

SOLIDIFICACIÓN DE ALEACIONES BINARIAS CON FASE EUTÉCTICA: UN ESQUEMA IMPLÍCITO BASADO EN LA FORMULACIÓN DE ENTALPÍA

Sergio D. Felicelli

*División Mecánica Computacional, Centro Atómico Bariloche, C.N.E.A.
8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina*

RESUMEN

Se presenta un esquema numérico para modelar la solidificación de una aleación binaria que experimenta una reacción eutéctica durante el cambio de fase. El método combina un modelo continuo de zona "mushy", con una regularización del frente eutéctico, siendo la fracción de líquido el parámetro regularizador. En particular, el esquema es también eficiente para el caso de un metal puro. Mediante una linealización de Newton-Raphson, se calculan en forma simultánea temperatura, entalpías y concentraciones en las fases, y fracción de líquido para cada paso temporal, sin necesidad de recurrir a iteraciones externas de tipo explícito. El diagrama de fase de la aleación es tenido en cuenta implícitamente en el cálculo de la fracción de líquido, evitando las relaciones empíricas de fracción de líquido vs. temperatura. El método es robusto y permite la consideración en forma eficiente de funciones de entalpía dependientes tanto de la temperatura como de la concentración. Se realizan cálculos analizando cómo afecta a la velocidad de avance del frente eutéctico la consideración de diferentes funciones de entalpía para el sólido primario y el sólido eutéctico.

ABSTRACT

A numerical scheme to model the solidification of a binary alloy that undergoes a eutectic reaction during the phase change is presented. The method combines a continuum mushy zone model with a regularization of the eutectic front, being the fraction of liquid the regularization variable. In particular, the scheme is also efficient for the case of solidification of a pure metal. Employing a Newton-Raphson linearization, temperature, phase enthalpies and concentrations, and fraction of liquid, are computed simultaneously for each time step, with no need of external iterations of explicit type. The phase diagram of the alloy is used implicitly in the scheme to compute the fraction of liquid, avoiding ad hoc temperature vs. fraction of liquid relations. The method is robust and allows an efficient implementation of enthalpy functions that depend on both temperature and concentration. A calculation is presented to study the effect of considering different enthalpy functions for the primary solid and the eutectic solid on the advancing speed of the eutectic front.

INTRODUCCION

El método de la entalpía, llamado también de dominio fijo, es ampliamente usado en el modelado de solidificación de metales o aleaciones. Una de sus principales características es que la evolución del calor latente está implícitamente incorporada en la definición de la entalpía, permitiendo utilizar un único sistema de ecuaciones para todo el dominio, sin condiciones de borde en interfases internas. Cuando es aplicado a aleaciones binarias que solidifican formando una zona "mushy" o dendrítica, las ecuaciones de gobierno se modifican utilizando técnicas de promedio en volúmenes.[1] Estas técnicas establecen relaciones entre las variables macroscópicas o promediadas y las variables microscópicas o locales. Dichas relaciones son necesarias porque si bien las ecuaciones diferenciales rigen para las variables macroscópicas, las funciones de estado termodinámicas sólo son válidas para variables locales. Por

ejemplo, un elemento de volumen de sólido tendrá en general una concentración de soluto diferente a la establecida por la curva solidus del diagrama de fase debido a microsegregación.[2]

Si bien la fracción de líquido varía continuamente a lo largo de la zona dendrítica, cuando la aleación experimenta una reacción eutéctica, el líquido que aún resta solidificar lo hace a temperatura constante, dando origen a una interface sólido/mushy y a un cambio abrupto en la entalpía y la fracción de líquido. En este punto el promediado de las ecuaciones debe hacerse sobre tres fases: líquido, sólido primario, y sólido eutéctico. Cada una de estas fases tiene en general distintas propiedades físicas (calores específicos, conductividades, densidades) y distintas funciones de entalpía. Una de las simplificaciones más comunes en los modelos de solidificación de aleaciones dendríticas es asumir una dependencia lineal de las entalpías de fase con la temperatura. Se ha demostrado, sin embargo, que las entalpías de fase deben considerarse como funciones de estado que dependen tanto de la temperatura como de la concentración.[3] Variaciones de la concentración producida especialmente por convección del líquido durante la solidificación, pueden cambiar sustancialmente la dependencia de la entalpía debida solamente a la temperatura. Por otra parte, hay muy pocos estudios sobre los efectos de las diferentes propiedades entre los sólidos primario y eutéctico.[4]

En este trabajo se propone un esquema numérico que permite incorporar eficientemente las generalizaciones mencionadas. Se describe el método para el caso unidimensional sin convección, dejando la extensión al caso convectivo para una segunda etapa del trabajo.

