

APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL PARA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A LIGA Al-6%pCu-1%pSi

F. C. NASCIMENTO¹, M.C.C.PARESQUE², L. F. LA SALVIA², I. L. FERREIRA²

¹ Universidade Federal Fluminense, Programa de Programação em Engenharia Metalúrgica

² Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
E-mail para contato: ileao@puvr.uff.br

RESUMO – As ligas de alumínio baseadas no ternário Al-Cu-Si (ASTM 231.1) possuem considerável importância tecnológica devido a sua baixa densidade, relativamente baixo ponto de fusão e boa resistência mecânica específica comparadas ao aço. Essas ligas são empregadas na indústria automobilística e aeroespacial. No entanto, apesar de sua importância tecnológica, suas propriedades termofísicas, úteis aos processos de fabricação, que envolvam transferência de calor, como, soldagem, fundição e tratamentos termomecânicos, são escassas na literatura. Propõe-se nesse trabalho, um levantamento de algumas destas propriedades, como, massa específica em função da temperatura, entalpia de transformação e calores específicos para a liga Al-6%pCu-1%pSi, através da termodinâmica computacional. Os resultados simulados para massa específica em função da temperatura com relação aos resultados experimentais obtidos na literatura para as ligas de alumínio A319 e 7075 validam de forma satisfatória o modelo proposto.

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio vêm sendo muito utilizadas nas indústrias, como de aeronáuticas, que desde a década de 1930 substituiu muitas peças de metais por peças de alumínio, devido as suas propriedades peculiares como alta resistência mecânica específica, boa resistência à corrosão e reciclabilidade dentre outras propriedades físico-químicas. As propriedades resultantes que serão úteis para cada aplicação específica, determinadas pelos metais e usadas pela quantidade de cada metal na liga, pela estrutura do arranjo cristalino das ligas, pelo tamanho e arrumação dos cristais e pelos tratamentos adicionais que podem se realizar. Desta forma, a determinação experimental das propriedades termofísicas deveria contemplar espectro muito amplo de combinações de elementos de liga, o que na prática torna-se inviável pelo elevado custo de equipamentos e consumíveis. Para determinação experimental da massa específica com a amostra nas formas sólida, de pó, de pasta e líquida sob certas condições controladas de tempo e temperatura, a técnica mais empregada é a dilatométrica (Blum e Henderson, 2000). O método de levitação eletromagnética de gota, geralmente utilizado para medir propriedades termofísicas a elevadas temperaturas, foi pela primeira vez aplicada para medida de massa específica de líquidos por Brooks e colaboradores (Brooks *et al.*, 1997). Neste método, uma gota de metal de massa conhecida é aquecida e levitada, então imagens ópticas da gota são tomadas em três direções ortogonais que serão utilizadas para determinação do volume da gota. Recentes avanços desta técnica deram-se pelo rápido desenvolvimento das câmeras CCD e dos

métodos computacionais utilizados para analisar a geometria da gota (Quested e Brooks, 2010). Para as temperaturas de transformação, entalpias e calores específicos são utilizados equipamentos de análise térmica como o DTA (*Differential Thermal Analysis*) e o calorímetro diferencial DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) (Burkes *et al*, 2010).

Por outro lado, a termodinâmica computacional permite a simulação de propriedades termofísicas como, massa específica, calores específicos, calores de transformação em função da temperatura, pressão e composição, além da contribuição magnética, ordenação química/magnética, defeitos e estruturas cristalográficas, tensão superficial (Jácome *et al*, 2011), formação vítrea/amorfa, quantidades em equilíbrio ou em equilíbrio parcial/local, forças motrizes químicas, vários tipos de diagrama de fases estáveis e meta-estáveis, diagrama de propriedades de sistemas multicomponentes complexos para diversos tipos de materiais, deposições por CVD/PVD, simulação de solidificação Scheil-Gulliver, superfícies liquidus, diagramas Pourbaix, diagramas de Ellingham, coeficientes de partição, dentre outras (Ansara *et al*, 1997), a partir da combinação entre resultados experimentais de propriedades termodinâmicas como a energia livre de Gibbs para um conjunto de fases, associadas a certos elementos de liga. Utilizando-se do método de minimização de energia livre das fases presentes, permite a extrapolação matemática das propriedades para sistemas de ligas complexos multicomponentes com grande precisão. Um dos programas mais utilizados para este fim é o Thermo-Calc, suas bases de dados e a interface de comunicação entre um programa escrito em linguagem C e o Thermo-Calc denominado de TCAPI (*Thermo-Calc Application Programming Interface*).

