

# Modelización termodinámica de las aleaciones Ag-Zn

T. Gómez-Acebo<sup>(\*)</sup> y B. Sundman<sup>(\*\*)</sup>

**Resumen** Se ha realizado una modelización termodinámica del sistema Ag-Zn mediante la técnica computarizada CALPHAD (*calculation of phase diagrams*). Las fases líquida,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$  y  $\eta$  se describen mediante el modelo de disolución regular, la fase  $\zeta$  mediante un modelo de dos subredes, y la fase  $\gamma$  mediante un modelo de cuatro subredes, ambos basados en consideraciones de su estructura cristalina y la compatibilidad del mismo modelo en otros sistemas. Se presentan algunos diagramas de fases y de propiedades calculados.

Palabras clave: **Ag-Zn. Termodinámica. Modelización. Aleaciones.**

## Thermodynamic modelling of Ag-Zn alloys

**Abstract** A thermodynamic assessment of the Ag-Zn system has been done using a computerized CALPHAD (*calculation of phase diagrams*) technique. The liquid,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$  and  $\eta$  phases are described by a regular solution model, the  $\zeta$  phase by a two-sublattices model, and the  $\gamma$  phase by a four-sublattices model, both based on considerations of their crystal structure and compatibility with the same phase in other systems. Some calculated phase and property diagrams are presented.

Keywords: **Ag-Zn. Thermodynamics. Modelling. Alloys.**

## 1. INTRODUCCIÓN

La técnica CALPHAD permite modelizar un sistema termodinámico describiendo por separado la energía de Gibbs de cada fase como función de la temperatura, presión y composición química. Para obtener esa descripción es necesario recopilar toda la información termodinámica disponible sobre el sistema (diagramas de fases, calorimetría, etc.); se optimizan los parámetros de las ecuaciones que describen la energía de Gibbs de modo que se consigan reproducir los datos experimentales. Una vez obtenidas las ecuaciones de la energía de Gibbs de todas las fases es posible calcular cualquier propiedad termodinámica del sistema. Habitualmente no se tiene en cuenta la dependencia con la presión, debido a la escasez de información experimental; la dependencia con la composición se considera mediante diferentes modelos termodinámicos (1).

El equilibrio de fases del sistema Ag-Zn se ha estudiado experimentalmente en numerosas ocasiones. El diagrama de fases aceptado actualmente lo publicaron Andrews *et al.* (2).

En este sistema aparecen varias fases sólidas, entre las aleaciones ricas en plata (fase  $\alpha$ ) y las de zinc (fase  $\eta$ ): son la fase  $\beta$  (composición ideal AgZn, estable a temperaturas elevadas),  $\zeta$  (AgZn a bajas temperaturas),  $\gamma$  (Ag<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>) y  $\epsilon$  (AgZn<sub>3</sub>). Además, hay una fase metaestable denominada  $\beta'$  que se forma en lugar de la fase  $\zeta$  cuando se temple la aleación desde el dominio de la fase  $\beta$ ; esta fase no se ha tenido en cuenta en el presente trabajo.

Hasta este momento, el sistema Ag-Zn no se ha modelizado. En este trabajo se recopila la información experimental disponible en la bibliografía, se proponen modelos para las aleaciones intermetálicas, con los parámetros termodinámicos que describen la energía de Gibbs del sistema y se comparan algunos cálculos con los valores experimentales. La modelización se ha realizado mediante el módulo *PARROT* incluido en el programa Thermo-Calc (3), para la optimización de los parámetros contenidos en los modelos termodinámicos. Los cálculos de los equilibrios se han realizado mediante el módulo

(\*) Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa (CEIT) y E.S.I.I. (Univ. de Navarra). San Sebastián (España).

(\*\*) Dept. of Materials Science and Engineering. Royal Institute of Technology. Estocolmo (Suecia).

POLY-3 del mismo programa. La descripción de los elementos puros en forma sólida y líquida se ha tomado de Dinsdale (4).

## 2. INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

### 2.1. Diagrama de fases

El diagrama de fases de las aleaciones Ag-Zn fue publicado originalmente por Andrews *et al.* (2), y desde entonces no se ha modificado (Fig. 1). Además de las dos fases sólidas terminales, denominadas  $\alpha$  (Ag) y  $\eta$  (Zn), hay cuatro fases intermetálicas, que se denominan  $\beta$ ,  $\zeta$ ,  $\gamma$  y  $\epsilon$ .