DESCRIPCION DEL MODELO



Fig. 1 - Elemento de volumen conteniendo las 3 fases presentes.

Sea un elemento de volumen que contenga las tres fases intervinientes: líquido, sólido primario, y sólido eutéctico (Fig. 1), donde ϕ es la fracción en volumen de líquido, y ϕ_E es la fracción de líquido que existía al momento de comenzar la reacción eutéctica. La entalpía total del volumen es entonces:

$$h = \phi h_L + (1 - \phi_E) h_S + (\phi - \phi_E) h_E \quad (1)$$

siendo h_L , h_S , y h_E las entalpías respectivas de fase, que se asumen dependientes de la temperatura y concentración de la siguiente manera [3]:

$$h_L = h_{L,E} + c_L (T - T_E) \quad (2)$$

$$h_S = h_{S,E} + c_S (T - T_E) \quad (3)$$

$$h_E = h_{E,E} + c_E (T - T_E) \quad (4)$$

donde c_L , c_S , y c_E son los calores específicos, y $h_{L,E}$, $h_{S,E}$, y $h_{E,E}$ son las entalpías de fase a la temperatura eutéctica T_E , siendo todos funciones conocidas de la concentración. El esquema se basa en un algoritmo de Newton-Raphson que resuelve el siguiente sistema no lineal de ecuaciones:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (5)$$

$$h = \begin{cases} (1 - \phi) h_S + \phi h_L & \text{if } T > T_E \\ (1 - \phi_E) h_{S,E} + \phi h_{L,E} + (\phi - \phi_E) h_E & \text{if } T = T_E \\ \phi_E h_E + (1 - \phi_E) h_S & \text{if } T < T_E \end{cases} \quad (6)$$

$$C = \phi C_L + I \quad I = \int_0^1 k C_L d\phi \quad (7)$$

$$C_L = \begin{cases} g(T) & \text{if } \phi < 1 \\ C & \text{if } \phi = 1 \end{cases} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi \frac{\partial C_L}{\partial x} \right) \quad (9)$$

donde ρ es densidad, κ es conductividad térmica efectiva (de la mezcla sólido+líquido), D es la difusividad de soluto en el líquido, y t es tiempo. La curva liquidus del diagrama de fase, $g(T)$, fue aproximada por la función lineal:

$$T = mC_L + T_M \quad (10)$$

siendo m la pendiente y T_M la temperatura de fusión del metal puro (aleación de concentración cero).

Las variables primarias o incógnitas a ser calculadas son h , T , C , y ϕ . Usando las ecuaciones (7), (8), y (10), puede eliminarse ϕ , y obtenerse un sistema no lineal con h , T , y C como variables primarias. La evaluación de la integral I , que lleva la concentración en la fase sólida (primaria y eutéctica), es necesaria para incluir correctamente el proceso de microsegregación, de esencial importancia en la distribución macroscópica final de soluto. Dada la complejidad de evaluar I también en forma simultánea, se utiliza para la misma el valor del paso temporal anterior. Esto no degrada la performance del algoritmo, ya que las restricciones en el paso temporal son introducidas principalmente por la ecuación de energía (5). Es sabido que para la mayoría de las aleaciones metálicas, la difusividad térmica es mucho mayor (2 o 3 órdenes de magnitud) que la difusividad de soluto. Por lo tanto el cambio en concentraciones en las fases de un paso temporal al siguiente es sumamente pequeño. Esto permite también tratar a la variable C en forma explícita y resolver un sistema no lineal en entalpía-temperatura, sin introducir restricciones severas en el paso temporal. Para un paso temporal, se resuelve el sistema h - T mediante iteraciones de Newton-Raphson, luego se actualizan ϕ y C de las Ecs. (7)-(9), se resuelve nuevamente el sistema h - T , y así sucesivamente hasta la convergencia. En la mayoría de los casos las iteraciones externas no son necesarias, justamente debido a la poca variación de concentración entre dos pasos temporales, y solamente debe resolverse el Newton-Raphson una sola vez por paso temporal. También es posible pasar del sistema h - T a una única ecuación para la temperatura, reemplazando la función de entalpía linearizada en la Ec. (5). Este reemplazo se efectúa luego que la Ec. (5) ha sido discretizada temporalmente, para evitar originar términos adicionales de derivada temporal. Ambos esquemas han mostrado una buena performance con respecto a estabilidad y costo computacional, permitiendo el uso de pasos de tiempo sustancialmente mayores que versiones explícitas.

