

ESTUDO NUMÉRICO DO MODELO DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA DA REGIÃO BIFÁSICA DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS

**Numerical study of the effective thermal conductivity model of the mushy
region during the solidification of binary mixtures**

SILVA, C.V.

METZ, M.

BIANCHI, M.V.A.

RESUMO: Durante a solidificação de ligas é comum a ocorrência de instabilidade morfológica na interface sólido-líquido resultando na formação de uma região bifásica (*Mushy Region*) entre as fases presentes. A modelagem matemática dos processos difusivos torna-se então dependente de modelos efetivos que caracterizem corretamente os processos de transporte da região bifásica. Neste trabalho, a partir da simulação numérica do processo de solidificação, busca-se comparar os resultados obtidos utilizando-se três modelos distintos para a condutividade térmica efetiva, relacionando-os, quando possível, com resultados experimentais presentes na literatura. Desta forma, pode-se orientar a escolha de um modelo coerente para a simulação numérica da solidificação de soluções. O processo de solidificação é considerado unidimensional, puramente difusivo e as equações diferenciais governantes são discretizadas pelo método dos volumes finitos e resolvidas por um algoritmo TDMA (*Tri Diagonal Matrix Alghorithm*).

Palavras-chave: Transferência de calor, solidificação de ligas binárias, região bifásica, condutividade térmica efetiva, método dos volumes finitos.

ABSTRACT: During the solidification process of alloys is common occur morphological instabilities on the solid-liquid interface resulting at formation of mushy region between the phases. The mathematical modeling of the diffusion processes becomes dependent of the

effective models that properly characterizing the process of transport of the properties on the mushy region. The aim of this work, using numerical simulation to predict the solidification processes, is to compare the results using tree specific models for the effective thermal conductivity, relating them, where possible, with experimental data presented at literature. At this way, it is possible to better choose a coherent model to numerical simulation of the solidification processes. The solidification process was considered as one-dimensional, purely diffusive, and the differential conservation equations are discretized using the finites volumes method and solved by TDMA - Tri Diagonal Matrix Algorithm.

Keywords: Heat transfer, solidification of binary alloys, mushy region, effective thermal conductivity, finite volume method.

Introdução

A solidificação de ligas é um fenômeno comum a vários processos tecnológicos, abrangendo diversas áreas do conhecimento, desde a metalurgia até a criopreservação de células (SILVA; BIANCHI, 2006). Para processos de fabricação, como lingotamento contínuo, fundição, soldagem e recobrimento metálico, entre outros, existe um grande esforço em compreender e prever os problemas de descontinuidades de propriedades do metal envolvido. Eventos como segregação de soluto, gaseificação e trincas de solidificação são comuns aos processos e podem ser mais bem entendidos com o estudo numérico da solidificação. Da mesma forma, mesmo em áreas distintas como a bioengenharia, o fenômeno em questão é utilizado para preservação de células, em processos extremamente controlados nos quais a variação excessiva da concentração pode determinar a perda do material utilizado.

A solidificação de uma substância pura ou de uma solução (misturas de substâncias) apresenta uma complexa variedade de efeitos físicos. A interface sólido-líquido é uma região de contorno em movimento, na qual o calor latente é liberado. De fato, a própria posição da interface é uma incógnita inicial do problema. Um dos desafios no estudo da solidificação é a correta modelagem matemática das propriedades difusivas desta região, já que esta não é plana na maior parte das aplicações. Além disso, a densidade varia entre as fases líquida e

