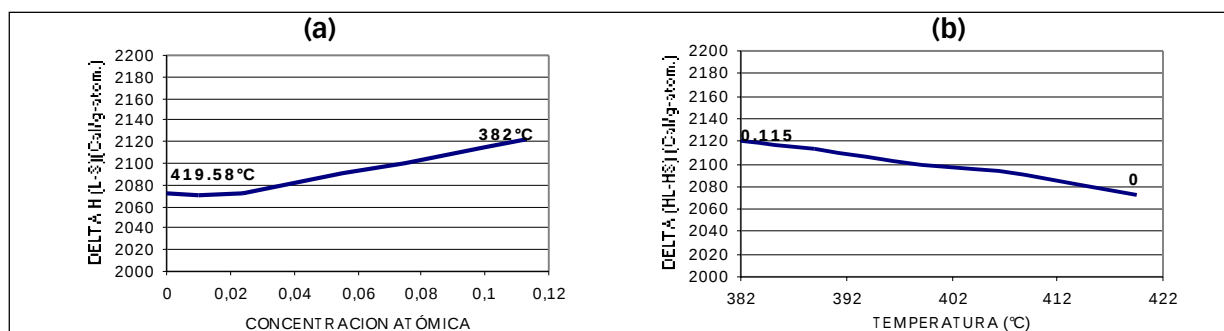


FIGURA 11: Diferencia de entalpía entre el líquido y el sólido. (a) *Versus* concentración atómica. (b) *Versus* temperatura. ZnAl

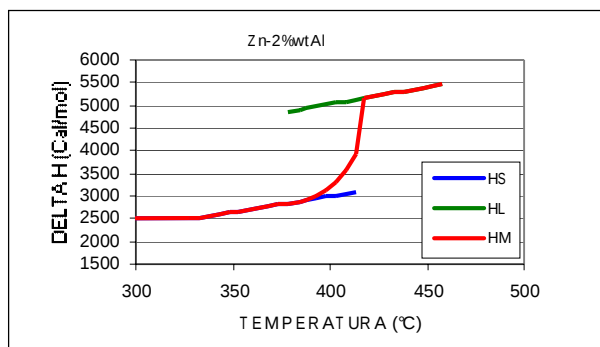
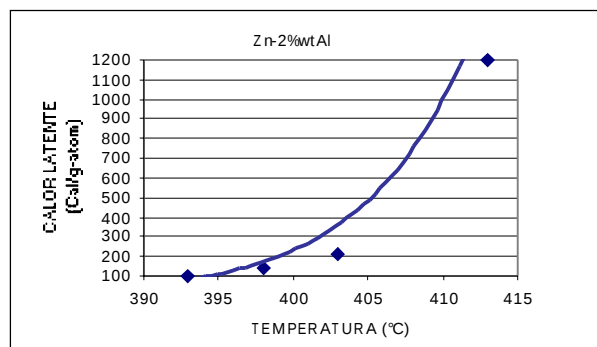


FIGURA 12: Entalpía de la aleación Zn-2%wtAl en el rango de solidificación

FIGURA 13: Calor latente alcanzado *versus* temperatura. Zn-2%wtAl

Aleaciones Níquel-Circonio

Los resultados para estas aleaciones se presentan en las Figuras 14 a 16. Nuevamente estas aleaciones presentan similar comportamiento a las anteriores con una particular baja dependencia del calor latente con la concentración y/o temperatura (Figuras 14), y un elevado calor latente alcanzado al comienzo de la solidificación (Figura 16) para bajas concentraciones.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se presentó un método general para el cálculo del calor latente para aleaciones metálicas basado en primeros principios y cálculos simples. El método se aplicó a una variedad de aleaciones, tales como aleaciones base Aluminio, Zinc y Níquel. Los resultados de los cálculos

dan valores integrados del calor latente que concuerdan muy bien con los valores experimentales reportados.

El método da valores de calor latente en un amplio rango de concentraciones por encima de la concentración o temperatura eutéctica.

El método es adecuado para propósitos de modelado, siempre que los datos sean fácilmente obtenidos y se puedan aplicar a la región pastosa en cada paso de la solidificación.