RESULTADOS NUMÉRICOS

Se realizaron cálculos para una sistema de Pb-Sn, para el cual existe una buena disponibilidad de datos sobre entalpías, calores específicos, y demás propiedades físicas. Las ecuaciones fueron discretizadas con el método de elementos finitos, pensando en una futura extensión a 2 dimensiones. Una discretización implícita de Euler fue utilizada para la derivada temporal de la ecuación de energía, y explícita para la ecuación de concentración total.

El primer cálculo consiste en la solidificación de una aleación Pb-61.9%Sn, es decir, la composición eutéctica. Como es sabido, en este caso la aleación solidifica a una única temperatura igual a la temperatura eutéctica T_E , en forma similar a un metal puro. El propósito de este ejemplo es mostrar que a pesar que el algoritmo fue diseñado para calcular la solidificación en una zona mushy, donde la fracción de líquido varía continuamente a lo largo de la misma, también puede resolver el caso de una aleación de composición eutéctica donde la fracción de líquido varía abruptamente de 1 a 0 en la zona del frente eutéctico. En la práctica, esta transición se limita a la extensión de un elemento finito, por lo que la malla no debe ser excesivamente gruesa.

El dominio computacional consiste en un segmento de 1m de largo, discretizado con una malla uniforme de 100 elementos lineales. La aleación se halla inicialmente a temperatura 456 K (el valor eutéctico), y a tiempo cero se

aplica una temperatura fría $T_f = 293\text{K}$ en $z = 0$. Considerando un calor de fusión constante H_f , y un calor específico constante c_p , la posición del frente eutéctico satisface la solución analítica:

$$z_i = 2\beta\sqrt{\alpha t}$$

donde β es una constante obtenida de:

$$\beta e^{\beta^2} \operatorname{erf}(\beta) = (T_M - T_f) \frac{c_p}{H_f \sqrt{\pi}}$$

Los valores numéricos utilizados en el cálculo fueron (en unidades SI):

$$\alpha = 1.1 \cdot 10^{-5}; \quad c_p = 173.0; \quad H_f = 47,500; \quad T_M = 456; \quad \beta \cong 0.5$$

La tabla I muestra la posición del frente z_i calculada, en comparación con la obtenida de la expresión analítica, para un intervalo de solidificación de 1 hora. El paso de tiempo utilizado fue de 6 segundos.

TABLA I
Posición del frente de solidificación de una aleación de composición eutéctica

Tiempo (min)	z_i calculado (mm)	z_i analítico (mm)	% error
10	81.3	82.5	1.5
20	114.4	116.7	2.0
30	135.8	143.0	5.0
40	159.6	165.1	3.3
50	172.2	184.6	6.7
60	194.0	202.2	4.0

Se observa que el esquema tiende a calcular por defecto la posición de la interfase. La misma es extrapolada desde el nodo que tiene $\phi < 1$. En realidad el modelo aproxima la interfase con una zona mushy de dimensión igual a un elemento, por lo que puede esperarse un error introducido por esta fuente. Aún así los resultados son satisfactorios para este tipo de modelo, y son comparables a los obtenidos con algunos esquemas de tipo Stefan.[5].

En el segundo ejemplo se muestra la capacidad del método para tratar con funciones de entalpías generales, dependientes tanto de la temperatura como de la concentración. Se realizan dos cálculos, uno con entalpías y calores específicos variables (cálculo A) y otro con propiedades constantes (cálculo B). En ambos casos se trata de una aleación de Pb-20%Sn. Las siguientes funciones fueron utilizadas para el caso de propiedades variables[3]:

$$c_L = 146.6 + 0.964 C_L$$

$$c_S = 138.7 + 1.04 \bar{C}_S$$

$$h_{L,E} = 42420 + 939.3 C_L - 4.52 C_L^2$$

$$h_{S,E} = 20590 + 1169.3 \bar{C}_S - 10.33 \bar{C}_S^2$$

$$h_E = -50790 + 197.7T$$

donde las entalpías están en J/Kg, la temperatura en K, y los calores específicos en J/(Kg·K). La concentración del sólido, \bar{C}_s , está ligada a la integral I en la Ec. (7) por $\bar{C}_s = \frac{I}{(1-\phi)}$.