sólida durante a solidificação podendo assim causar deformações na geometria em estudo. Finalmente, se o fenômeno ocorre em um campo gravitacional o material em estudo estará sujeito a convecção natural, o que dificulta ainda mais a solução de problemas reais. Durante a modelagem da solidificação de qualquer liga binária, além das equações de conservação típicas dos fenômenos de transporte, deve-se recorrer a um diagrama de fases que seja possível relacionar as temperaturas e as concentrações com os possíveis estados de equilíbrio termodinâmico do material. Assim, devido ao grande interesse em se modelar processos de solidificação, inúmeros autores que trabalham nesta área têm desenvolvido vários modelos matemáticos, capazes de simular o comportamento desses processos. Existem modelos capazes de simular a solidificação de substâncias puras, as quais solidificam a uma temperatura fixa. Existem também modelos para substâncias multicomponentes que solidificam sob uma faixa de temperaturas. Muitas vezes a solidificação pode ser estimulada a ocorrer de maneira a se formar uma frente de solidificação. Com isso existe também a necessidade de se ter modelos capazes de descrever este tipo de processo. Existem modelos matemáticos já derivados, capazes de prever processos de solidificação de sistemas multicomponentes. Uma revisão de alguns destes modelos tais como os baseados na teoria de mistura, modelo continuum de mistura e modelo da média no volume são apresentados por Viskanta (1990), onde são feitas comparações e comentários sobre as limitações de cada um dos modelos. Um dos modelos mais utilizados, devido à sua maior simplicidade, é o modelo baseado na teoria de mistura do continuum, derivado por Bennon e Incropera (1987). O trabalho desenvolvido por Christenson et al. (1989) apresenta um estudo numérico utilizando o modelo de mistura do continuum de Bennon e Incropera (1987) para o processo de solidificação de uma substância multicomponente de cloreto de amônia e água em uma cavidade retangular. Nesse trabalho é feita uma comparação dos resultados obtidos por Bennon com os obtidos experimentalmente por Christenson obtendo-se uma boa concordância. Em outro trabalho, Prescott, Incropera e Bennon (1991) desenvolveram um estudo sobre processos de solidificação baseado na teoria de mistura do continuum, fazendo uma comparação com o método da média no volume, particularmente sobre as equações de momentum, comprovando a validação do modelo de mistura. Prakash e Voller (1989) apresentaram alguns aspectos numéricos para a solução das equações do modelo de mistura

do continuum em problemas envolvendo mudança de fase de sólido para líquido em materiais multicomponentes. Em outro trabalho, Low et al. (2003) realizaram a simulação numérica do processo de resfriamento de uma liga ternária contendo água, cloreto de sódio, agente crioprotetor e células em suspensão, no interior de uma bolsa plástica. O modelo “continuum” também foi considerado. Chakraborty e Dutta (2002) realizam um estudo sobre o processo de solidificação unidirecional transiente de uma liga binária. Nesse trabalho, considera-se que a condução seja o mecanismo de transferência de calor dominante no processo. A solução utiliza uma técnica analítica de solução das equações de conservação de energia e de massa incorporando-se as informações do diagrama de fase da mistura para a determinação das frações de sólido e de líquido, além da avaliação das variações das propriedades termodinâmicas na região bifásica. A formulação desenvolvida é testada para uma solução de $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$, e os resultados são comparados com resultados de simulação numérica obtendo-se boa concordância. Em outro trabalho, Rosam, Jimack e Mullis (2007) realizaram um estudo numérico do processo de solidificação de ligas binárias com formação de cristais dendríticos, usando um esquema de interpolação completamente implícito para o passo de tempo na solução das equações de conservação governantes do problema da solidificação. Considerando a grande não linearidade dessas equações, eles demonstram que o método completamente implícito apresenta vantagens consideráveis quanto à convergência e o tempo computacional, ao se comparar com aos métodos explícitos de solução.

Em um trabalho experimental, Tan (2008) investigou o processo de solidificação de uma liga binária de cloreto de amônia e água numa cavidade retangular onde a solidificação era forçada a acontecer do fundo da cavidade em direção a parte superior. O experimento foi realizado para diferentes concentrações iniciais de cloreto de amônia, considerando regiões hipoeutéticas, eutéticas e hipereutéticas. O principal objetivo do trabalho foi o de estudar o desenvolvimento da região bifásica (*Mushy Region*), e as interações da convecção do líquido sobre a frente de solidificação dessa região, compreendida por fases sólida e líquida para diferentes concentrações iniciais de cloreto de amônia. No trabalho desenvolvido por Li, Zhang e Wu (2010) é apresentado um estudo numérico e experimental do processo de solidificação de ligas metálicas binárias considerando uma frente de solidificação plana. Eles comparam os dados obtidos com a simulação numérica com os dados experimentais do

processo de solidificação, principalmente com relação ao arrasto de soluto na frente de solidificação. O método usado para avaliar numericamente a força de arrasto do soluto na região bifásica é o método H-S desenvolvido por Hillert and Sundman (1976).

No presente trabalho busca-se um melhor entendimento do processo de solidificação através da simulação numérica do processo pelo método dos volumes finitos (PATANKAR, 1980). Basicamente pretende-se alcançar, através de simulação numérica, um melhor entendimento sobre a influência dos desvios de valores para a condutividade térmica efetiva da região bifásica durante o processo de solidificação de soluções salinas. São utilizadas soluções aquosas de cloreto de sódio, e o domínio gerado para o estudo representa as cavidades utilizadas em criopreservação de células.