Este trabalho apresenta um modelo numérico, desenvolvido em linguagem C, o qual se conecta em tempo real de execução ao Thermo-Calc e a base de dados TTAL7 (*ThermoTech Aluminum Thermal Database*) para determinação de propriedades termofísicas, tais como, entalpia, energia interna, energia livre de Gibbs, calores específicos, calores de reação, composição de fases e frações de fases, dentre outras que se fizerem necessárias para o cálculo da massa específica de ligas multicomponentes em função da temperatura para as fases sólida e líquida. Finalmente, são apresentados o calor específico em função da temperatura e os calores de transformação para o ternário Al-9%pSi-3%pCu.

2. MODELO NUMÉRICO

Uma vez que um sistema de ligas multicomponentes é definido, tal como o Al-Cu-Si, o banco de dados de termodinâmicos TTAL7 (*ThermoTech Aluminum Thermal Database v.7*) é inicializado pelo modelo numérico através da função `Gen_Phase_Diagram_Data` acessando a interface TCAPI. Em seguida, calores específicos, calores latentes, superfície liquidus, solidus e eutético, e coeficientes de partição são determinados para todo o sistema e armazenados em arquivo de dados algumas propriedades termofísicas. Para determinação da massa específica de ligas de alumínio em função da composição e da temperatura deve-se inicialmente fornecer ao modelo numérico as massas específicas dos elementos puros em função da temperatura para que sejam calculadas as massas específicas das fases presentes e suas respectivas frações volumétricas. O Thermo-Calc, a partir da seleção dos elementos que compõem a liga e das condições termodinâmicas de entrada como composição em massa dos elementos de liga, temperatura em Kelvin, pressão e número de moles da solução, fornece então as fases presentes, a composição destas fases e suas frações mássicas para as

dadas condições de entrada. O modelo numérico, através da interface TCAPI, solicita as seguintes informações ao Thermo-Calc: um vetor de caracteres contendo o nome de todas as fases presentes na base de dados, um vetor contendo somente as fases presentes no cálculo de equilíbrio para as condições dadas, um vetor para cada fase contendo a sua composição em fração mássica dos elementos de liga presente, e finalmente, um último vetor contendo as frações mássicas de todas as fases presentes na base de dados, na mesma ordem do vetor de caracteres com os nomes das fases para o equilíbrio nas condições de entrada.

A Equação 1 apresenta a soma de todas as frações mássicas, w_i , fornecidas para todas as fases presentes na base de dados,

$$\sum_{i=1}^{51} w_i = 1 \quad (1)$$

A Equação 2 fornece a massa específica de cada fase, calculada a partir do vetor que contém sua composição em massa dos elementos de liga que compõe cada fase e da massa específica dos elementos de liga presentes na fase para uma dada temperatura de entrada. Para fins de automação do processo, esse cálculo é realizado para as 51 fases e 23 elementos presentes na base, valores nulos de fração mássica dos elementos de liga indicam que os mesmos não se encontram presentes numa determinada fase.

$$\rho_{FCC_Al} = \frac{1}{\frac{w_{Al}^{FCC_Al}}{\rho_{Al}} + \frac{w_{Cu}^{FCC_Al}}{\rho_{Cu}} + \frac{w_{Si}^{FCC_Al}}{\rho_{Si}} + \dots} = \frac{1}{\sum_{j=1}^{23} \frac{w_j^{FCC_Al}}{\rho_j}} \quad (2)$$

A Equação 3 permite calcular a fração volumétrica de todas as fases presentes na base de dados, a partir das massas específicas, conforme Equação 2 e o vetor contendo as frações mássicas de todas as fases presentes na base de dados. Desta forma,

$$V_{FCC_Al} = \frac{\frac{w_{FCC_Al}}{\rho_{FCC_Al}}}{\frac{w_{FCC_Al}}{\rho_{FCC_Al}} + \frac{w_{LIQUID}}{\rho_{LIQUID}} + \frac{w_{FCC_Al}}{\rho_{FCC_Al}} + \dots} = \frac{\frac{w_{FCC_Al}}{\rho_{FCC_Al}}}{\sum_{k=1}^{51} \frac{w_k}{\rho_k}} \quad (3)$$