La información disponible referida directamente al diagrama de fases es la siguiente: puntos invariantes, curvas de *liquidus* y *solidus* y posición aproximada de las demás líneas (2 y 5); solubilidad de la plata en  $\eta$ -Zn (6); y temperaturas de la transformación  $\beta$ - $\zeta$  (7).

### 2.2. Fase líquida

Se han recopilado mediciones del potencial químico del zinc y su actividad en aleaciones líquidas Ag-Zn a varias temperaturas (8–12). Las figuras 2 y 3 recogen algunos de estos datos.

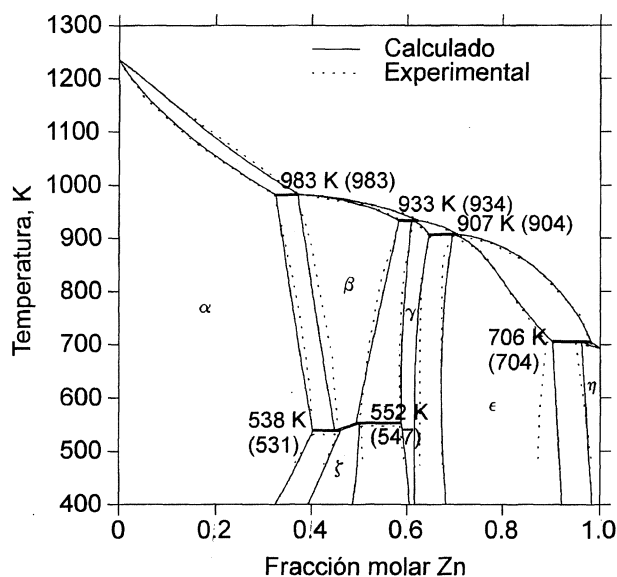


FIG. 1.— Diagrama de fases calculado y experimental del sistema Ag-Zn. Se indican las temperaturas calculadas para los puntos invariantes y, entre paréntesis, los valores experimentales.

FIG. 1.— The calculated and experimental phase diagram of the Ag-Zn system. Values indicate the calculated temperature of the invariant points; in brackets, the experimental values.

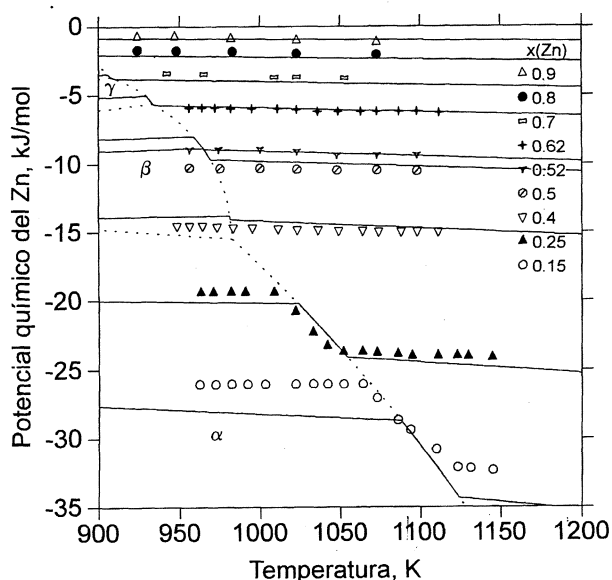


FIG. 2.— Potencial químico del zinc en aleaciones líquidas y sólidas Ag-Zn, en función de la temperatura y fracción molar del zinc, comparado con valores experimentales (10). Las líneas de trazos indican los equilibrios bifásicos calculados. El estado de referencia es el zinc puro en estado líquido.

FIG. 2.— The chemical potential of zinc in liquid and solid Ag-Zn alloys referred to liquid phase, as a function of temperature for different mole fractions of zinc, compared with experimental data (10). Dotted lines indicate calculated phase boundaries.

Los datos de Schneider y Schmid (8) se obtuvieron mediante el método del punto de rocío; son algo dispersos, por lo que no se emplearon en la optimización. El resto de autores obtuvieron los datos a partir de medidas de la fem en una pila galvánica.