Modelagem Matemática

Levando em consideração os objetivos do presente estudo utilizam-se as hipóteses de mesma densidade para as fases além de difusividade de espécies nula para as fases sólidas da solução. Pelo mesmo motivo, também são desprezados os termos advectivos das equações de conservação. Desta forma, o problema físico é descrito matematicamente pelas equações de conservação de energia, Eq. (1), e conservação de espécies químicas, Eq. (2), apresentadas abaixo (BENNON; INCROPERA, 1987).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) = \nabla \cdot (\kappa_{eff} \nabla T) + \rho_\alpha \Delta h_{l \rightarrow \alpha} \frac{\partial f_l}{\partial t} + \rho_e \Delta h_{l \rightarrow e} \frac{\partial f_e}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) = \nabla \cdot (\rho_l f_l D_l^\alpha \nabla C) + \nabla \cdot [\rho_l D^\alpha (\nabla C_l - \nabla C)] \quad (2)$$

Os coeficientes efetivos de difusão são dependentes da morfologia dos cristais. Devido à importância da difusão de calor no processo será dada especial atenção a condutividade térmica efetiva, κ_{eff} . A difusividade das fases sólidas da solução é considerada nula, portanto torna-se desnecessária a utilização de um modelo efetivo para a difusão de espécies químicas.

As frações de volume das fases são incógnitas das equações assim como a concentração e a temperatura. Estas frações podem ser calculadas a partir do diagrama de fase da liga binária e da consideração de equilíbrio termodinâmico. Para que possa ser assumido o equilíbrio termodinâmico local, o processo deve ter uma baixa taxa de solidificação, viabilizando desta forma o uso de um diagrama de fases. Dependendo da região de interesse do diagrama de fases, a linha *liquidus*, acima da qual só existe a fase líquida é determinada por uma relação entre a temperatura e a concentração do material. Para uma solução aquosa hipoeutética de cloreto de sódio esta relação pode ser definida por um polinômio de segundo grau dado por

$$T_{liq} = -0,0200545.C_2 + 1,148752.C - 57,36121 \quad (3)$$

onde C é a concentração e T_{liq} é a temperatura da linha *liquidus* do diagrama de fases. Para soluções aquosas de cloreto de sódio a temperatura em que ocorre a reação eutética é de -21,1°C. Os valores mínimo e máximo para a condutividade térmica efetiva de meios compostos correspondem aos modelos de resistências em série e de resistências em paralelo, respectivamente (BRAILSFORD; MAJOR, 1964). A condutividade térmica efetiva máxima é determinada pelo modelo de resistências em paralelo através de

$$\kappa_{par} = \sum_i f_i \kappa_i = f_l \kappa_l + f_s \kappa_s \quad (4)$$

enquanto que o valor mínimo dessa propriedade de transporte é calculado pelo modelo de resistências em série como

$$\kappa_{serie} = \left(\frac{\sum_i f_i}{\kappa_i} \right)^{-1} = \left(\frac{f_l}{\kappa_l} + \frac{f_s}{\kappa_s} \right)^{-1} \quad (5)$$

Além destes é possível utilizar um modelo que retorne valores intermediários através de uma média geométrica dado por

$$\kappa_{geom} = \kappa_l^{f_l} \cdot \kappa_s^{f_s} \quad (6)$$

onde f_l e f_s são as frações volumétricas do líquido e do sólido, respectivamente, e κ_l e κ_s são as condutividades térmicas dessas duas fases, respectivamente. Resultados para os três modelos são apresentados na Fig. 1.

Em estudos de solidificação de ligas, a condutividade térmica efetiva da região bifásica geralmente tem sido calculada através do modelo de resistências em paralelo (PRESCOTT; INCROPERA, 1996). O uso deste modelo assume que os cristais são celulares orientados na direção do fluxo de calor. No entanto, solidificação dendrítica é muito comum para soluções salinas, de forma que há partes da região bifásica em que o modelo de resistências em série seria mais apropriado. Assim, a condutividade térmica efetiva da região bifásica tem, necessariamente, um valor intermediário entre os valores calculados através dos dois modelos.