A massa específica da liga é calculada pelo emprego da Equação 4 por meio da combinação linear das frações volumétricas calculadas pela Equação 3 e das massas específicas obtidas pela aplicação da Equação 2 para todas as fases, logo

$$\rho_{Liga} = \sum_{k=1}^{51} V_k \rho_k \quad (4)$$

O fluxograma do modelo é apresentado na Figura 1

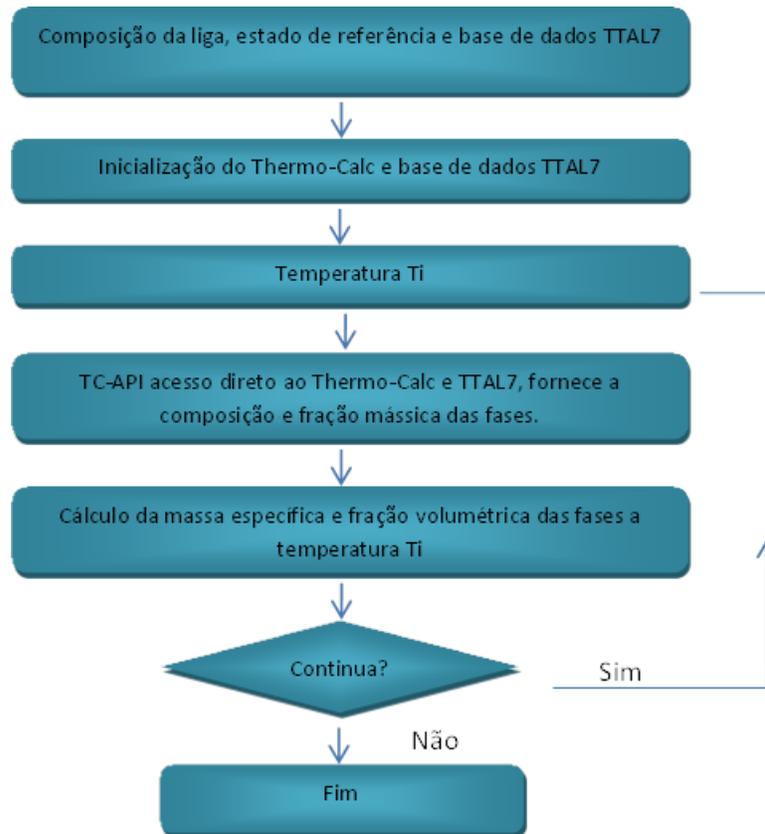


Figura 1 – Fluxograma do modelo termodinâmico para cálculo da massa específica em função da temperatura.

Os calores específicos e os calores de reação são obtidos diretamente do Thermo-Calc através do acesso a base de dados TTAL7 a partir dos dados de entrada de composição e temperatura conforme descrito por Jácome e colaboradores (Jácome *et al*, 2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para fins de validação do modelo termodinâmico utilizado para a previsão da massa específica de ligas multicomponentes em função da temperatura, foi realizado um confronto teórico-experimental para duas ligas presentes na literatura (Mills, 2002) cujas composições encontram-se na Tabela 1. Nas Figuras 2 e 3, observa-se boa concordância entre as previsões numéricas e os valores experimentais para todas as temperaturas no sólido e no líquido.

Tabela 1 – Composição química em [%p] das ligas.

Liga	Al	Cu	Mg	Mn	Ni	Si	Zn	Outros	
A319	89.4	3.0	0.1	0.4	0.4	5.0	1.0	0.5	
	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
7075	88.7	0.2	1.6	0.5	2.5	0.4	0.4	0.2	5.6