### 2.3. Fases sólidas

La actividad del zinc en las fases sólidas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\epsilon$  se ha medido por tres métodos diferentes: método del punto de rocío (13–15), método de absorción de luz (16) y método isopiéstico (17). En la figura 3 se muestran algunos valores experimentales.

También hay medidas de la entalpía de formación de las fases sólidas (Fig. 4), obtenidas por calorimetría de zinc líquido (18) y de plata líquida (19 y 20). Las medidas de Wittig y Huber (18) son incompatibles con los restantes valores experimentales, pues son demasiado poco endotérmicas, posiblemente debido a la evaporación del zinc en el calorímetro; por ello, no se han tenido en cuenta en la optimización. La figura 4 presenta también los valores recomendados por Hultgren *et al.* (21).

También se han empleado en la optimización valores experimentales del calor de transición  $\beta$ - $\zeta$

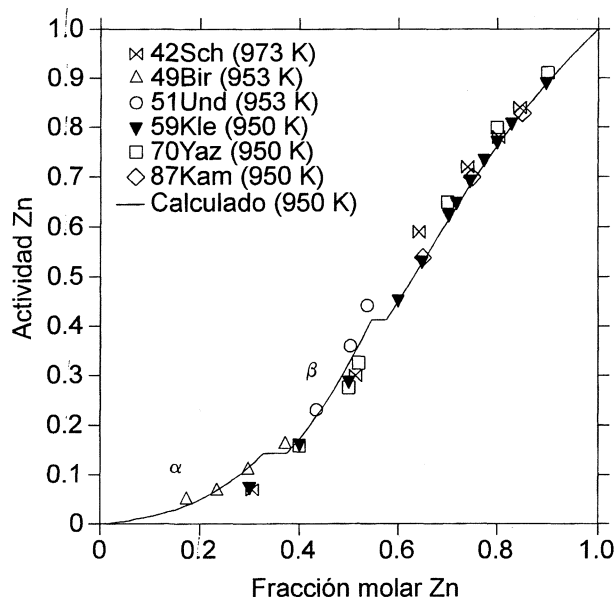


FIG. 3.— Actividad del zinc calculada a 950 K, comparada con algunos valores experimentales a la misma temperatura o valores próximos. El estado de referencia es el zinc puro en estado líquido. Los valores de la ref. (9) en la región de  $\alpha$  y  $\beta$  estables corresponden a la extrapolación metaestable de la actividad del zinc en la fase líquida.

FIG. 3.— The calculated zinc activity at 950 K referred to liquid phase, compared with some experimental data at the same or similar temperature. Values of ref. (9) in the region of stability of  $\alpha$  and  $\beta$  correspond to a metastable extrapolation of the liquid phase.

(7), y del calor específico de la fase  $\gamma$  en función de la temperatura (22).

### 3. MODELOS TERMODINÁMICOS

En este sistema se han empleado dos modelos, el modelo de disolución regular sustitucional y el modelo de subredes (23). La estructura cristalina de las fases sólidas (24) se presenta en la tabla I; no se ha incluido la fase metaestable  $\beta'$ .

TABLA I.— Estructura Cristalina de las fases sólidas (24)

TABLE I.— Crystalline structure of the solid phases (24)

Fase	Composición, at. % Zn	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Designación Struktur-bericht	Prototipo
$\alpha$ (Ag)	0 a 40,2	<i>cF4</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	A1	Cu
$\zeta$ (AgZn)	37 a ~ 51,2	<i>hP9</i>	<i>P</i> $\bar{3}$	—	AgZn
$\beta$ (AgZn)	36,7 a 58,6	<i>cI2</i>	<i>Im</i> $\bar{3}m$	A2	W
$\gamma$ (Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> )	58,5 a 64,7	<i>cI52</i>	<i>I</i> $\bar{4}3m$	D8 <sub>2</sub>	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>
$\epsilon$ (AgZn <sub>3</sub> )	~66,2 a 89	<i>hP2</i>	<i>P6</i> <sub>3</sub> / <i>immc</i>	A3	Mg
$\eta$ (Zn)	95 a 100	<i>hP2</i>	<i>P6</i> <sub>3</sub> / <i>immc</i>	A3	Mg