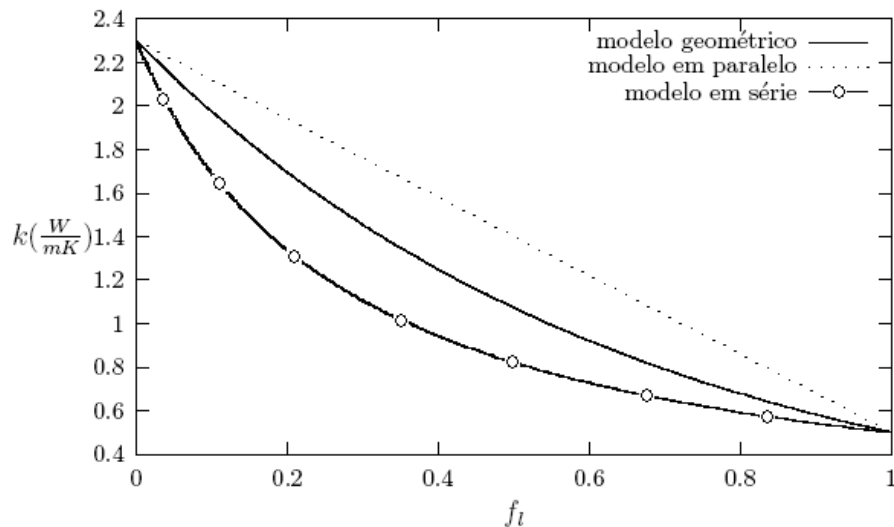


Figure 1: Condutividades térmicas efetivas calculadas a partir dos três modelos.

Propriedades Termofísicas

A condutividade térmica efetiva de soluções aquosas pode ser calculada através de (ZAYTSEV; ASEYEV, 1992)

$$\kappa_{sol} = \kappa_a \left(1 - \sum_i (\beta_i C_i) \right) \quad (7)$$

onde κ_{sol} é a condutividade térmica da solução, κ_a é a condutividade térmica da água, ambas em W/m.K, β_i são coeficientes de ajuste, e C_i as concentrações mássicas do sal na solução. Para soluções aquosas de NaCl o valor da constante β_i é 0,1536 com uma incerteza de 0,0034 (BIANCHI; VISKANTA, 1999-a, BIANCHI; VISKANTA, 1999-b). A condutividade térmica da água pode ser calculada através da correlação polinomial

$$\kappa_a = 0,5545 + 0,00246T - 1,184 \times 10^{-5} T^2 \quad (8)$$

onde T é a temperatura da água em °C ($0^\circ C \leq T \leq 100^\circ C$), com uma incerteza de 0,01 W/m.K.

As temperaturas na região bifásica de misturas eutéticas têm valores entre a temperatura da transformação eutética (mínimo) e a temperatura *liquidus* (máxima). Para soluções aquosas de sais com concentração hipoeutética (ricas em água), a temperatura *liquidus* é necessariamente inferior a 0°C. Infelizmente, não foram localizados dados de condutividade térmica da solução salina para temperaturas inferiores a 0°C. De forma que a condutividade térmica da água líquida foi a calculada em 0°C, igual a 0,5545 W/m.K, em todas as situações estudadas.

Por outro lado, a partir do diagrama de fases nota-se ainda que a concentração da fase líquida na região bifásica aumenta (solução hipoeutética) durante o processo de solidificação. Desta forma, a condutividade térmica do líquido entre os cristais não é uniforme, sendo menor quanto menor for a fração de líquido. No presente estudo, a condutividade térmica do líquido é considerada uniforme e igual a da solução na concentração inicial a 0°C.

Uma vez que somente soluções hipoeutéticas são consideradas, o sólido formado na região bifásica é gelo puro, cuja condutividade térmica foi considerada constante e igual a 2,3 W/m.K (WASHBURN, 1928).

A Tab. 1 apresenta os valores da condutividade térmica, calor específico, difusividade de espécies químicas e densidade das fases para o processo de solidificação da solução de água e cloreto de sódio.

Tabela 1 - Propriedades termofísicas (WASHBURN, 1928).

Fase	NaCl	Líquida	Eutética
k (W/m.k)	2.3	0.562	1.91
ρ (kg/m ³)	1077	1077	–
c (J/kg.K)	1945	3911	1690
D (m ² /s)	1.611×10^{-9}	-	-

Solução das equações

O sistema de equações diferenciais de conservação de energia e de espécies químicas é parabólico no tempo e elíptico no espaço. A partir do método dos volumes finitos pode-se discretizar o domínio de estudo a fim de obter um sistema de equações algébricas. O sistema de equações algébricas obtido é então resolvido através um algoritmo TDMA (*Tri Diagonal Matrix Alghoritm*) (PATANKAR, 1980) em todo o domínio de cálculo, aqui considerado unidimensional.

O domínio espacial representa uma cavidade que consiste em uma bolsa plástica representada por 10 volumes além da solução salina contida em 92 volumes. O comprimento total de meio domínio incluindo a bolsa corresponde a 4 mm. O tempo é discretizado em incrementos de 1 segundo por todo o domínio temporal. São utilizados dois critérios de convergência para cada passo de tempo: a variação relativa do volume solidificado deve ser menor que 10^{-3} e a variação relativa da temperatura deve ser menor que 10^{-5} .

O calor necessário para a mudança de fase é retirado a partir da bolsa plástica e representado na simulação através da variação de temperatura dos volumes externos da bolsa.