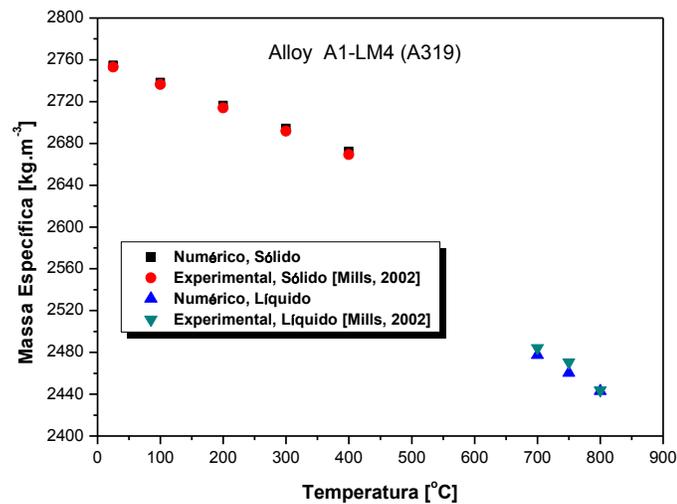


Figura 2 – Confronto numérico-experimental para a massa específica em função da temperatura.

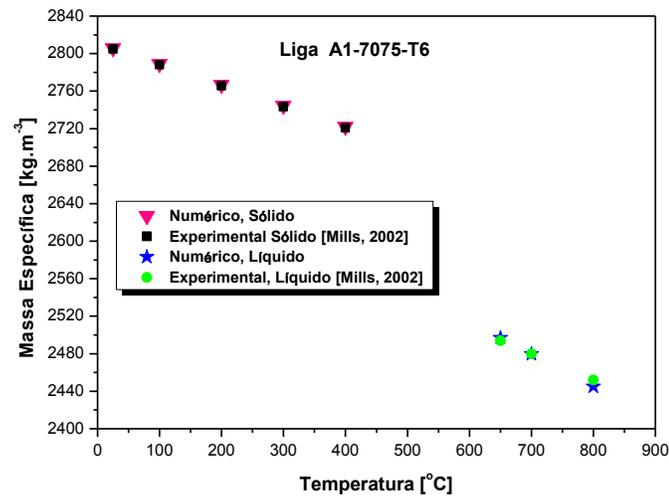


Figura 3 – Confronto numérico-experimental para a massa específica em função da temperatura.

A Figura 4 apresenta a previsão numérica da massa específica em função da temperatura para a liga do sistema ASTM 319.2 de composição Al-6%pCu-1%pSi.

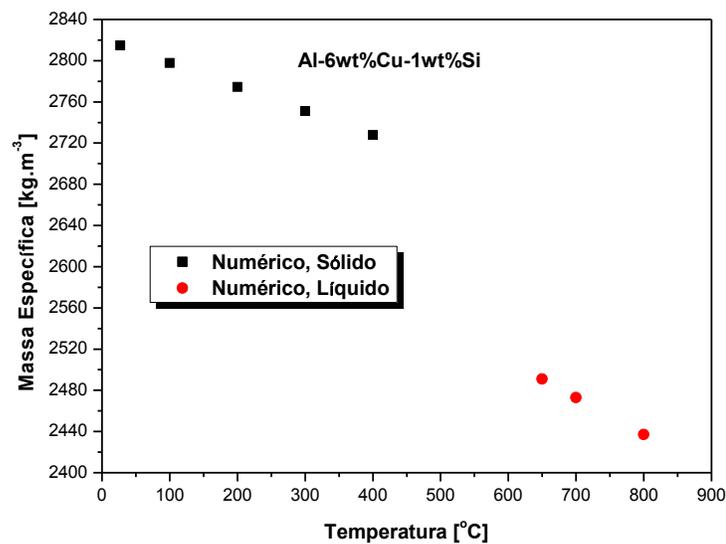


Figura 4 – Previsão numérica para a massa específica em função da temperatura.

A Figura 5 apresenta os calores específicos em função da temperatura a liga Al-6%pCu-1%pSi.

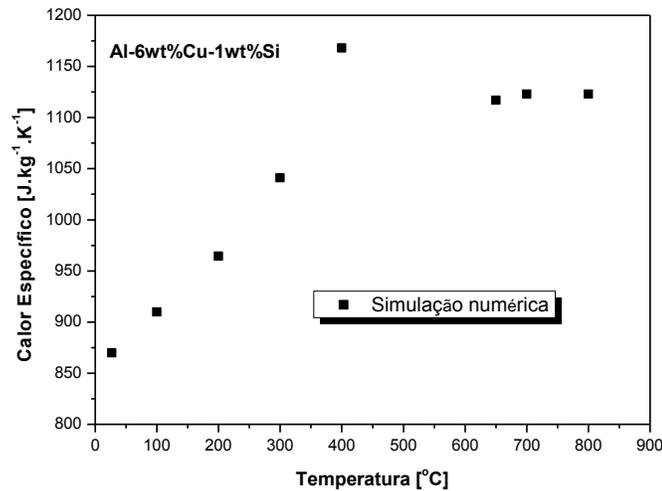


Figura 5 – Previsão numérica para o calor específico em função da temperatura.

