

ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DA REGIÃO BIFÁSICA DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS

Maurício Metz

Marcus V.A. Bianchi

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Mecânica, Grupo de Estudos Térmicos e Energéticos - GESTE, Cx. P. 17819 – 90035-972 – Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: mauricio_metz@yahoo.com e bianchi@mecanica.ufrgs.br

Resumo

Durante a solidificação de misturas binárias, a interface sólido-líquido não é plana na maior parte das aplicações, formando uma região bifásica entre a região líquida e o material solidificado. A condutividade térmica efetiva da região bifásica, que é um parâmetro do modelo, é calculada a partir de uma média ponderada das condutividades térmicas das fases que a constituem. Embora diversos modelos possam ser utilizados, o mais comum é calcular a condutividade térmica através de um modelo de resistências em paralelo. Neste trabalho são calculados os valores para a condutividade térmica efetiva da região bifásica durante a solidificação de ligas metálicas, no intuito de criticar e orientar a escolha de um modelo mais apropriado para a simulação numérica do fenômeno. Para isto os modelos de condutividade de resistências em série e em paralelo são utilizados, buscando avaliar as diferenças entre os valores encontrados. Foram escolhidas ligas de Al-Cu, Cu-Sn e Pb-Sn, com diversas concentrações iniciais. A partir dos resultados, é possível avaliar a importância da escolha do modelo de condutividade para a simulação de problemas relacionados à solidificação na metalurgia.

Palavras-chave: Transferência de Calor, Solidificação de Ligas Binárias, Condutividade Térmica.

1. INTRODUÇÃO

A solidificação de ligas metálicas é um fenômeno muito importante nos processos de fabricação. A metalurgia, fundição, lingotamento contínuo, soldagem e recobrimento metálico de superfícies são processos para os quais a solidificação controla as características finais do produto.

A modelagem dos processos de transporte durante a solidificação de misturas binárias é uma tarefa complexa. A discontinuidade que aparece da liberação de calor latente na interface, as fronteiras móveis, e o fato de que a localização destas interfaces não é conhecida a priori causam sérias dificuldades quando se pretende dar um tratamento numérico ao problema de solidificação de misturas binárias. Recentemente, um artigo escrito por Prescott e Incropera (1996) apresenta uma boa compilação da literatura em modelos matemáticos da solidificação de misturas binárias na presença de convecção. A existência de uma região bifásica, denominada *mushy region*, cria um problema adicional para a compreensão e a

modelagem dos processos de transporte durante a solidificação de uma liga binária. Em metais, geralmente há instabilidade morfológica causada primordialmente por superresfriamento constitucional na frente de solidificação, dando origem a uma interface dendrítica, que é de fato a região bifásica. A presença da região bifásica é diretamente associada a defeitos, tais como macrosegregação, *freckles*, porosidade gasosa, vazios causados pela contração, e outros. Além disto, defeitos mecânicos e segregação (heterogeneidades de soluto) formados durante o processo de solidificação geralmente não podem ser removidos por nenhum tratamento posterior (Ohno,1987).

Os processos de transporte que acontecem na região bifásica são de grande importância no crescimento da fase sólida, pois eles regulam a transferência de calor entre o líquido e a superfície fria. Considerando-se processos controlados somente por condução, a condutividade térmica efetiva torna-se um parâmetro importante na simulação do processo.

No presente trabalho, foram escolhidas ligas metálicas comuns e concentrações (C) inseridas numa faixa que apresenta como matriz (fase α) da solução sólida apenas um elemento. No caso de uma liga com diagrama de fases polifásico, desprezaram-se diferentes formas alotrópicas, presentes para concentrações intermediárias, devido à utilização da condutividade térmica do metal puro como condutividade da solução no estado sólido. Desta forma serão mostradas apenas faixas de concentração para as primeiras fases à esquerda e à direita de seu diagrama de fases. Calcularam-se as faixas de valores das condutividades térmicas calculadas a partir dos dois modelos escolhidos, baseados no diagrama de fases das diferentes ligas.