Esta condição de contorno é representada por um comportamento linear da temperatura em função do tempo dado por

$$T_{bolsa} = \alpha T + T_{inicial} \quad (9)$$

onde α é a taxa de resfriamento dos volumes. Devido à simetria do problema este é resolvido apenas para meio domínio, o que impõe a condição de contorno adiabática ao final da malha computacional.

As instabilidades da solução que geram problemas de convergência tornam necessária a utilização de sub-relaxações da solução durante o processamento. A validação da modelagem do processo de solidificação da solução salina foi feita através da simulação de um caso semelhante ao resolvido por Bianchi e Viskanta (1994), obtendo-se boa concordância.

Resultados

A partir da modelagem matemática e utilização do método dos volumes finitos para a discretização das equações de conservação, tornou-se possível a obtenção da solução das distribuições de temperatura, concentração, fração de líquido e posição das linhas *solidus* e *liquidus* em todo o domínio a cada passo de tempo. Nos casos estudados utilizaram-se taxas de resfriamento de -1 °C/min, -10 °C/min e -100 °C/min.

A partir do cálculo das condutividades térmicas efetivas da região bifásica utilizando-se os três modelos apresentados foi possível comparar os desvios apresentados entre estes com relação às diferenças entre as soluções para o campo de temperaturas e as posições das linhas *solidus* e *liquidus* para cada modelo. No trabalho desenvolvido por Metz e Bianchi (2000), os autores apresentam os desvios entre os valores de condutividade térmica efetiva na região bifásica utilizando-se para o cálculo os modelos limitantes de resistência em paralelo e em série, apresentados nas Eqs. (4) e (5), respectivamente. A Fig. 2 apresenta os desvios relativos médios (\bar{E}) entre os valores de condutividade térmica, calculados utilizando os modelos em série e em paralelo, para diversas concentrações iniciais de uma solução aquosa de cloreto de sódio.

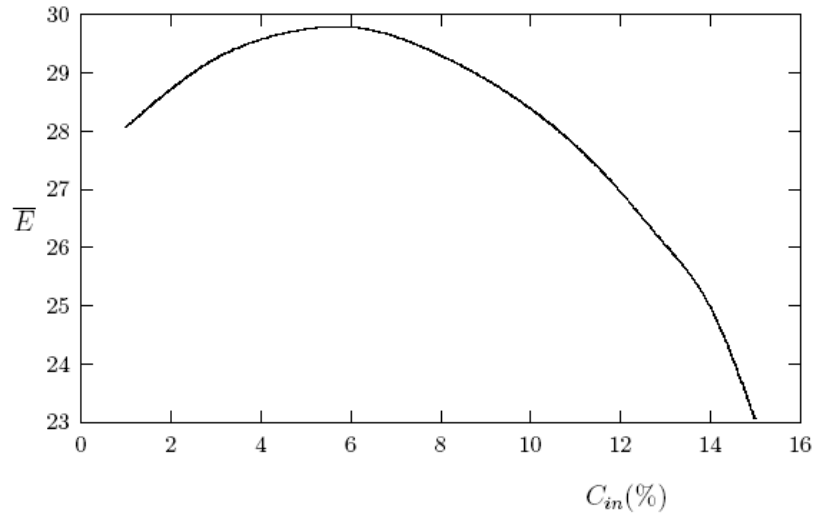


Figure 2: Média dos desvios entre as condutividades térmicas efetivas utilizando-se os modelos em paralelo e em série para diversas concentrações de uma solução aquosa.

A curva em questão evidencia diferenças entre os valores próximos a 30% para uma concentração inicial de 6%. A análise de influência dos resultados apresentados na Fig. 2 é conduzida inicialmente com a comparação dos perfis de temperatura adquiridos usando-se os três modelos para concentrações iniciais de 1%, 6% e 10%.

O perfil de temperaturas é adimensionalizado a partir de:

$$\tau = \frac{T - T_{base}}{T_{inicial} - T_{base}} \quad (10)$$

e o espaço é adimensionalizado a partir de

$$\chi = \frac{x}{x_{base}} \quad (11)$$

A Fig. 3 apresenta três perfis de temperatura para a solidificação a uma taxa de resfriamento de $-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As variações nas inclinações das curvas ocorrem devido às diferentes condutividades entre as regiões sólida, líquida e bifásica. A curva correspondente

ao instante de 10 segundos não apresenta diferenças, pois o resfriamento ainda não é suficiente para iniciar o processo de solidificação da solução. No instante de tempo equivalente a 40 segundos é possível verificar a ausência de semelhança entre as curvas. No entanto, este valor é mínimo e não se desenvolve mesmo com a continuidade do processo de solidificação da solução. Assim, como também ilustrado na Fig. 4, em concentrações intermediárias como 6%, as distribuições apresentadas não coincidem, em consequência, os erros em função da escolha de um modelo efetivo podem prejudicar a validação dos resultados da simulação numérica. Estes resultados coincidem com os valores apresentados na Fig. 2.