A Tabela 2 apresenta os calores de transformação para as fases presentes com os respectivos intervalos de temperatura.

Tabela 2 – Temperaturas e calores de transformação da liga Al-6%pCu-1%pSi.

Propriedades	Símbolo	Unidade	Valores
Temperatura <i>liquidus</i>	T_L	°C	638
Temperatura de Transformação do Silício	T_{Si}	°C	530,2
Temperatura Eutética Final	T_{EE}	°C	527,6
Temperatura de Fusão	T_F	°C	513,2
Calor Latente de Fusão – de 638 a 530,2 °C	ΔH_1	J.kg ⁻¹	289600
Calor Latente de Fusão – de 530.2 a 527,60 °C	ΔH_2	J.kg ⁻¹	15800
Calor Latente de Fusão – ate 513,20 °C	ΔH_3	J.kg ⁻¹	57200

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados numéricos e experimentais obtidos para a massa específica em função da temperatura para as ligas de alumínio A356 e 7075 pode-se afirmar que o modelo numérico desenvolvido através do acoplamento do programa Thermo-Calc e base de dados TTAL7 com um código numérico escrito em linguagem C que acessa e comanda o Thermo-Calc pelo emprego da interface TCAPI para a determinação numérica da massa específica de ligas multicomponentes é

bastante preciso em suas previsões. Para se calcular a massa específica e a fração volumétrica das fases utilizou-se um conjunto de equações bastante simples, a determinação das fases presentes, suas frações e composições mássicas foram calculadas pelo Thermo-Calc considerando-se os termos de excesso de forma que os erros oriundos dos dados volumétricos calculados de forma simplificada pelo modelo numérico fossem minimizados. Uma das vantagens relativa ao presente modelo é que calores específicos e de reação podem ser obtidos diretamente pela variação da temperatura acima da curva liquidus até a temperatura ambiente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Fundação Carlos Chagas de Amparo à Pesquisa – FAPERJ, do Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq e da Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior – CAPES.

6. BIBLIOGRAFIA

BLUMM, J.; HENDERSON, H. B. Measurement of the volumetric expansion and bulk density of metals in the solid and molten regions. *High Temp – High Press*, v. 32, 2000.

FERREIRA, I. L.; VOLLER, V. R.; NESTLER, B.; GARCIA, A. Two-dimensional numerical model for the analysis of macrosegregation during solidification. *Comp Mater Sci*, v. 46, p. 358-366, 2009.

JÁCOME, P. A. D.; LANDIM, M. C.; GARCIA, A.; FURTADO, A. F.; FERREIRA, I. L. The application of computational thermodynamics and a numerical model for the determination of surface tension and Gibbs Thomson coefficient of aluminum based alloys. *Thermochim Acta*, v. 523, p. 142-149, 2011.

MILLS, K. C.; *Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys*. Cambridge. Woodhead Publishing. 2002.

MOUTINHO, D. J.; GOMES, L. G.; ROCHA, O. L.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. Thermal Parameters, Microstructure and Porosity During Transient Solidification of Ternary Al-Cu-Si Alloys. *Mater Sci Forum*, v. 730-732, p. 883-888, 2012.

QUESTED, P.; BROOKS, R. Measurement of Thermophysical Properties at High Temperatures for Liquid, Smisolid, and Solid Commercial Alloys. ASM Handbook, *Metals Process Simulation*, v. 22B, 2010.

FERREIRA, I. L.; MOUTINHO, D. J.; GOMES, L. G.; ROCHA, O. L.; GARCIA, A. Modeling and experimental analysis of macrosegregation during transient solidification of a ternary Al-6wt%Cu-1wt%Si alloy. *Philosophical Magazine Letters*, v. 89, p. 769-777, 2009.