1.1 Modelos Matemáticos

Em estudos de solidificação de ligas, a condutividade térmica efetiva da região bifásica foi calculada com o modelo em paralelo (Prescott e Incropera, 1996). O uso deste modelo assume que os cristais são celulares orientados na direção do fluxo de calor. Os valores mínimo e máximo para a condutividade térmica efetiva de meios bifásicos correspondem aos modelos de resistências em série e de resistências em paralelo, respectivamente (Brailsford e Major, 1964). O valor mínimo da condutividade térmica efetiva é calculado pelo modelo de resistências em série como

$$k_{\text{ser}} = \left(\frac{f_{\text{liq}}}{k_{\text{liq}}} + \frac{f_{\text{sol}}}{k_{\text{sol}}} \right)^{-1} \quad (1)$$

A condutividade térmica efetiva máxima é determinada pelo modelo de resistências em paralelo através de :

$$k_{\text{par}} = f_{\text{liq}} k_{\text{liq}} + f_{\text{sol}} k_{\text{sol}} \quad .. \quad (2)$$

sendo f_{liq} a fração de líquido e f_{sol} a fração de sólido. Para crescimento celular, o modelo de resistências em paralelo deve levar a resultados excelentes, se os cristais crescerem alinhados com o fluxo de calor. O modelo em série, por outro lado, é de pouca importância prática, uma vez que requer que os cristais da fase α e o líquido alternem na região bifásica, o que é fisicamente impossível. No entanto, ele prevê o valor mínimo para a condutividade térmica.

Note que se a região bifásica é caracterizada por um crescimento dendrítico, levando-se em consideração a anisotropia e a morfologia dos cristais, o valor da condutividade térmica efetiva deve ocorrer entre os dois modelos (Bianchi e Viskanta, 1999). Portanto se a diferença entre os dois modelos que limitam a condutividade da região é considerável, torna-se importante um maior cuidado na escolha de um modelo adequado para simular o processo de solidificação.

1.2 Propriedades

As propriedades dos metais puros no ponto de fusão foram obtidas a partir da literatura e são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades de metais puros no ponto de fusão

Metal	Al	Cu	Sn	Pb
k_{liq} (W/m.K)	0,095 ^b	0,166 ^a	0,0326 ^c	0,0154 ^b
k_{sol} (W/m.K)	0,21 ^a	0,244 ^a	0,059 ^c	0,0297 ^b

^a Kurz e Fischer (1989), ^b Brandes, Brook e Smithells(1991), ^c American Society for Metals (1962).

As condutividades das fases sólidas apresentadas são mantidas constantes para todas as concentrações devido à constatação de pequenos desvios nos valores de condutividade da solução sólida em função da concentração. Para as fases líquidas é feita uma média ponderada a partir da concentração dada por:

$$k_{eq} = Ck_{sl} + (1 - C)k_{liq} \quad (3)$$

onde k_{eq} é a condutividade térmica equivalente da solução líquida, e k_{sl} é a condutividade térmica do soluto líquido na temperatura de fusão. A partir do diagrama de fases referente a cada liga conclui-se que a concentração da fase líquida varia durante o processo de solidificação. Esta variação de concentração ocasiona desvios na condutividade da fase que serão desprezados no presente trabalho devido a sua insignificância.

2. RESULTADOS

Dois parâmetros servem como base para os resultados adquiridos: o erro relativo na escolha do modelo (E) e a diferença absoluta entre os modelos (D). A partir da subtração das equações (1) e (2), é calculada a diferença absoluta entre os dois modelos. O erro relativo na escolha do modelo a ser usado é dado por

$$E = \frac{k_{par} - k_{ser}}{k_{par}} \quad (4)$$

Note que a fração de líquido em que ocorre a máxima diferença absoluta (D_{max}) entre os dois modelos é diferente da fração de líquido na qual ocorre a máxima diferença relativa (E_{max}). Calculando a derivada do erro relativo em relação à fração de líquido e igualando esta a zero é obtido o valor máximo para o erro e a fração volumétrica em que este ocorre. Este procedimento retornou um valor fixo de 0,5. A fração de líquido em que ocorre a máxima diferença absoluta (D_{max}) entre os dois modelos é diferente da fração de líquido na qual ocorre a máxima diferença relativa (E_{max}). Calculando a derivada do erro relativo em relação à fração de líquido e igualando esta a zero, o valor máximo para o erro pode ser

obtido e a fração volumétrica em que este ocorre. Este procedimento retornou um valor fixo de 0,5.