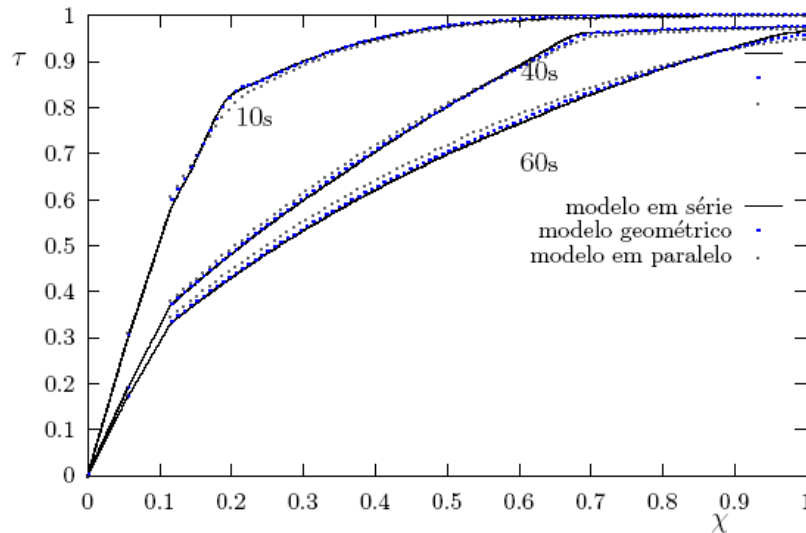


Figure 3: Perfis de temperatura para uma solução aquosa de NaCl com concentração inicial de 1%.

Aumentando a concentração inicial da solução para 10% obtém o perfil apresentado na Fig. 5, o qual retorna um comportamento semelhante a da solução com concentração inicial de 1%. Após a definição de uma faixa de concentração crítica para a escolha dos modelos, busca-se conhecer a influência de diferentes taxas de resfriamento nos resultados. As taxas utilizadas correspondem a 1 °C/min, 10 °C/min e 100 °C/min.

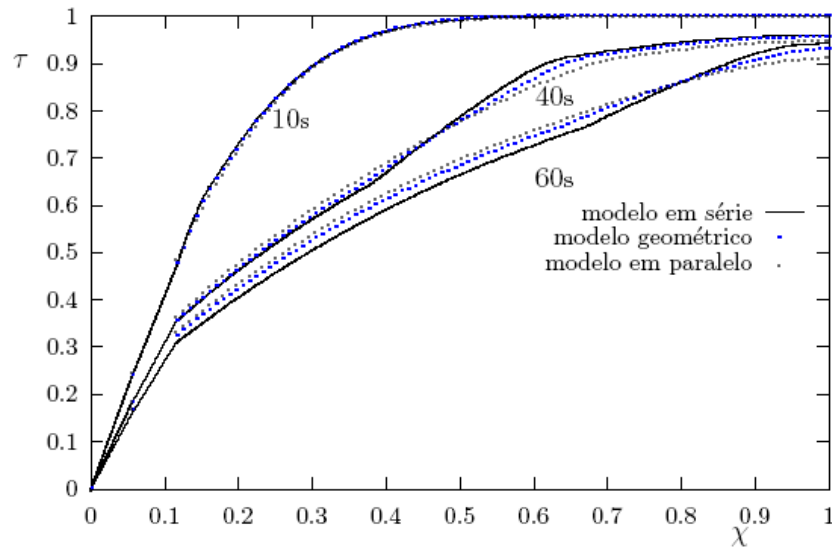


Figure 4: Perfis de temperatura para uma solução aquosa de NaCl com concentração inicial de 6%.