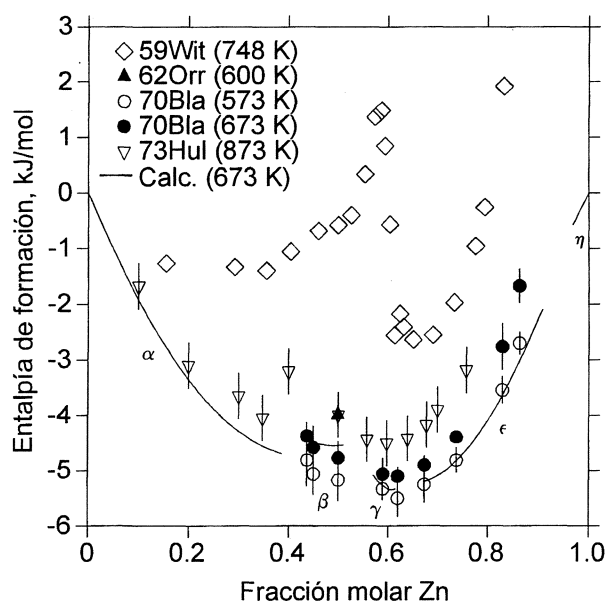


FIG. 4.— Entalpía integral de las fases sólidas: valores calculados a 623 K, comparados con valores experimentales.

FIG. 4.— Calculated integral enthalpies of the solid phases at 623 K, together with some experimental data.

#### 3.1. Fases $\alpha$ , $\beta$ , $\epsilon$ , $\eta$ y líquido

Las dos aleaciones sólidas terminales (Ag  $\alpha$  y Zn  $\eta$ ), y las fases  $\beta$ ,  $\epsilon$  y líquida se han tratado mediante el modelo de disolución regular; la energía de Gibbs molar es:

$$G_m^\phi = x_{Ag} \circ G_{Ag}^\phi + x_{Zn} \circ G_{Zn}^\phi + RT(x_{Ag} \ln x_{Ag} + x_{Zn} \ln x_{Zn}) + {}^E G_m^\phi \quad [1]$$

donde  $\phi$  indica la fase considerada. Los parámetros  $\circ G_M^\phi$ , donde  $M$  es plata o zinc, representan la energía de Gibbs del componente  $M$  puro en el mismo estado que la fase considerada: ccc para la fase  $\alpha$ , cc para la fase  $\beta$ , y hcp para las fases  $\eta$  y  $\epsilon$ ; estos

términos se han tomado de Dinsdale (4). Este primer término de la energía de Gibbs es la correspondiente a una mezcla mecánica de los componentes de la aleación.

El segundo término incluye la entropía ideal de mezcla. El último término,  ${}^E G_m^\phi$ , es la energía de Gibbs de exceso, que depende de la interacción entre las dos especies, plata y zinc. Esta interacción se ha descrito mediante el polinomio de Redlich-Kister:

$${}^E G_m^\phi = x_{\text{Ag}} x_{\text{Zn}} \sum_{v=0}^v L_{\text{Ag,Zn}}^\phi (x_{\text{Ag}} - x_{\text{Zn}})^v \quad [2]$$

El número de términos de la ec. [2] que se han considerado para cada fase, ha dependido de la cantidad y precisión de la información experimental disponible.

### 3.2. Fase $\zeta$

La fase  $\zeta$  es la variedad estable a bajas temperaturas alrededor de la composición equimolar. Para esta fase se ha empleado un modelo de subredes, basado en su estructura cristalina. La celdilla unidad contiene 9 átomos, de los que tres son casi exclusivamente de zinc, mientras que las otras seis posiciones restantes están ocupadas aleatoriamente por plata y zinc (aprox. 75 % Ag y 25 % Zn) (25).