No entanto, a expressão da derivada da diferença absoluta em relação à fração de líquido, igualada a zero, retorna um valor de máximo que ocorre a uma fração de líquido diferente para cada liga e concentração inicial, dada por

$$f_{liq} = \frac{\sqrt{k_{liq} k_{sol}} - k_{liq}}{k_{sol} - k_{liq}} \quad (5)$$

Deve-se salientar que, para misturas eutéticas, a reação eutética acontece para uma fração de líquido fixa para cada concentração inicial da mistura (Van Wlack, 1973). Esta fração de líquido é determinada pelo diagrama de fases da liga, usando-se a regra da balança para a concentração inicial e projetando-a na temperatura eutética. Quando a reação eutética acontece, todo o líquido na concentração eutética precipita, concluindo assim o processo de solidificação. Para as ligas em que a reação eutética ocorre, a fração de líquido na qual ela acontece é apresentada como f_{eut} nas tabelas. Neste caso é possível que a máxima diferença calculada entre os modelos ocorra numa fração de líquido inatingível, uma vez que a fração de líquido na qual ocorre a reação eutética é maior. Neste caso esta fração de líquido será indicada em negrito nas tabelas.

2. 1 Ligas de Cu-Sn (1 a 20% em peso)

Tabela 2. Resultados para uma liga de Cu-Sn.

C(%peso)	Ligas de Cu-Sn					
	k_{liq}	k_{sol}	$D_{max} \cdot 10^3$	f_{liq}	f_{eut}	$E_{max}(\%)$
1	0,1647	0,244	7,767	0,451		3,801
2	0,1633	0,244	8,075	0,450		3,965
6	0,158	0,244	9,307	0,446		4,630
8	0,1553	0,244	9,976	0,444		4,997
10	0,1527	0,244	10,649	0,442		5,369
14	0,1473	0,244	12,131	0,437	0,04	6,200
19	0,1407	0,244	13,997	0,432	0,48	7,278
20	0,1393	0,244	13,503	0,430	0,57	7,305
23	0,1353	0,244	7,393	0,427	0,83	4,794

O diagrama de fases para Cu-Sn determina uma reação eutética a uma concentração de 25% em peso, na temperatura eutética. No entanto, apenas em ligas hipoeutéticas (ricas em Estanho) de concentração superior a 13,5% a reação ocorre a esta temperatura. Para a faixa de concentração de 0 até 13,5% em peso de estanho, a reação eutética ocorre após a solidificação, portanto para concentrações inseridas nesta faixa não se encontram valores de f_{eut} . Para Cu-Sn de 19% e a 23%, a reação eutética ocorre durante a solidificação invalidando o valor de fração de líquido para a máxima diferença (f_{liq}) dado na Tabela 2, que fisicamente não ocorre (Figura 2). Os resultados apresentados demonstram um aumento da diferença à medida em que a concentração cresce. Isto ocorre sempre que a condutividade da fase líquida do soluto puro, neste caso estanho, é menor que a condutividade da matriz, cobre.

É interessante notar que para esta liga o valor da máxima diferença absoluta ocorre em uma concentração de 19%, enquanto o máximo erro relativo ocorre a 20%. A Figura 1

demonstra o comportamento do erro relativo da condutividade térmica em função da fração de líquido para uma liga de Cu-Sn a 20%.