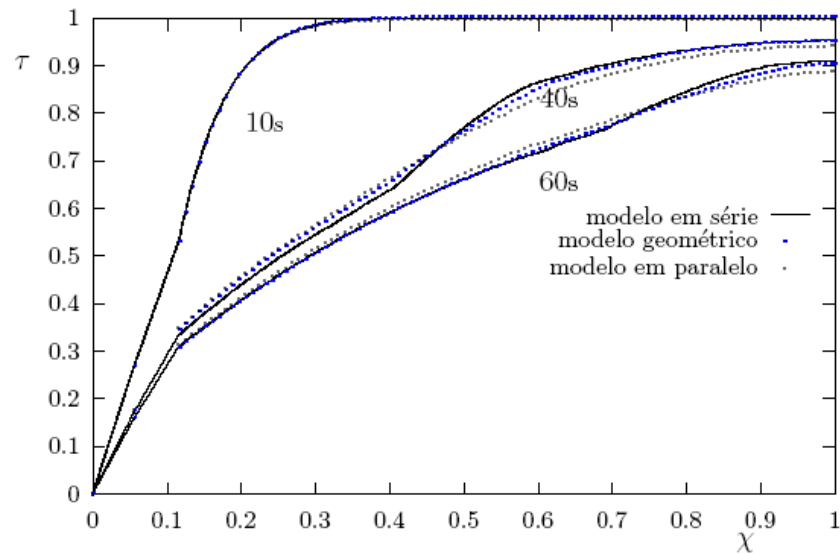


Figure 5: Perfis de temperatura para uma solução aquosa de NaCl com concentração inicial de 10%.

No entanto, para taxas próximas a 10 °C/min apresentam-se diferentes resultados para cada modelo. Este comportamento se mantém com o aumento da taxa de resfriamento. A explicação desta tendência está no fato de que embora para baixas taxas de resfriamento e

espessura da região bifásica maior, a difusividade térmica possibilita uma retirada de calor mais homogênea em todo o domínio. Isto gera um gradiente de temperatura menos elevado durante o processo, o qual diminui a importância da condutividade térmica efetiva da região bifásica no processo de solidificação. Em um caso de resfriamento intermediário (aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) a presença de uma larga espessura da região bifásica, adicionada a um gradiente de temperatura elevado, torna a condutividade térmica efetiva da região bifásica importante para o crescimento das frentes de solidificação. Com o aumento da taxa de resfriamento este gradiente tende a aumentar, no entanto a elevada taxa de solidificação diminui a espessura da região bifásica e, com isso, diminui a influência da condutividade térmica dessa região na posição das frentes de solidificação

A Fig. 6 apresenta as frentes de solidificação correspondentes à linha *solidus* do diagrama de fases. Ao contrário do esperado, nota-se que para uma baixa taxa de resfriamento ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), a contribuição das diferenças entre as condutividades geradas por diferentes modelos não afetam as posições das frentes de solidificação.

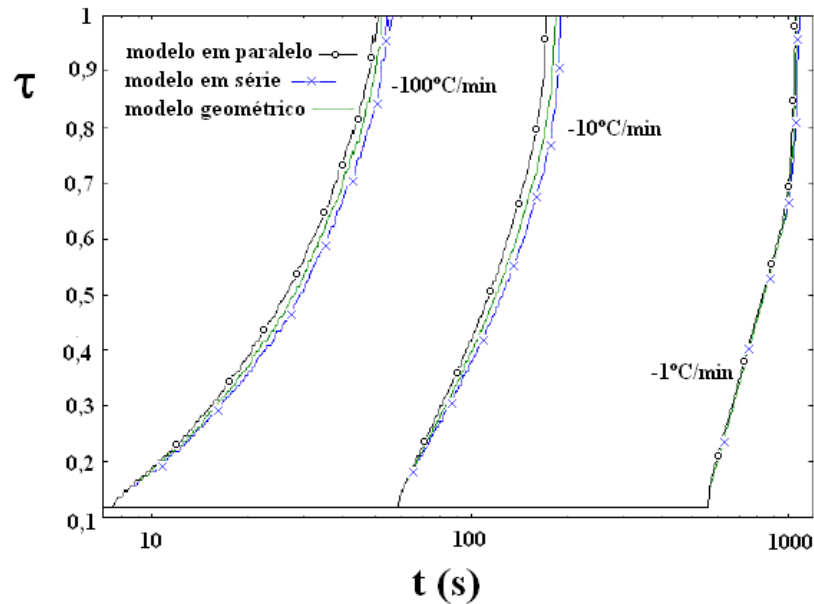


Figure 6: Linha *solidus* para três diferentes taxas de resfriamento em uma solução com concentração inicial de 6%.

Conclusões

Assim como afirmado anteriormente, a faixa crítica para diferença entre os valores se encontra na região intermediária da faixa de concentração mínima e a concentração eutética. Os perfis de temperatura evidenciam qualitativamente a influência destas diferenças no comportamento do fenômeno de solidificação.

Em relação à influência das taxas de resfriamento nos resultados das simulações pode-se dizer que: a preocupação com a escolha de um modelo de condutividade térmica efetiva não deve se basear apenas na espessura da região bifásica e sua contribuição para a resistência térmica equivalente do domínio. Deve-se levar em conta a distribuição de temperaturas presentes no problema, a qual define a participação da condutividade térmica efetiva no processo de solidificação.