De acuerdo con esto, el modelo de subredes propuesto es  $(\text{Zn})_3(\text{Ag,Zn})_6$ , que se puede simplificar a  $(\text{Zn})_1(\text{Ag,Zn})_2$ . La energía de Gibbs por mol se expresa como

$$G_m^\zeta = y_{\text{Ag}}^{(2)} \circ G_{\text{Zn:Ag}}^\zeta + y_{\text{Zn}}^{(2)} \circ G_{\text{Zn:Zn}}^\zeta + 2RT \left( y_{\text{Ag}}^{(2)} \ln y_{\text{Ag}}^{(2)} + y_{\text{Zn}}^{(2)} \ln y_{\text{Zn}}^{(2)} \right) + y_{\text{Ag}}^{(2)} y_{\text{Zn}}^{(2)} L_{\text{Ag,Zn}}^\zeta \quad [3]$$

donde  $y_{\text{Ag}}^{(2)}$  e  $y_{\text{Zn}}^{(2)}$  son la fracción molar de plata y zinc en la segunda subred, respectivamente, (denominada *site fraction*).  $\circ G_{\text{Zn:Ag}}^\zeta$  es la energía de Gibbs del compuesto terminal (*end-member*) Zn:Ag ( $\text{ZnAg}_2$ ), que se calcula como la suma de las energías de Gibbs de los elementos puros con un término de corrección que se optimiza,

$$\circ G_{\text{Zn:Ag}}^\zeta = 2 \circ G_{\text{Ag}}^{\text{bcc}} + \circ G_{\text{Zn}}^{\text{bcc}} + \Delta \circ G_{\text{Zn:Ag}}^\zeta \quad [4]$$

El parámetro  $\circ G_{\text{Zn:Zn}}^\zeta$  se calcula como tres veces la energía de Gibbs del zinc puro en fase cc. El último término de la ec. [3] es la energía de Gibbs de exceso, calculada para esta fase con un sólo término de los polinomios de Redlich-Kister.

### 3.3. Fase $\gamma$

El modelo adoptado para la fase  $\gamma$  ha sido  $(\text{Ag,Zn})_2(\text{Ag})_2(\text{Ag,Zn})_3(\text{Ag,Zn})_6$ . La elección de este modelo de cuatro subredes se ha hecho por razones de compatibilidad de la descripción de la misma fase ( en otros sistemas metálicos, en concreto el sistema Al-Cu-Zn (26).

Kisi (27) ha comprobado que en el sistema ternario Al-Cu-Zn, el latón (fase  $\gamma$ ) está presente tanto en el lado Cu-Zn (estructura tipo  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , grupo espacial  $\bar{I}43m$ ) como en el lado Al-Cu (estructura tipo  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , grupo espacial  $P\bar{4}3m$ ). A pesar de su diferente estructura cristalina, las dos fases forman una fase continua en las aleaciones Al-Cu-Zn, que atraviesa el diagrama de fases ternario. De acuerdo con la cristalografía de esta fase (27), Spencer *et al.* (26) han propuesto el modelo indicado más arriba.

Este modelo tiene ocho compuestos terminales, de los que la configuración más estable es  $\text{Ag}_5\text{Zn}_8$  (Zn:Ag:Ag:Zn). La energía de Gibbs de cada compuesto terminal se ha estimado referida a la energía de Gibbs de plata y zinc puros en estado cc.

## 4. MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN

La optimización se ha realizado mediante un programa de ordenador llamado *Parrot*, incluido en el sistema de base de datos Thermo-Calc (3), que permite la consideración simultánea de datos termodinámicos de diferentes tipos. El programa opera minimizando una suma de errores en la que a cada fragmento de información empleada se le da un cierto peso estadístico de acuerdo con su exactitud estimada. Tanto la selección de los parámetros del modelo como los pesos se van modificando por prueba y error, hasta que la mayor parte de la información se describa de modo satisfactorio. Como entrada al programa, se han utilizado los datos experimentales seleccionados, además de la descripción de los sólidos y líquidos puros de Dinsdale (4).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1 a 4 resumen e ilustran los resultados obtenidos en esta modelización. Hay una buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados a lo largo de todo el diagrama.

En la figura 1 se muestra el diagrama de fases calculado, comparado con el experimental (5). Se reproducen bien tanto los puntos invariantes como las curvas de *solidus* y *liquidus* y el resto de las líneas de equilibrio; la mayor desviación se produce para el equilibrio  $\epsilon/\epsilon+\eta$ . Para ajustar con más exactitud todas las líneas del diagrama sería necesario aumentar el número de parámetros a optimizar en

los polinomios de Redlich-Kister. Sin embargo, la cantidad de información experimental disponible no permite ese incremento en el número de parámetros.

Se observa en la figura 2 que el cálculo del potencial químico del zinc en aleaciones líquidas y sólidas proporciona resultados muy semejantes a los experimentales. Análogamente, la actividad del zinc calculada (Fig. 3) coincide con los resultados publicados.