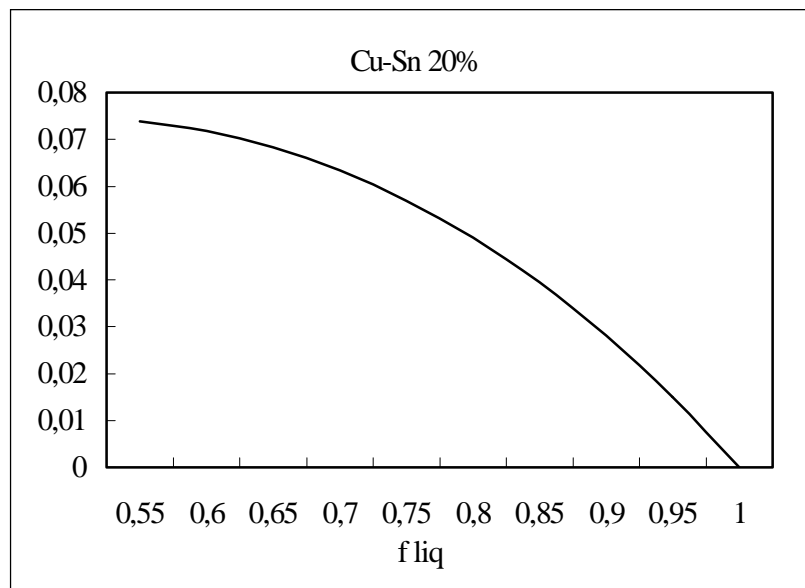


Figura 1. Erro relativo entre as condutividades térmicas efetivas calculadas através dos dois modelos para uma liga de Cu-Sn a 20% em peso.

2.2 Ligas de Cu-Al (1 a 8% em peso)

Tabela 3. Resultados para uma liga Cu-Al

Ligas de Cu-Al						
C(% peso)	k_{liq}	k_{sol}	$D_{mx} \cdot 10^3$	f_{liq}	f_{eut}	$E_{mx}(\%)$
1	0.16529	0.244	7.640	0.451		3.665
2	0.16458	0.244	7.793	0.451		3.743
6	0.16174	0.244	8.426	0.449		4.069
8	0.16032	0.244	8.754	0.448		4.239

Devido à complexidade do diagrama polifásico referente à liga, foi escolhida uma faixa reduzida de concentrações não chegando ao primeiro eutético, no intuito de evitar diferentes formas alotrópicas, que dificultariam a obtenção de propriedades termofísicas. Esta opção por ligas de baixa concentração ocasiona a ausência da reação eutética. Os resultados demonstram uma pequena diferença relativa nos valores de condutividade .

Na Figura 2 é apresentado um gráfico para uma liga contendo 8% em peso de Alumínio, na qual ocorrem a máxima diferença absoluta e erro relativo para esta faixa de concentrações, $8,75 \cdot 10^{-3} \text{ W/m.K}$ e 4,239%, respectivamente.

Nota-se na Figura 2 que a condutividade em paralelo atinge a máxima diferença a uma fração de líquido de aproximadamente 0,45, sendo neste ponto $8,75 \cdot 10^{-3} \text{ W/m.K}$ maior que a calculada pelo modelo em série.

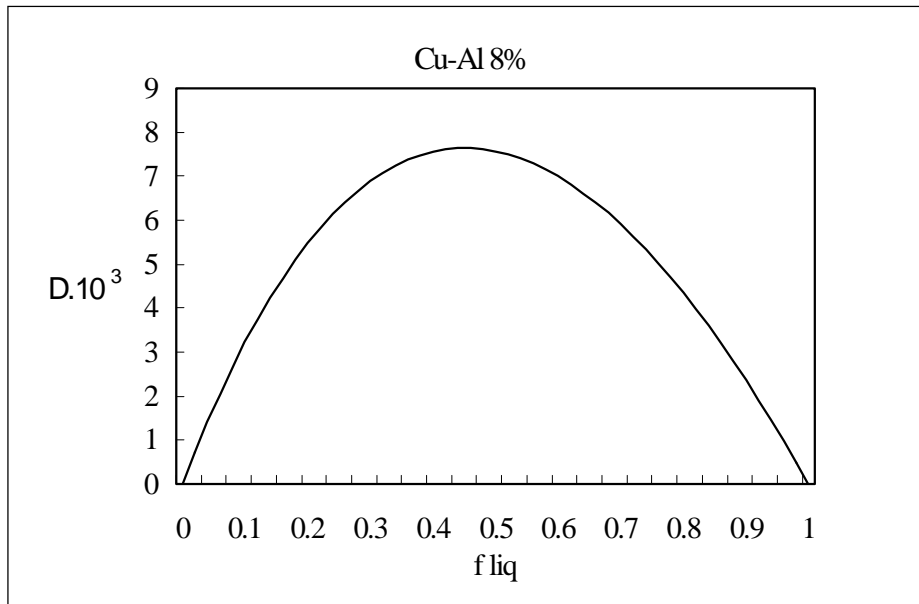


Figura 2. Diferença absoluta entre as condutividades térmicas calculadas para os dois modelos para uma liga de Cu-Al a 8%.