Embora os valores de condutividade térmica variem sensivelmente para as soluções aquosas de NaCl, os resultados da simulação, de maneira geral, não foram influenciados por estes desvios.

AUTORES

Cristiano Vitorino da Silva¹ – Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Brasil, atualmente é professor e coordenador do Curso de Engenharia Industrial Mecânica da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI – Campus de Erechim.

Maurício Metz – Engenheiro Mecânico pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Brasil.

Marcus Vinícius Andrade Bianchi – Doutor em Engenharia Mecânica pela Purdue University, P.U., Estados Unidos.

1- Correspondence to: cristiano@uricer.edu.br; Campus II – RS 331, nº345, Bairro Demoliner, Erechim, RS.

REFERENCES

- BENNON, W.D.; INCROPERA, F.P., 1987. **A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems - I. model formulation**, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **30**, 2161.
- BIANCHI, M.V.A.; VISKANTA, R., 1994. **On the morphology of ice crystals grown from ammonium chloride solutions**, In: *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Chicago, Illinois, November 6-11.
- BIANCHI, M.V.A.; VISKANTA, R., 1999-a. **Effective thermal conductivity of the mushy region during solidification of aqueous solutions of ammonium chloride**, In: *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Nashville, Tennessee, November 15-20.
- BIANCHI, M.V.A.; VISKANTA, R., 1999-b. **The effect of air bubbles on the diffusion-controlled solidification of water and aqueous solutions of ammonium chloride**, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **42 (6)**, 1097.
- BRAILSFORD, A.D.; MAJOR, K.G., 1964. **The thermal conductivity of aggregates of several phases, including porous materials**, *British Journal of Applied Physics*, **15**, 313.
- CHAKRABORTY, S.; DUTTA P., 2002. **An analytical solution for conduction-dominated unidirectional solidification of binary mixtures**, *Applied Mathematical Modelling*, **26**, 545.
- CHRISTENSON, M.C.; BENNON, W.D.; INCROPERA, F.P., 1989. **Solidification of an aqueous ammonium chloride solution in a rectangular cavity - (ii). comparison of predicted and measured results**, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **32**, 69.
- HILLERT, M.; SUNDMAN, B., 1976. **A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys**, **24 (8)**, 731.
- LOW, D.W.; HE, L.Q.; CHENG, S.X.; YU, J.P.,; GAO, D.Y., 2003. **A numerical study of cell behaviour in a ternary solution during the freezing process**, *Cryoletters*, **24**, 161.
- METZ, M.; BIANCHI, M.V.A., 2000. **Importance of the mushy region thermal conductivity model during solidification of salt solutions**, In: *Brazilian Congress of Engineering and Thermal Sciences*, ABCM, Porto Alegre, Brasil.
- PATANKAR, S.V.. **Numerical heat transfer and fluid flow**, *Hemisphere*, New York, 1980.

- PRAKASH, C.; VOLLER, V., 1989. **On the numerical solution of continuum mixture model equations describing binary solid-liquid phase change**, *Numerical Heat Transfer*, **15**, 171.
- PRESCOTT, P.J.; INCROPERA, F.P.; BENNON, W.D., 1991. **Modeling of dendritic solidification systems: Reassessment of the continuum momentum equation**, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **34**, 2351.
- PRESCOTT, P.J.; INCROPERA, F.P., 1996. **Convection heat and mass transfer in alloy solidification**, *Advances in Heat Transfer*, 231.
- SILVA, C.V.; BIANCHI, M.V.A., 2008. **Simulação numérica de processos de solidificação em sistemas binários aplicados à criopreservação de células**, In: *Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering – ENCIT*, Curitiba, Brasil, 5-8 de dezembro, 2006.
- ROSAM, J.; JIMACK, P.K.; MULLIS, A., 2007. **A fully implicit, fully adaptive time and space discretisation method for phase-field simulation of binary alloy solidification**. *Journal of Computational Physics*, **225**, 1271.
- LI, S.; ZHANG, J.; WU, P., 2010. **Numerical solution and comparison to experiment of solute drag models for binary alloy solidification with a planar phase interface**, *Scripta Materialia*, **62**, 716.
- TAN, F.L., 2008. **Upward or downward solidification of a binary alloy inside a rectangular enclosure**, *Applied Thermal Engineering*, **28**, 1962.
- VISKANTA, R., 1990. **Mathematical modeling of transport processes during solidification of binary systems**, *JSME International Journal*, **33**, 409.
- WASHBURN, E.W.. **International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology**, *McGraw-Hill*, New York, 1928.
- ZAYTSEV, I.D.; ASEYEV, G.G.. **Properties of aqueous solutions of electrolytes**, *CRC Press*, Boca Raton, 1992.