En la figura 4 se representan las entalpías de formación calculadas de las fases sólidas. Puede comprobarse que los datos de Wittig y Huber (18) son incompatibles con otros valores experimentales, y no se han empleado en la optimización. Se incluyen también como comparación los datos recopilados por Hultgren *et al.* (21); estos datos no se han empleado en la optimización, pues no son propiamente valores experimentales, sino recopilados.

## 6. CONCLUSIONES

A partir de toda la información experimental disponible, se han obtenido los parámetros que describen la energía de Gibbs de las aleaciones del sistema Ag-Zn. La comparación entre los valores experimentales y los calculados muestran una concordancia satisfactoria. Este método de análisis de la información experimental permite una descripción homogénea de las propiedades termodinámicas de un sistema binario y la extrapolación a sistemas de mayor complejidad.

## REFERENCIAS

- (1) SUNDMAN, B. *Anales Fís. Ser. B*, 86, 1990: 69-82.
- (2) ANDREWS, K.W., DAVIES, H.E., HUME-ROTHERY, W. y OSWIN, C.R. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A177, 149-167 (1941).
- (3) SUNDMAN, B., JANSSON, B. y ANDERSSON, J.O. *Calphad J.* 9 (2), 1985: 153-190.
- (4) DINSDALE, A. *Calphad J.*, 15 (4), 1991: 317-425.
- (5) MSSALSKI, T. *Binary Alloys Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, Ohio, 1990: 117-118.
- (6) WIEDEBACH-NOSTIZ, A.V. *Z. Metallkunde*, 37, 1946: 56-60.
- (7) NOGUCHI, S. *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962: 1.844-1.856.
- (8) SCHNEIDER, A. y SCHMID, H. *Z. Elektrochem.*, 48 (11), 1942: 627-39.
- (9) KLEPPA, O.J. y THALMAYER, C.E. *J. Phys. Chem.*, 63, 1959: 1.953-1.958.
- (10) YAZAWA, A. y GUBCOVA, A. *Trans. JIM*, 11, 1970: 419-423.
- (11) GERLING, U., POOL, M.J. y PREDEL, B. *Z. Metallkde.*, 70 (4), 1979: 224-229.
- (12) KAMEDA, K. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 28 (1), 1987: 41-47.
- (13) BIRCHENALL, C.E. y CHENG, C.H. *Metals Trans.*, 185, 1949: 428-434.
- (14) UNDERWOOD, E.E. y AVERBACH, B.L. *J. Metals*, 3, 1951: 1.198-1.202.
- (15) STRAALSUND, J.L. y MASSON, B. *Trans. AIME*, 242, 1968: 190-195.
- (16) SCATCHARD, G. y WESTLUND, R.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953: 4.189-4.193.
- (17) MASON, D.B. y SHEU, J.L. *Met. Trans.*, 1, 1970: 3.005-3.009.
- (18) WITTIG, F.E. y HUBER, F. *Z. Elektrochemie*, 63 (8), 1959: 994-1.001.
- (19) ORR, R.L. y ROVEL, J. *Acta Met.*, 10, 1962: 935-939.
- (20) BLAIR, G.R. y DOWNIE, D.B. *Metal Sci. J.*, 4, 1970: 1-5.
- (21) HULTGREN, R. *et al.* *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. ASM, Metals Park, Ohio, 1973: 115.
- (22) DOWNIE, D.B. y MARTIN, J.F. *J. Chem. Thermodynamics*, 17, 1985: 927-934.
- (23) HILLERT, M. y STAFFANSON, L.I. *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970: 3.618.
- (24) VILARS, P. y CALVERT, L.D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data*, ASM, Metals Park, Ohio, pp. 645-646 (1991).
- (25) EDMUNDS, I.G. y QURASHI, M.M. *Acta Cryst.*, 4, 1951: 417-425.
- (26) ALDINGER, F., FRIES, S.G., HURTADO, I., JANTZEN, T., HARI KUMAR, K.C., LIANG, P., LUKAS, H.L., SEIFERT, H.J. y SPENCER, P.J. (Pendiente de publicación) 1998.
- (27) KISI, E.H. *Mater. Sci. Forum*, 27/28, 1988: 89-94.