Los resultados del método aplicado a los casos específicos mostrados aquí indican una concordancia general; en todos los casos hay una gran cantidad de calor latente alcanzado en el comienzo de la solidificación en la región pastosa, que se atribuye a la forma del diagrama de fases, que da una elevada fracción sólida a elevadas temperaturas en el rango de solidificación para una dada

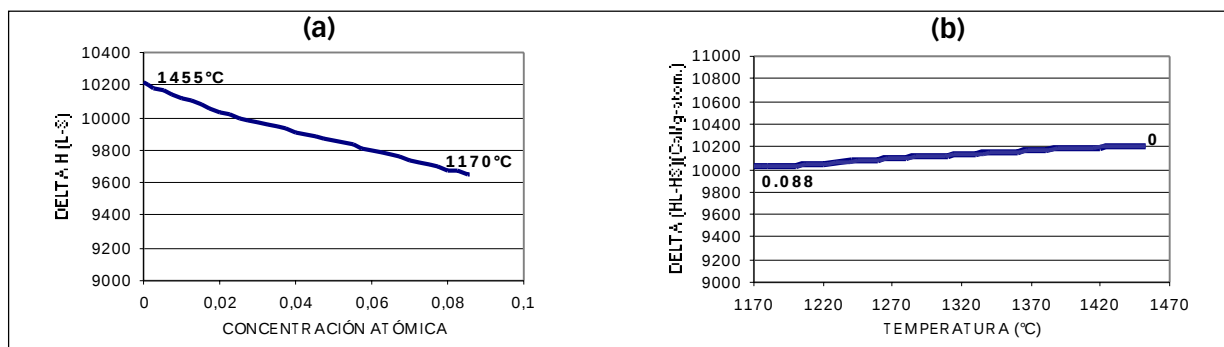
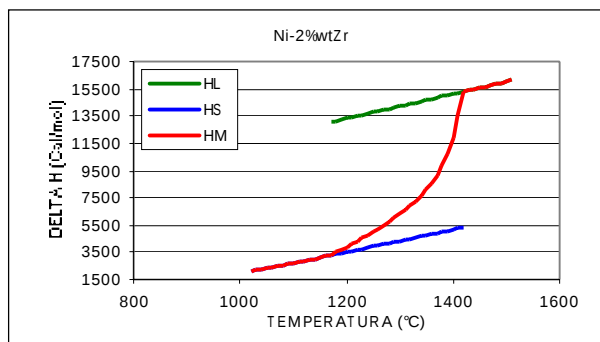
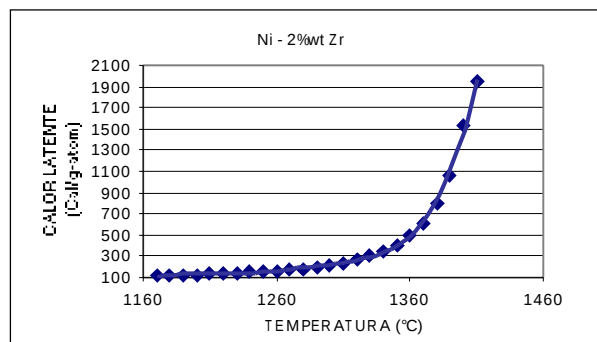
FIGURA 14: Diferencia de entalpía entre el líquido y el sólido. (a) *Versus* concentración atómica. (b) *Versus* temperatura. NiZr

FIGURA 15: Entalpía de la aleación Ni-2%wtZr en el rango de solidificación

FIGURA 16: (a) Calor latente alcanzado *versus* temperatura. Ni-2%wtZr

concentración. Este efecto es menos pronunciado cuando se incrementa la concentración de la aleación. •

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Luis Gribaudo de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) por varias discusiones útiles.

Uno de los autores, Alicia E. Ares, agradece al CONICET por el soporte financiero.

REFERENCIAS

1. Gueijman, S. F.; Ares, A. E.; Schvezov, C. E. *Enthalpy Variations and Latent Heat Evolution During Solidification of Lead Tin Alloys*. Light Metals 2000, The Minerals, Metals and Materials Society Editor, Warrendale, PA. p. 615-621. 2000.
2. *Modelo Termodinámico para la Solidificación de Aleaciones Plomo Estaño*; Actas de las Jornadas SAM 2000. En prensa. 2000.

3. Hultgren, R.; Desai, P. D.; Hawkins, D. T.; Gleiser, M.; Kelley, K. K. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*; American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, p.206-267. 1973.
4. Witusiewicz, V. T.; Sommer, F. *Enthalpy of Mixing of Liquid Ni-Zr and Cu-Ni-Zr Alloys*; Metallurgical and Materials Transactions, 31B: p. 277-284. 2000.
5. Moffatt, W. G. *Handbook of Binary Phase Diagrams*; Published by General Electric Company Corporate Research and Development Thechnology Marketin Operation, New York. p. 259, 419, 437, 391. 1984.
6. Ruben, S. *Handbook of the Elements*; Court Publishing Company, La Salle, Illinois: p. 59-102. 1984.
7. Wang, C. Y.; Beckermann, C. *Materials Processing in the Computer Age II*; The Minerals, Metals and Materials Society Editor, Warrendale, PA. p. 135. 1994.