2.3 Ligas de Al-Cu (1-20%em peso)

Tabela 4. Resultados para uma liga de Al-Cu

C(%peso)	Ligas de Al-Cu			f_{liq}	f_{eut}	$E_{max}(\%)$
	k_{liq}	k_{sol}	$D_{max} \cdot 10^3$			
1	0.0957	0.21	22.278	0.403		14.575
2	0.0964	0.21	22.047	0.404		14.390
6	0.0993	0.21	21.148	0.406	0.013	13.676
8	0.1007	0.21	20.711	0.408	0.086	13.333
10	0.1021	0.21	20.284	0.409	0.159	12.998
14	0.1049	0.21	19.454	0.411	0.305	12.354
16	0.1064	0.21	17.458	0.416	0.378	11.037
20	0.1092	0.21	16.333	0.419	0.525	10.234

Neste caso é notada uma extensa faixa de concentração, de 5,65 a 33%, na qual a reação eutética ocorre durante a solidificação. O valor máximo de erro é considerável e inversamente proporcional a concentração da liga sendo máximo a concentração de 1%. Devido a ocorrência de uma reação eutética durante a solidificação a uma concentração de 5,65%, a coluna referente a fração de líquido na reação aparece preenchida em vários casos, representando a ocorrência da reação durante a solidificação. A Figura 3 demonstra, para uma liga de concentração inicial de 20%, a reação eutética ocorrendo a uma fração de líquido correspondente a 0,521 e o máximo erro absoluto neste exato valor. O valor para a diferença entre os modelos cresce à medida que aumenta a fração de sólido até sua total transformação

em um eutético durante a solidificação. Este evento anula os valores para o máximo erro relativo e máxima diferença absoluta calculados pelas fórmulas.

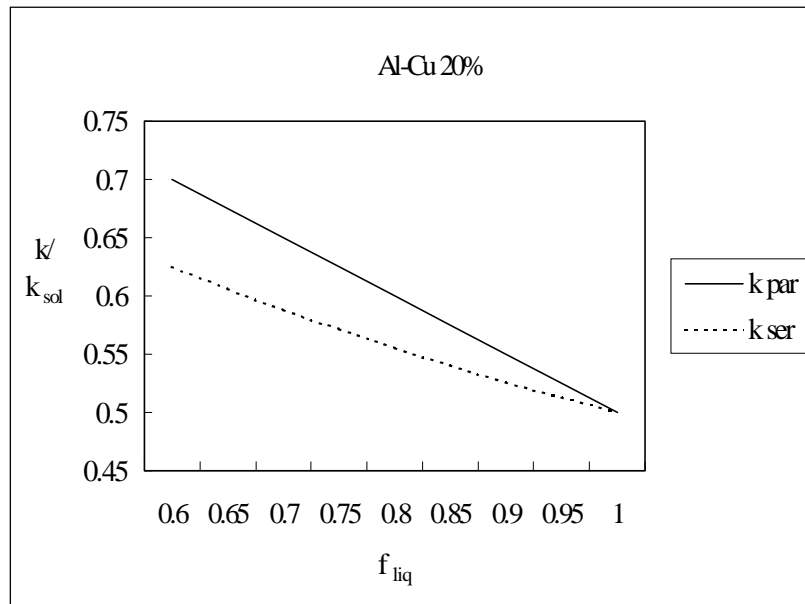


Figura 3. Condutividades térmicas adimensionais calculadas usando os dois modelos para uma liga de Al-Cu a 20%.

Neste caso, pode-se constatar que o máximo valor para o erro relativo entre as condutividades térmicas calculadas não ocorre em uma fração de líquido de 0,5, mas anteriormente, a 0,57, devido à reação eutética.