El cálculo B fue realizado asumiendo calores específicos constantes en las tres fases y entalpías independientes de la concentración. Los valores constantes fueron elegidos correspondientes a valores promedio de temperatura y concentración en el rango de solidificación. Concretamente:

$$\begin{array}{lll} c_L = 185 & ; & c_s = 149 & ; & c_E = 197.7 \\ h_{L,E} = 83244 & ; & h_{s,E} = 31250 & ; & h_E = 32837 \end{array}$$

Además se utilizaron las siguientes propiedades en ambos cálculos (en unidades SI):

$$\begin{array}{llll} \kappa = 20 & ; & \rho = 10000 & ; & D = 3 \cdot 10^{-9} \\ k = 0.3 & ; & m = -2.33 & ; & T_M = 600 & ; & T_E = 456 \end{array}$$

donde $T = mC_L + T_M$ es la aproximación lineal utilizada para la curva liquidus del diagrama de fase.

La aleación está inicialmente a $T_0 = 590$ K en un molde de 100 mm de largo. Una temperatura fría $T_{cold} = 290$ K se aplica en el extremo izquierdo a $t=0$, con un coeficiente de transferencia de calor $\gamma = 10^3$. La discretización espacial consistió en 100 elementos lineales. Después de 3 min de solidificación se compara en la Tabla II la posición de los frentes líquido y eutéctico, y la máxima macrosegregación ocurrida (positiva y negativa), para ambos cálculos, A y B.

TABLA II
Comparación de la ubicación de los frentes líquido y eutéctico
Tiempo = 180s

	Frente Liquidus	Frente Eutéctico	Max. Macroseg.
Calculo A Entalpía General	0.0593	0.0131	19.928-20.009 (0.081)
Calculo B Entalpía Simplificada	0.0487	0.0118	19.917-20.012 (0.095)
Diferencia (%)	-17.8%	-9.9%	+17.3%

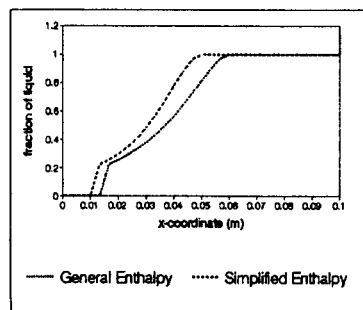


Fig. 2 - Perfiles de fracción de líquido a 180s.

Puede observarse en la Fig. 2 que el cálculo utilizando propiedades constantes predice por defecto la posición de los frentes, y por exceso la cantidad de macrosegregación, cuando se lo compara con el cálculo A, en el que la entalpía varía con la temperatura y la concentración. La misma conclusión con respecto a la posición de los frentes fue obtenida por Schneider y Beckermann [4], quienes usaron un modelo de difusión de calor solamente, y por lo tanto no pudieron predecir diferencias en la cantidad de macrosegregación. Notar que en este problema puramente difusivo, la macrosegregación es muy débil. Esto cambiará radicalmente cuando se agregue convección al modelo [6]. En este caso, debido a los efectos de la convección termosalina en el campo de concentraciones, pueden esperarse mayores discrepancias entre los modelos con funciones de entalpía generales y los de entalpía simplificada.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el CONICET, PID-BID 39.

REFERENCIAS

1. Bennon, W.D. and Incropera, F.P. "A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems. I: Model Formulation", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30, 2161-2170, 1987.
2. Felicelli, S.D., Heinrich, J.C., and Poirier, D.R. "Numerical model for dendritic solidification of binary alloys", *Num. Heat Transfer, Part B*, 23, 461-481, 1993.
3. Poirier, D.R. and Nandapurkar, P. "Enthalpies of a binary alloy during solidification", *Metall. Trans. A*, 19A, 3057-3061, 1988.
4. Schneider, M.C. and Beckermann, C. "Effects of simplified enthalpy relations on the prediction of heat transfer during solidification of a lead-tin alloy", *Appl. Math. Modelling*, 15, 596-605, 1991.
5. Chandra, U. "Benchmark problems and testing of a finite element code for solidification in investment castings", *Int. J. Num. Meth. Eng.*, 30, 1301-1320, 1990.
6. Felicelli, S.D., Heinrich, J.C., and Poirier, D.R. "Simulation of freckles during vertical solidification of binary alloys", *Metall. Trans. B*, 22B, 847-859, 1991.