2.4 Ligas de Pb-Sn (1 a 50% em peso)

Tabela 5. Resultados para uma liga Pb-Sn

Ligas de Pb-Sn						
C(%peso)	k_{liq}	k_{sol}	$D_{max} \cdot 10^3$	f_{liq}	f_{eut}	$E_{max}(\%)$
1	0.0297	0.0297	0.000	0.500		0.024
10	0.0300	0.0297	0.001	0.501		2.360
15	0.0301	0.0297	0.002	0.502		5.285
30	0.0306	0.0297	0.006	0.504	0.253	20.838
40	0.0309	0.0297	0.011	0.505	0.487	36.693
50	0.0312	0.0297	0.014	0.506	0.721	45.716

Para esta liga, devido às pequenas diferenças entre as condutividades das fases, resultam valores pequenos de erro para todas concentrações (Tabela 5). As ligas relativas a Chumbo e Estanho caracterizam-se por um diagrama bifásico, que facilita o estudo destas, possibilitando o cálculo de valores para todas as concentrações iniciais de interesse. Não serão apresentadas figuras para estas ligas em função da obviedade dos resultados apresentados.

2.5 Ligas de Sn-Pb (1 a 30% em peso)

Os resultados apresentados na Tabela 6 reproduzem os valores reduzidos dos parâmetros de desvio da condutividade condutividade térmica efetiva característicos da liga.

Tabela 6. Resultados para uma liga Sn-Pb

C(%peso)	Ligas de Sn-Pb			f_{liq}	f_{eut}	$E_{max}(\%)$
	k_{liq}	k_{sol}	$D_{max} \cdot 10^3$			
1	0.0326	0.0326	0.000	0.500		0.0000
10	0.0323	0.0326	0.001	0.499	0.211	0.0020
15	0.0322	0.0326	0.001	0.498	0.351	0.0045
30	0.0317	0.0326	0.004	0.497	0.772	0.0130

2.6 Conclusão

Após a obtenção de resultados para ligas metálicas comuns notam-se valores consideráveis para o erro máximo na escolha do modelo em ligas como Al-Cu, destacando a necessidade de uma maior atenção na modelagem das equações de conservação, além do estudo da morfologia e espessura da região bifásica. Destacam-se também os erros inferiores a 1% para ligas de Pb-Sn. Para Cu-Al, também ocorrem pequenas diferenças em várias concentrações, que tornam desnecessária a escolha de um modelo diferenciado para a condutividade da região bifásica.

A hipótese de condutividade térmica constante em para a fase sólida é válida apenas para pequenos valores de concentração dando aos resultados em ligas de concentração alta, caráter apenas ilustrativo. Numa análise posterior torna-se necessário conhecer a influência destes desvios nos resultados da simulação do fenômeno através de métodos numéricos, assim como determinar qual dos parâmetros calculados, erro relativo e diferença absoluta, influem de forma mais significativa nos resultados da simulação.

2.7 Agradecimentos

M. V. A. Bianchi agradece o apoio recebido pelo CNPq – Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – através da bolsa de produtividade em pesquisa para realizar estudos nesta área. Os dois autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul através da concessão de bolsa de iniciação científica, processo número 98/50803.9.

3. REFERÊNCIAS

- American Society for Metals, 1969, “Metals Handbook”, 8ª edição.
- Bianchi, M. V. A. e Viskanta, R., 1995, “Thermal Conductivity of the Mushy Zone and the Completely Solidified Region during the Solidification of a Binary Alloy,” Proceedings of the 1995 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, San Francisco, November 1995 Transport Phenomena in Manufacturing and Materials Processing, HTD. Vol.317-2, pp. 323-331.
- Bianchi, M. V. A. e Viskanta, R., 1999, “Effective Thermal Conductivity of the Mushy Region during Solidification of Aqueous Solutions of Ammonium Chloride”, Proceedings

of the 1999 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Vol. HTD-364-2, pp. 255-264

- Brailsford, A. D. e Major, K. G., 1964. “The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials”, British Journal of Applied Physics. 15 : 313-319.
- Brandes, E. A., Brook, G. B. Smithells, 1991, “Metals Reference Book”, 7ª edição.
- Kurz, W. e Fischer, D.J., 1989, “Fundamentals of Solidification”, 3ª edição, Trans Tech Publications, Switzerland.
- Ohno, A., 1987, “Solidification”, Springer-Verlag, Berlin.
- Prescott, P. J. e Incropera, F. P., 1996, “Convection Heat and Mass Transfer in Alloy Solidification,” em D. Poulikakos (ed.), Advances in Heat Transfer, Academic Press, San Diego, California, pp. 231-338.
- Van Vlack, Lawrence Hall, 1973, “Princípios de Ciências dos Materiais”, 1ª edição, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil.