

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Simulação Numérica da Transferência de Calor e
Massa na Solidificação Unidirecional de Ligas
Binárias, Considerando Instabilidades Morfológicas**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica

ROMULO ADOLFO HERINGER FERREIRA

Florianópolis, maio de 1996.

**Simulação Numérica da Transferência de Calor e Massa na
Solidificação de Ligas Binárias,
Considerando Instabilidades Morfológicas**

ROMULO ADOLFO HERINGER FERREIRA

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Especialidade Engenharia Mecânica, área de concentração Engenharia e Ciências
Térmicas, e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica

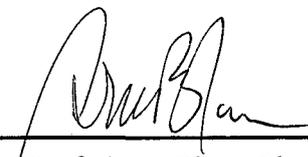


Prof. Alvaro Toubes Prata, Ph. D.
Orientador



Prof. Abelardo Alves de Queiroz, Ph.D.
Coordenador

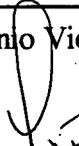
Banca Examinadora:



Prof. Arno Blass, Ph. D.
Presidente



Prof. Horácio Antônio Vielmo, Dr. Eng. Mec.



Prof. Paulo César Philippi, Dr. Ing.



Prof. Pedro Amadeo Nannetti Bernardini, Dr. Eng. Mec.

DEDICO AOS MEUS PAIS E IRMÃOS

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Álvaro Toubes Prata, pela orientação, por compartilhar de meu entusiasmo pelo trabalho, e pelo exemplo.

Ao Prof. Dr. Horácio Antônio Vielmo, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelas discussões em torno do tema.

Aos Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich e Prof. M. Sc. Alfredo Gonçalves Cunha, ambos do Laboratório de Materiais Carbonosos e Plasma Térmico, Depto. de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, de cujo incondicional apoio estrutural dependeu a finalização do presente trabalho.

Ao povo brasileiro, pelo suporte financeiro durante dois anos de trabalho no mestrado.

Aos colegas de pós-graduação, não só pelas inúmeras discussões técnicas, mas principalmente, pelos momentos de descontração que passamos juntos.

Resumo

Um modelo é proposto para solução numérica da transferência de calor e massa na solidificação unidirecional de ligas binárias hipoeutéticas, considerando a possibilidade da ocorrência de instabilidades morfológicas. São determinados o campo de entalpia, a distribuição de soluto, a velocidade de avanço da interface, bem como características da microestrutura de solidificação em função do tempo e da posição no domínio.

A hipótese fundamental no presente trabalho é de que o efeito preponderante para os fenômenos de transporte, devido ao aparecimento de morfologias mais complexas, é o aumento da superfície entre o líquido e o sólido. É usada a teoria de estabilidade linear desenvolvida por Mullins e Sekerka, bem como as conclusões de Langer e Muller-Krumbhaar acerca do critério marginal de estabilidade, para incluir o efeito da instabilidade nos balanços térmico e mássico junto à interface.

As equações de transporte de espécie química e de energia são resolvidas para as regiões líquida e sólida usando o método dos volumes finitos. Mediante a definição de uma interface itinerante entre os subdomínios correspondentes às regiões líquida e sólida, um conjunto completo de equações discretizadas é resolvido simultaneamente para todo o domínio.

As comparações entre os resultados obtidos com o presente modelo e dados experimentais e teóricos da literatura, demonstram que o modelo e a metodologia de solução são capazes de prever a solidificação unidirecional de ligas binárias, mesmo quando ocorre o crescimento de estruturas celulares na interface de solidificação.

Abstract

A numerical model is proposed to explore heat and mass transfer during the unidirectional solidification of binary metallic alloys in presence of morphological instabilities.

The basic hypothesis adopted in the work is that the most important effect in the transport of energy and chemical species during the solidification is the increasing of the solid liquid interface area. The increase in area in the unidirectional model was accounted for through a decrease in the interface thermal and solutal resistance. Solid liquid interface instability was modeled using the linear stability theory proposed by Mullins and Sekerka in conjunction with the conclusions of Langer and Muller-Krumbhaar related to the criterion of marginal stability.

The energy and solute transport equations were solved simultaneously for both solid and liquid regions using the finite volume methodology. The moving interface was incorporated into the computational domain through a variable time step that allowed it to be always located at the interface of the control volumes used for discretizing the computational domain.

The physical model and the numerical methodology were very successful in predicting the primary dendrite trunk spacing. Comparisons between experiments and computation for different interface velocities yielded agreements within the experimental uncertainty. Results are presented exploring, among other things, different cooling rate, alloy composition as well as temperature of the liquid prior to solidification.

Nomenclatura

Símbolos

A	área;
a	comprimento longitudinal das microestruturas de solidificação; coeficientes algébricos;
B	coeficiente algébrico auxiliar;
c	calor específico;
D	difusividade mássica;
E	ponto eutético no diagrama de fases;
f	concentração de soluto;
G	gradientes junto à interface;
H	dimensão do domínio;
h	entalpia;
K	curvatura;
k	condutividade térmica;
K_p	fator de partição entre as fases sólidas e líquidas;
M	ponto de fusão do metal (solvente) puro no diagrama de fases; coeficiente algébrico auxiliar;
m	inclinação da reta $h_{L_i}=h(f_{L_i})$;
R	raio de curvatura do topo da microestrutura;
T	temperatura;
t	tempo;
U	coeficiente global de transferência de calor;
V	velocidade;
V	volume;
x	variável espacial ortogonal à direção de solidificação, paralelo à interface sólido-líquido;
y	variável espacial na direção de solidificação;

Símbolos compostos

m'	Inclinação da linha <i>liquidus</i>
Δh_f	calor latente de fusão;
λ_s	comprimento de onda limite de instabilidade (Langer, 1980; Kurz e Fisher, 1981);
λ_1	espaçamento primário;
ω_ξ	freqüência espacial correspondente ao valor máximo da função $f(\omega)$;
σ^*	constante de estabilidade (Langer, 1980).

Letras gregas

α	Difusividade térmica;
Δ	operador variação;
ε	amplitude da perturbação;
ϕ	perfil da interface perturbada;
Γ	designação genérica para as propriedades de campo, h e/ou f; constante de capilaridade;
ρ	coeficiente de difusão na equação genérica de conservação;
ρ	massa específica;
γ	energia livre interfacial;
ω	frequência espacial das perturbações;
ζ	função de ω na análise de estabilidade.

Subíndices

∞	Propriedades do meio refrigerante;
E	no ponto eutético;
I	das condições iniciais;
i	na interface;
L	na fase líquida;
Li	junto à interface, na região líquida;
liq	no estado termodinâmico sobre a linha <i>liquidus</i> ;
M	no ponto de fusão do metal puro no diagrama de fases;
N	correspondentes ao ponto nodal "norte", na discretização do domínio;
n	na face "norte" do volume controle na malha computacional;
P	no ponto nodal principal no volume controle na malha computacional;
S	na fase sólida;
s	no ponto "sul", na discretização do domínio;
s	na face "sul" do volume controle na malha computacional;
Si	junto à interface, na região sólida;
sol	solidificação;
sol	no estado termodinâmico sobre a linha <i>solidus</i> .

Superíndices

α	Referente a uma das espécies químicas da liga;
β	uma das espécies químicas da liga;
f	fração de soluto;
N	no ponto "norte", na discretização do domínio;
S	na fase sólida;
s	no ponto "sul", na discretização do domínio;
Si	junto à interface, na região sólida;
T	temperatura.

Lista de Figuras

Figura	Pag.
1 Diagrama de fase para um sistema binário com solubilidade total.	3
2 Diagrama de fase para um sistema binário eutético simples.	4
3 Linhas <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> consideradas retas.	5
4 Composição das fases líquida e sólida junto à interface, durante a solidif. de uma liga binária.	6
5 Esquema da passagem de perturbações iniciais para células	7
6 Morfologias da interface sólido/líquido na solidificação direcional.	8
7 Analogia mecânica dos vários tipos de equilíbrio...	15
8 Perfis de temperatura e soluto, e perfil constitucional de temperatura, $T(f(y))$.	18
9 Evolução de uma interface sólido/líquido (a) instável, ou (b) estável, após submetida a uma perturbação.	20
10 Efeito da capilaridade na temperatura de equilíbrio de fase.	23
11 Comportamentos típicos de $\zeta(\omega)$.	25
12 Comportamento típico de $f(\omega)$ e $f'(\omega)$.	27
13 $f(\omega)$ para o caso de estabilidade absoluta.	27
14 Simulação para a forma da interface perturbada.	31
15 Variação temporal do gradiente térmico no líquido junto à interface.	31
16 Domínio de solução para o problema térmico. Solidificação unidirecional.	35
17 Comportamento típico de $\zeta(\omega)$ e suas derivadas primeira e segunda.	42
18 Localização de R e λ_1 .	42
19 Considerações para a concentração da última região solidificada, e a temp. correspondente.	45
20 Forma simplificada assumida para a interface instável.	45

21	Curva geratriz. Superfície de revolução.	46
22	Distribuições das células.	47
23	Face itinerante de volume controle e nós coexistentes.	52
24	Discretização do domínio de solução.	53
25	Caracterização do VC interfacial.	54
26	Comparação com os resultados de Vielmo (1993).	64
27	Distribuição de entalpia para liga eutética e difusividades térmicas altas.	67
28	Posição da interface à cada tempo para liga eutética e difusividades térmicas altas.	67
29	Velocidade normalizada da frente de solidificação para liga eutética e difusiv. térmicas altas.	68
30	Perfis de entalpia para dois instantes de tempo.	70
31	Posição da interface à cada tempo.	70
32	Distribuição de soluto. Transiente inicial.	71
33	Resultados para a microestrutura de solidificação do Al 2,4%Cu.	73
34	Espaçamento primário na microestrutura de solidificação do Al 2,4%Cu.	76
35	Limites opostos que configuram interface plana.	77
36	Tendência à interface plana para os dois extremos da taxa de troca de calor.	78
37	Variação da área interfacial para diferentes graus de superaquecimento.	78
38	Distância entre ramos principais de células e dendritas (espaçamento primário).	79
39	Avanço da interface.	79
40	Evolução temporal da interface.	80
41	Transiente inicial para a concentração de soluto para casos onde houve oscilação.	81
42	Taxa de solidificação para diferentes graus de superaquecimento.	81
43	Taxa de solidificação - composições.	82
B1	Malha computacional. Discretização do domínio de solução.	93
B2	Interpolação linear nas faces n e s.	95

Lista de Tabelas

	Tabela	Pag.
1	Equações disponíveis para solução do problema de solidificação unidirecional de ligas binárias, considerando instabilidades morfológicas.	48
2	Incógnitas no problema de solidificação unidirecional de ligas binárias, considerando instabilidades morfológicas.	50
3	Principais equações para a metodologia de solução no presente modelo.	60
4	Condições iniciais e de contorno usadas na obtenção dos resultados da figura 29.	73

Índice

1 - Introdução	1
1.1 - Generalidades	1
1.2 - Diagrama de fases	2
1.3 - Distribuição de soluto para uma interface de solidificação plana	5
1.4 - Morfologias da interface sólido/líquido em ligas	7
1.5 - Microsegregação	8
1.6 - Revisão bibliográfica	9
1.6.1 - Modelos para solidificação de ligas binárias	9
1.6.2 - Instabilidade morfológica	10
1.7 - Objetivo do trabalho	12
1.8 - Organização do trabalho	12
2 - Instabilidades Morfológicas	14
2.1 - Equilíbrio e estabilidade	14
2.2 - Sub-resfriamento constitucional	17
2.3 - Critério de Mullins-Sekerka para estabilidade	19
2.3.1 - Desenvolvimento do critério de Mullins-Sekerka	20
2.4 - Critério marginal de estabilidade	28
3 - Formulação do Problema	33
3.1 - Descrição do fenômeno	33
3.2 - O Problema térmico	34
3.3 - O Problema mássico	37

3.4 - Equações de balanço na interface sólido/líquido	38
3.5 - Cálculo da área da interface	41
3.5.1 - Espaçamento primário	41
3.5.2 - Avaliação do comprimento longitudinal das perturbações	44
3.5.3 - Área da interface	46
4 - Metodologia de Solução	51
5 - Validação da Metodologia	63
5.1 - Introdução	63
5.2 - Comparação com o modelo de Vielmo.	64
5.3 - Testes para os campos de entalpia e de soluto, e para a velocidade da interface.	65
5.3.1 - Liga eutética, difusividades térmicas altas	65
5.3.2 - Substância pura (solução de Stefan)	68
5.3.3 - Comparação com a solução analítica para a distribuição de soluto no transiente inicial	71
5.4 - Microestrutura de solidificação (validação da análise de estabilidade)	72
5.5 - Conclusão	74
6 - Resultados e Discussões	75
7 - Conclusões	83
8 - Referências Bibliográficas	85
Apêndice A - Derivadas Primeira e Segunda de $\zeta(\omega)$ em relação a ω	89
Apêndice B - Discretização das Equações de Conservação Segundo o Método dos Volumes Finitos	92
Apêndice C - Algumas Propriedades das Ligas AlCu e PbSn	97
Apêndice D - Principais Hipóteses e Considerações de Trabalho na Presente Dissertação	98

_____ 1

Introdução

1.1 - Generalidades

A solidificação de ligas binárias envolve uma grande quantidade de fenômenos intimamente relacionados entre si, cujo entendimento e investigação exige um esforço interdisciplinar envolvendo a termodinâmica, física, química, fenômenos de transporte e ciência dos materiais. Informações como composição química, campos de temperatura, taxa de solidificação e campos de velocidade são possíveis de serem obtidas pelas equações de transporte se se dispuser das propriedades termofísicas da substância, bem como de informações acerca da cinética de transformação de fases e da configuração microscópica da interface. Os acoplamentos entre as diversas propriedades de transporte podem, em princípio, ser abordados usando as relações de reciprocidade de Onsager (Prigogine, 1965). Assim sendo, poder-se-ia esperar que se um conjunto completo de equações, incluindo um critério de evolução, estivesse disponível, os problemas de mudança de fase estariam completamente descritos, e nenhuma informação extra seria necessária além das equações constitutivas. Por exemplo, o diagrama de equilíbrio de fase não seria necessário.

No entanto, alguns fatores tornam o fenômeno extremamente complexo sob o ponto de vista das equações de transporte. Dentre tais fatores encontram-se a convecção,

o movimento da interface, a forma complexa desta interface e a falta da formalização de um critério de evolução, cuja aplicação dispensaria o uso do diagrama de equilíbrio de fase.

A convecção na região líquida ocorre devido a existência de gradientes de temperatura e soluto. Pode ainda ser causada por campos magnéticos e outras forças externas. Mesmo tensões cisalhantes resultantes de gradientes de tensão superficial podem causar convecção (convecção de Marangoni¹). Junto à interface existe a região interdendrítica ou região esponjosa, onde há o crescimento da região sólida, a re-fusão de parcelas sólidas, e as interações entre partículas já nucleadas do líquido e a frente de solidificação. Tudo isto causa o transporte de quantidade de movimento para porções líquidas, e portanto resulta em convecção.

O movimento da interface resulta em uma dificuldade extra na solução das equações de transporte, levando a um problema de fronteira livre. Este problema é contornável sempre que a interface puder ser considerada plana. No entanto, para a maioria das substâncias, sob condições normais de solidificação, a configuração plana não é estável. Com a solidificação, surgem morfologias complexas que tornam impossível a exata localização da fronteira entre as fases sólida e líquida.

Não obstante a complexidade do fenômeno de solidificação, em alguns processos várias simplificações são possíveis. Por exemplo, na solidificação unidirecional o calor é retirado por baixo de forma que pode-se caracterizar uma frente horizontal de solidificação ortogonal à direção de fluxo de calor. Nestas condições a convecção no líquido é inibida e pode-se considerar apenas processos difusivos.

1.2 - Diagrama de fases

O diagrama de fases é a representação gráfica do lugar das variáveis termodinâmicas de um sistema em equilíbrio entre as fases. A figura 1 é o diagrama de fase temperatura *versus* composição, de um composto binário fictício A-B, no qual há solubilidade mútua total entre as fases sólidas, para todas as composições. A solubilidade total ocorre em compostos cujos componentes têm a mesma estrutura cristalina, raios atômicos próximos, e eletronegatividade e valências similares (Gaskell, 1992). Na figura 1, a curva superior (NOM) é a linha *liquidus*, acima da qual o

¹ Munakata, T. Tanasawa, I. **Buoyancy Surface Tension Driven Natural Convection During Solidification.** *Heat Transfer*-(C. L. Tien, L. P. Carey, H. K. Ferrell Eds.), Hemisphere Publishing Corp., Washington, DC, V. 4, pp. 1733-1738 (1986).

composto estará na fase líquida. A curva de baixo (NQM) é a linha *solidus*, que é o limite superior para a existência da fase sólida no diagrama de equilíbrio. Um composto cujo par temperatura e composição define um ponto entre as linhas *liquidus* e *solidus* é uma mistura bifásica sólido/líquido. Se este ponto é o P da figura 1 o sólido está na concentração correspondente ao ponto Q, e o líquido presente está na concentração correspondente ao ponto O.

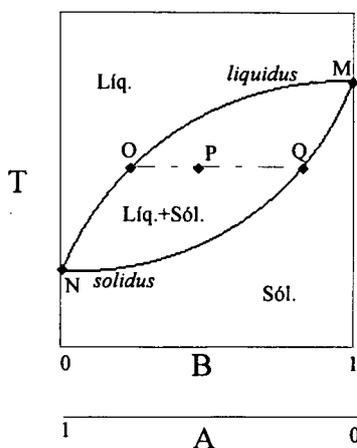


Fig 1: Diagrama de fase para um sistema binário com solubilidade total.

Se os requisitos para que haja solubilidade mútua total não forem satisfeitos, o diagrama de fase terá aspecto completamente diferente da figura 1, o que, aliás, ocorre na maioria dos casos. A figura 2 é o diagrama de fase de um sistema binário eutético simples, de componentes fictícios C e D. Neste diagrama nota-se a existência de mais de uma fase sólida. Na fase α o soluto D está dissolvido no componente C, considerado o solvente. Na fase β o soluto é o componente C, e o solvente é o componente D. O ponto O marca o limite de solubilidade de D na fase α , enquanto o ponto P marca o limite de solubilidade de C na fase β . Compostos líquidos cuja composição estejam à esquerda do ponto O, ao solidificarem, formarão sólido α com a solubilidade total entre o solvente C e o soluto D. Analogamente, compostos líquidos com composição à direita do ponto P, ao solidificarem, formarão sólido β , com solubilidade total entre o solvente D e o soluto C.

O ponto E é o ponto eutético. Analogamente às substâncias puras, os compostos líquidos cuja composição é a do ponto eutético (compostos eutéticos) solidificam a uma única temperatura, a temperatura eutética, formando uma mistura de sólido α e sólido β , cujas composições são respectivamente as do ponto O e P. Comumente, refere-se a um

composto cuja composição está à esquerda do ponto eutético como um composto hipoeutético. Um composto à direita do ponto eutético é referido como um composto hipereutético.

Compostos cuja composição estejam entre os pontos O e P, portanto fora dos limites de solubilidade total, tenderão a formar precipitações eutéticas ao solidificarem (Kurz e Fisher, 1986).

As curvas ME e EN são linhas *liquidus*, acima das quais o composto está na fase líquida. As linhas MO e PN (*solidus*) são limites superiores para a fase sólida. A linha OEP também pode ser considerada uma linha *solidus* (Callister, 1994). Note-se ainda a existência das linhas *solvus* (QO e PR), que marcam os limites entre as fases sólidas.

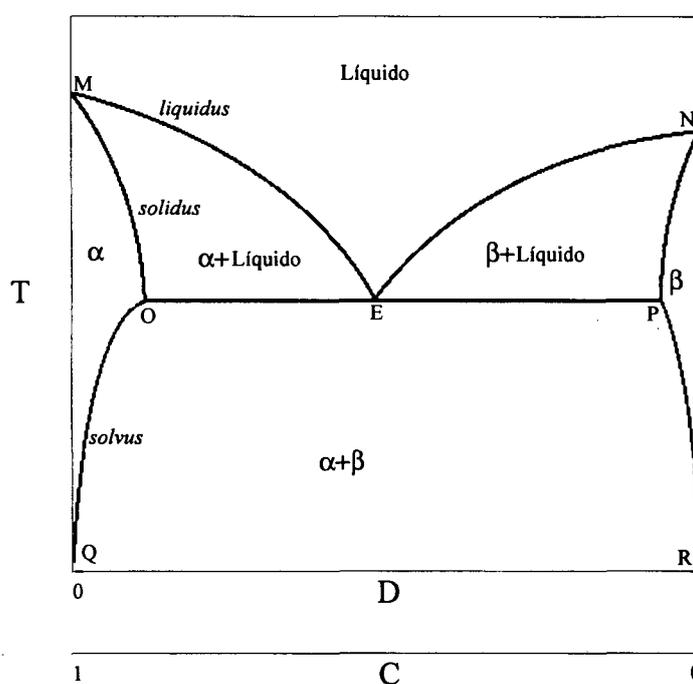


Fig 2: Diagrama de fase para um sistema binário eutético simples.

Para os casos em que a concentração de soluto é pequena, a consideração de que as curvas *liquidus* e *solidus* são linhas retas é uma boa aproximação (Wilson et al, 1984). Assim, com base na figura 3, pode-se escrever uma equação que representa a linha *liquidus* na seguinte forma

$$T_{Li} = T_M + m' f_{Li} \quad (1)$$

onde m' é a inclinação da linha *liquidus*, dada por $m' = (T_E - T_M)/f_E$, f é a concentração de soluto, T é a temperatura, e os sub-índices Li e Si referem-se às propriedades adjacentes à interface de solidificação respectivamente do lado líquido e do sólido. O sub-índice E indica propriedades do ponto eutético, e M indica as propriedades do solvente puro (ausência de soluto). Todos estes pontos podem ser identificados na figura 3.

Pode-se obter uma equação análoga para a linha *solidus*, porém, ao invés disto, é mais conveniente trabalhar com a definição do fator de partição de fases K_p , cujo valor é constante se as linhas *liquidus* e *solidus* forem consideradas retas, e disponível para a maioria das ligas usuais. Sua definição é

$$K_p \equiv \frac{f_{Si}}{f_{Li}} \quad (2)$$

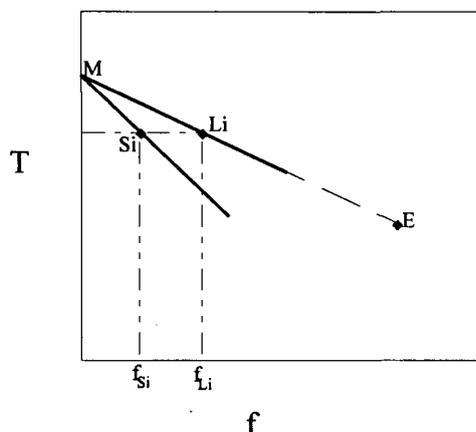


Fig 3: Linhas *liquidus* e *solidus* consideradas retas.

1.3 - Distribuição de soluto para uma interface de solidificação plana

Uma liga binária resfriada a partir de um ponto I da figura 4, reduz sua temperatura até atingir a linha *liquidus* no ponto A. Com a retirada de calor, haverá a mudança de fase, e o primeiro sólido formado terá a concentração correspondente ao ponto A', que vale $K_p f_I$. A parcela de soluto que não foi incorporada à fase sólida irá

acumular-se à frente da interface. Como consequência, a concentração de soluto do líquido na região próxima à interface irá crescer, e o ponto da linha *liquidus* correspondente a esta nova concentração será mais à direita do ponto A, por exemplo, ponto B. Assim, o sólido formado terá agora a concentração de soluto referente ao ponto B'. Com o avanço da interface, a concentração de soluto junto à interface vai aumentando continuamente, até atingir o ponto C na linha *liquidus*, cujo valor é f_1/K_p , e C' na *solidus*. Até que isto ocorra, o sólido formado é pobre em soluto comparado com a composição inicial da liga. Esta fase do processo corresponde ao transiente inicial.

Com a continuação do processo, a concentração de soluto junto à interface permanece com o valor f_1/K_p , e a mudança de fase continua ocorrendo no ponto C, caracterizando o regime permanente, pois os gradientes de soluto permanecem constantes.

Quando a interface de solidificação se aproxima da extremidade do material, a ponto da região líquida afetada pelo acúmulo de soluto atingir esta extremidade, então novamente há um crescimento na concentração do líquido, e a mudança de fase ocorre a temperaturas mais baixas (para $m' < 0$) em pontos da linha *liquidus* mais à direita de C. No ponto D por exemplo. Este fato caracteriza o transiente final na solidificação do material.

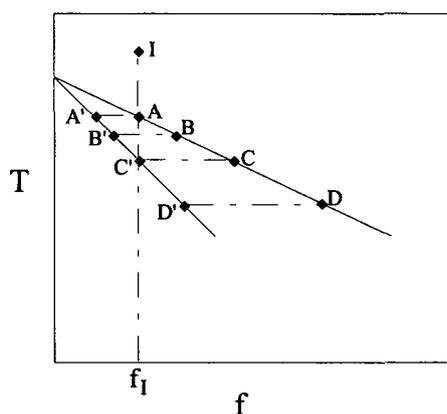


Fig. 4: Composição das fases líquida e sólida junto à interface, durante a solidificação de uma liga binária.

1.4 - Morfologias da interface sólido/líquido em ligas

Se as condições impostas num processo de solidificação forem tais que uma interface plana é instável, haverá modificações em sua morfologia, para manter o processo o mais próximo possível da estabilidade. Esta nova configuração caracteriza-se pelo aumento da área da interface de forma a otimizar os fluxos térmico e mássico entre o líquido e o sólido. As saliências causadas pela perturbação tendem a crescer, inicialmente com espaçamentos pequenos entre os topos. Rapidamente no entanto, as células com maior desenvolvimento prevalecerão, impondo uma distribuição ótima que varia de um sistema para outro (figura 5) (Kurz e Fisher, 1986).

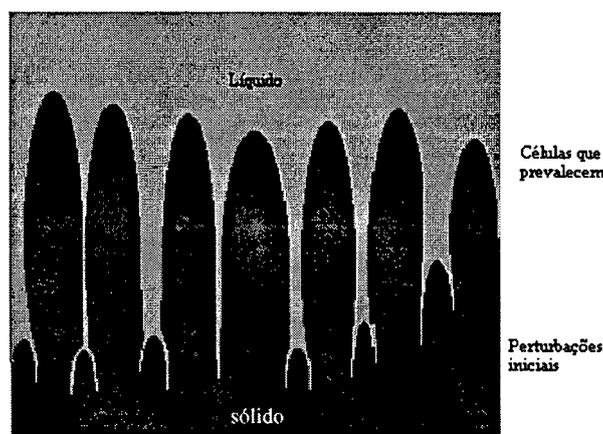


Fig. 5: Esquema da passagem de perturbações iniciais para células

Dependendo do grau de instabilidade, de cada um dos troncos primários ainda poderão surgir ramos, ditos secundários. É a formação das estruturas dendríticas, assim chamadas por sua aparência com árvores (do grego, *dendros*: árvores). Com o crescimento destas estruturas podem existir ainda ramos de ordens superiores. A figura 6 ilustra estruturas dendríticas com ramos primários e secundários.

Os espaçamentos entre os troncos primários e entre os ramos secundários, comumente designados respectivamente por λ_1 e λ_2 , são características importantes pois influenciam fortemente as propriedades físicas do material. Uma vez estabelecido o espaçamento primário, este ficará aproximadamente constante durante e depois do

processo de crescimento dendrítico. Já o espaçamento secundário não se mantém uniforme (Kurz e Fisher, 1986).

Os ramos secundários surgem como pequenas perturbações a partir dos troncos primários e de maneira análoga a estes últimos, porém em menor escala. Crescem em direção aproximadamente ortogonal à direção do fluxo global de calor, até encontrarem os ramos das dendritas vizinhas. A grande variação no valor do espaçamento secundário ocorre durante o amadurecimento dos ramos, que é a expansão transversal dos ramos devido à solidificação do líquido interdendrítico. Neste processo, alguns ramos intermediários são incorporados a outros, alterando a distribuição inicial.

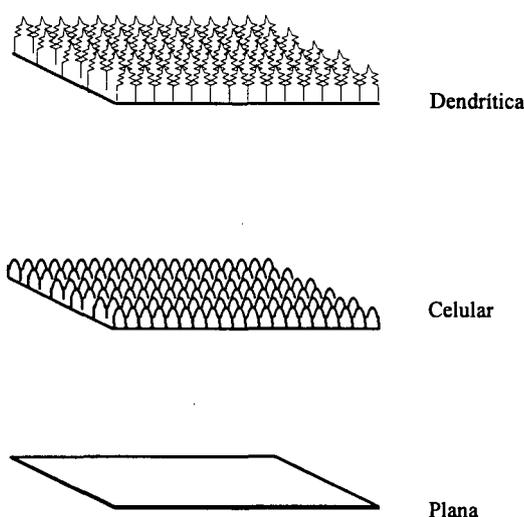


Fig. 6: Morfologias da interface sólido/líquido na solidificação unidirecional.

1.5 - Microsegregação

A partir das primeiras ondulações da interface há o acúmulo de soluto na base das células. Este acúmulo fará a liga mais rica em soluto nesta região, e conseqüentemente sua temperatura de mudança de fase diminuirá (para curvas *liquidus* decrescentes) retardando a solidificação em relação àquela próxima ao topo. Há o transporte de soluto na região interdendrítica por difusão, e ocorre também convecção. Estes mecanismos irão ajudar a alimentar o crescimento longitudinal dos troncos. Outra conseqüência é que a distribuição de soluto na liga não será uniforme. A esta

desuniformidade dá-se o nome de microsegregação por se tratar da segregação de soluto a nível microestrutural.

Em princípio, as composições do sólido e do líquido interdendrítico podem ser obtidos pela regra da balança, a partir do diagrama de fases (Kurz e Fisher, 1986). No entanto, outras abordagens têm sido feitas com resultados mais realísticos para a microsegregação, como o clássico modelo de Scheil² (Kurz e Fisher, 1986).

1.6 - Revisão bibliográfica

1.6.1 - Modelos para solidificação de ligas binárias

O problema completo da solidificação em casos gerais é de difícil solução. De fato, soluções analíticas são disponíveis apenas para alguns casos mais simples tais como os problemas de Neuman e Stefan para a solidificação unidirecional de metais puros. Vielmo (1993) traz uma ampla revisão sobre as soluções disponíveis.

Modelos matemáticos para solução numérica do problema de solidificação de ligas binárias têm sido desenvolvidos. Dentre os modelos dedicados a resolver as equações de transporte aplicadas à solidificação de ligas binárias, existem os restritos à macrossegregação, à microsegregação ou a ambas (Sundarraj e Voller, 1992).

Bennon e Incropera (1987a), Voller, Brent e Prakash (1989) propuseram modelos de mistura para todo o domínio (região de sólido e líquido) mediante a inclusão de fração sólida (ou líquida) nas equações de transporte de massa, energia, espécie, e quantidade de movimento. Através deste procedimento pode-se conseguir um bom grau de generalidade. No entanto a solução ainda é restrita a alguns casos particulares, além de não fornecer informações acerca da microestrutura (Bennon e Incropera, 1987b; Viskanta, 1990).

Wang e Beckerman (1993) propuseram um modelo que considera cada fase separadamente e trata a região esponjosa como uma terceira fase, uma mistura de sólido e líquido. São propostas equações para transporte de massa, energia, espécie, e quantidade de movimento e as iterações entre as fases são consideradas explicitamente. Para a microestrutura, os autores usaram o modelo de Kurz e Fisher, que é apresentado no capítulo 3 do presente trabalho.

² Scheil, E. Z. *Metallk*, **34**, pp. 70 (1942).

Na solidificação unidirecional o corpo é resfriado por baixo e isolado nas demais faces, de forma que a convecção é inibida. Para este caso Crowley e Ockendon (1979), Wilson, Solomon e Alexiades (1984), Voller (1987), e Vielmo (1993), propuseram modelos com o acoplamento entre difusão de espécie e energia na fase líquida e sólida, e equacionamento formal para interface.

Crowley e Ockendon formularam a equação da energia mantendo a entalpia no termo temporal e a temperatura no termo difusivo. Para o transporte de espécie, usaram a atividade química no termo difusivo, mantendo a concentração no termo temporal. Tal modelo tem a limitação de considerar iguais as capacidades térmicas do sólido e do líquido.

Via de regra, os modelos para solidificação unidirecional dedicados a resolver o conjunto de equações de transporte trabalham com interface plana, e nenhuma informação acerca da microestrutura pode ser obtida. O modelo de Vielmo, no entanto, prevê a possibilidade da inclusão de um tratamento neste sentido. E, conforme mencionado, é um dos objetivos deste trabalho propor um tratamento formal para o balanço térmico e mássico na interface sólido/líquido, mesmo se ocorrerem instabilidades morfológicas, o que aliás, é a maioria dos casos em solidificação de ligas.

1.6.2 - Instabilidade morfológica

A abordagem matemática na solidificação de ligas onde ocorrem morfologias complexas tem sido feita mediante a obtenção de critérios de estabilidade, a fim de estabelecer sob quais circunstâncias ocorrem interfaces planas, celulares ou dendríticas.

Tiller et al³ colocaram em termos quantitativos um critério proposto por Rutter e Chalmers⁴ (trabalhos citados nos textos clássicos sobre solidificação), que define o estado de sub-resfriamento constitucional como a condição para a formação de morfologias complexas. Este critério é apresentado no capítulo 3. No entanto, tal critério não permite obter qualquer informação acerca dos parâmetros de crescimento dendrítico, tais como o espaçamento primário.

Uma técnica largamente usada no estudo da instabilidade, é a de submeter o sistema a uma perturbação, cuja amplitude é pequena o bastante para que se possa desprezar termos de segunda ordem, e verificar se esta crescerá em amplitude, indicando haver instabilidade, ou será anulada, indicando estabilidade. Matematicamente isto é possível pela teoria das perturbações. Estas perturbações induzidas substituem aquelas

³ Tiller, W. A. Rutter, J. W. Jackson, K. A. Chalmers, B. *Acta Metallurgica*, **1**, pp. 428 (1953).

⁴ Rutter, J. W. Chalmers, B. *Can J. Phys.*, **31**, pp.15 (1953).

presentes no fenômeno real, cujas causas foram desprezadas na formulação do problema.

Mullins e Sekerka aplicaram pela primeira vez a teoria das perturbações para uma interface sólido/líquido esférica (1963) e plana (1964), cujo formalismo permitiu a obtenção de um critério de estabilidade morfológica, e serviu de base para vários estudos posteriores. No capítulo 3 este formalismo é apresentado em detalhes.

A teoria de estabilidade linear de Mullins e Sekerka, além de fornecer um critério satisfatório de estabilidade, permite a obtenção de uma faixa de frequências em função da velocidade da interface e dos gradientes térmico e mássico, dentre as quais, uma é a frequência assumida pelas perturbações. A escolha de uma particular frequência implica na adoção de algum critério de crescimento dendrítico. Por exemplo, Mullins e Sekerka assumiram que as perturbações evoluem com uma frequência espacial correspondente à máxima velocidade de crescimento destas perturbações.

Glicksman et al⁵, citados por Kurz e Fisher (1981) e Biloni (1992), trazem comparações entre resultados experimentais e soluções de modelos baseadas no critério de crescimento dendrítico da máxima velocidade de evolução. Eles concluíram que a relação funcional entre taxa de crescimento e gradiente térmico é corretamente predita pelos modelos, diferindo apenas por fatores de proporcionalidade (Kurz e Fisher, 1981). Experimentos realizados por Glicksman et al mostraram que a velocidade de crescimento das dendritas é menor do que a estabelecida pela teoria da máxima velocidade (Biloni, 1992).

Atualmente aceita-se o *critério marginal de estabilidade*, que consiste na consideração de que a dendrita crescerá com o mais estável raio de curvatura do seu topo (Biloni, 1992).

Baseados no critério marginal de estabilidade, Langer e Muller-Krumbhaar⁶, citados por Langer (1980), propuseram um critério de crescimento dendrítico que estabelece que o raio de curvatura do topo da dendrita é proporcional ao comprimento de onda limite de instabilidade, λ_s , que é o maior comprimento de onda a partir do qual a interface plana é estável (ou a menor frequência espacial a partir da qual a interface plana é instável), segundo a teoria de estabilidade linear baseada no formalismo de Mullins e Sekerka.

⁵ Glicksman, M. E., Schaefer, R. J., Ayers, J. D. *Metall. Trans.* 7A, p. 1747 (1976).

⁶ Langer, J. S. and Muller-Krumbhaar, H. *Acta Metall.* 26, 1681, 1689, 1697 (1978).

1.7 - Objetivo do trabalho

Alguns modelos foram propostos para solução dos perfis de temperatura e de soluto, bem como a taxa de solidificação unidirecional de ligas binárias. Comumente, nestes modelos, a interface ou é considerada plana, ou é assumido um modelo de mistura para a região esponjosa. Pode-se, no entanto, pensar nas morfologias não planas como a necessidade que a interface tem de aumentar sua área para satisfazer aos gradientes térmico e mássico. Esta é a hipótese fundamental do presente trabalho.

O modelo de Vielmo (1993) para solidificação unidirecional de ligas binárias prevê a possibilidade da inclusão da hipótese acima em sua formulação. O objetivo do presente trabalho é propor uma formulação baseada no modelo de Vielmo, bem como uma metodologia para sua solução, que considere as instabilidades morfológicas na solidificação unidirecional de ligas binárias.

1.8 - Organização do trabalho

O estudo das morfologias complexas, originárias da instabilidade da interface plana, sua caracterização e a obtenção de critérios de estabilidade, bem como o uso dos resultados destas análises para obtenção de características da microestrutura resultante estão contidos no capítulo 2.

O capítulo 3 é dedicado à obtenção de um conjunto de equações suficientes para solução dos campos de temperatura (entalpia) e concentração nas regiões líquida e sólida. A formulação para o cálculo da área da interface entre as regiões líquida e sólida também é introduzida no capítulo 3.

Para resolver o conjunto de equações descritivas e constitutivas do problema, o domínio é discretizado e as equações são integradas para cada elemento discreto de volume segundo a técnica dos volumes finitos. A existência da interface de solidificação é simulada por uma superfície itinerante, integrada à discretização do domínio, e cuja área depende do grau de instabilidade da interface de solidificação. Esta metodologia de solução está apresentada no capítulo 4.

No capítulo 5 a validação da metodologia de solução é feita mediante a aplicação do modelo para casos com solução conhecida, tais como: liga eutética com difusividades térmicas altas; substâncias puras (solução de Stefan); solução analítica para a distribuição de soluto no transiente inicial, desconsiderando difusão de soluto no

sólido; e comparação com resultados experimentais para a microestrutura de solidificação.

No capítulo 6 são apresentados alguns resultados utilizando o modelo desenvolvido anteriormente. A liga estudada é o Al-Cu. O coeficiente global de transferência de calor, a composição da liga, bem como a temperatura inicial do material são variados parametricamente. Os resultados permitiram algumas conclusões, que são apresentadas no capítulo 7. No capítulo 8 estão as referências bibliográficas utilizadas no presente trabalho. As referências citadas por outros autores, e aproveitadas aqui, são dadas nos rodapés das páginas onde ocorreram as citações. Os autores destas citações são, por sua vez, referências do presente trabalho, e portanto são listados no capítulo 8.

Instabilidades Morfológicas

2.1 - Equilíbrio e estabilidade

Considere-se um meio qualquer do qual é separada uma porção (um sistema), e esta porção é isolada de tal forma que nenhum efeito externo possa afetá-la. Se o estado deste sistema (energia interna, distribuição de tensões etc.) não varia, então a porção observada está em equilíbrio.

Se o conceito de equilíbrio não se aplica ao sistema como um todo, pode-se subdividi-lo de tal forma que em cada um destes sub-sistemas a hipótese de equilíbrio faça sentido. Este é o conceito muito útil de equilíbrio local. A ordem de grandeza destes sub-sistemas varia de acordo com o grau de desequilíbrio do sistema original, e da precisão desejada. Matematicamente, o cálculo diferencial possibilitou o uso de sistemas infinitesimais.

A mudança de fase, como de resto todos os processos físicos possíveis, ocorrem de forma a levar o meio ao equilíbrio. Sendo assim, não existe de fato situação de equilíbrio termodinâmico enquanto todo o processo não estiver consumado (todo o corpo solidificado, p. ex.). Na solidificação de ligas é assumido a condição de equilíbrio

termodinâmico local para tornar o problema tratável, e possibilitar o uso do diagrama de fases.

Mesmo quando é possível considerar equilíbrio termodinâmico local, pode ou não haver estabilidade. Para ilustrar isto pode-se buscar a analogia com sistemas mecânicos conforme é feito na figura 7.

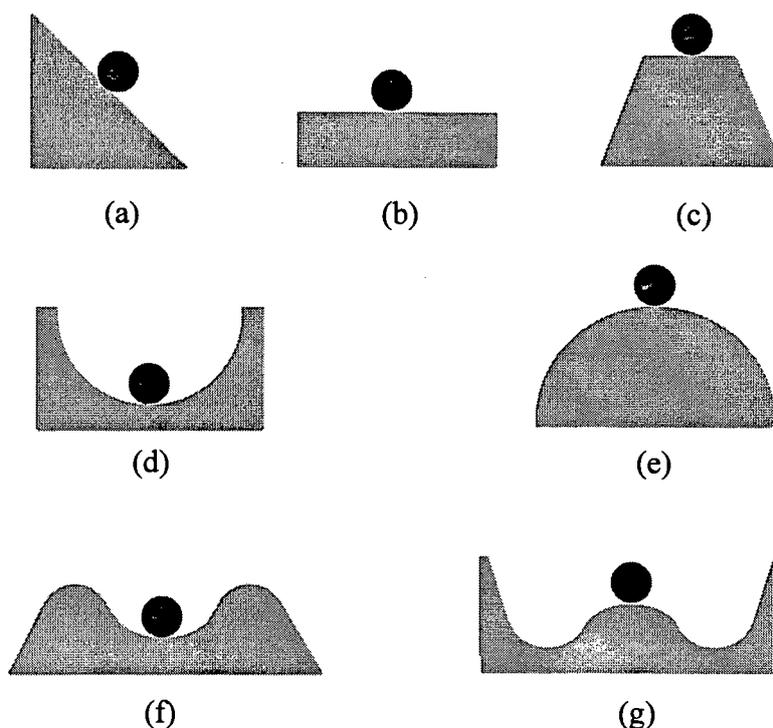


Fig. 7: Analogia mecânica dos vários tipos de equilíbrio: (a) Não equilíbrio; (b) equilíbrio neutramente estável; (c) equilíbrio metaestável; (d) equilíbrio estável; (e) equilíbrio instável; (f) equilíbrio com estabilidade linear e instabilidade não linear e (g) equilíbrio com instabilidade linear e estabilidade não linear. (Chen, 1976.)

Uma interface estável é aquela em que não existe excesso de energias livres. Quando há instabilidade, tais energias existem e são capazes de excitar ondas, cuja origem é qualquer perturbação de mesma natureza física da energia excedente, com determinada intensidade mínima. O crescimento destas ondas seria uma resposta do sistema para gastar esta energia livre (Chen, 1976).

As equações descritivas dos fenômenos são obtidas mediante alguma simplificação, em que são deixados de lado fatores que, em primeira análise, são

negligenciáveis. No entanto, estes fatores são causas de inúmeras perturbações no sistema real, que, dependendo das condições presentes, simplesmente farão com que o sistema assuma uma configuração alternativa (Sekerka, 1968). No capítulo 4 será dito mais acerca das considerações feitas nas formulações.

Uma interface instável tende a crescer em área. Portanto deixa sua forma original (plana por exemplo) e assume outra, a fim de otimizar os fluxos através dela, sempre buscando o estado de menor energia. Este é o fato primordial no presente trabalho, que consiste em interpretar a existência das várias morfologias como ajuste na área de troca térmica e mássica entre as regiões sólida e líquida.

Comumente diz-se de uma solidificação com interface não plana, que o processo não ocorre em equilíbrio (Kurz e Fisher, 1986). Esta afirmação, no entanto, parece ter origem na dificuldade de se dar uma abordagem lagrangeana ao problema com morfologias mais complexas. A localização espacial e temporal exata da mudança de fase nestes casos fica prejudicada, principalmente pela escala microscópica em que tais fenômenos ocorrem. Faz sentido pensar na localização espacial e temporal da interface qualquer que seja sua forma, pois pode-se imaginar uma região pequena o suficiente, tal que seja possível caracterizar a porção líquida, a sólida, e a superfície que as separa, eventualmente de acordo com o diagrama de equilíbrio. De fato, alguns modelos para microsegregação, como o de Sundarraj e Voller (1992), utilizam as mesmas considerações feitas para macrosegregação (tais como equilíbrio termodinâmico local e interface plana) aplicadas a um domínio interdendrítico. Falta, no entanto, estender esta abordagem para um domínio macroscópico.

Em suma, a solidificação sempre ocorre a uma determinada temperatura única e relacionada com a composição e demais propriedades, desde que o observador esteja habilitado a distinguir uma região pequena o suficiente, num intervalo de tempo suficientemente pequeno tal que a temperatura possa ser considerada constante sem erro mensurável, e considere todos os efeitos presentes. Note-se que o tratamento de sistemas termodinâmicos vem evoluindo de forma conjunta nos diversos campos. A termodinâmica saiu da limitação dos sistemas uniformes e macroscópicos com a escrita da primeira e segunda leis para volumes infinitesimais de controle, tornando-as mais aptas aos processos em que há fluxos e dissipações. Com isto o sistema sob observação saiu do calorimétrico para elementos diferenciais de volume. Surgiram métodos numéricos mais adequados à solução destas equações e computadores mais possantes que permitem discretizações cada vez mais refinadas. Adicionalmente, técnicas experimentais mais aptas à observação acurada do fenômeno vão-se tornando disponíveis. Sendo assim, os modelos tendem a ter cada vez menos simplificações, a ponto de as causas de instabilidades serem consideradas no formalismo matemático,

tornando-os aptos a prever comportamentos que atualmente são chamados de alternativos. Até o presente momento, no entanto, são necessários estudos acerca da estabilidade da solução alcançada pelos modelos disponíveis.

O problema fundamental envolvendo processos onde instabilidades são possíveis, é o de determinar quando elas ocorrerão. Ou seja, obter algum critério seguro que fixe os limites de estabilidade do problema em função dos parâmetros envolvidos. No caso da solidificação de ligas binárias, alguns estudos levaram a critérios aceitáveis. Estes estudos estão sintetizados nas seções seguintes.

2.2 - Sub-resfriamento constitucional

Tiller et al⁷ colocaram em termos quantitativos um critério proposto por Rutter e Chalmers⁸ (trabalhos citados nos textos clássicos sobre solidificação). Este critério originou-se da observância das condições de equilíbrio para a mudança de fase, e marca os limites para ocorrência de sub-resfriamento constitucional. Ou seja, indica que o líquido está entre as linhas *liquidus* e *solidus*, e portanto numa região de coexistência entre sólido e líquido.

Basicamente o sub-resfriamento constitucional ocorre devido ao fato do líquido adjacente à interface de solidificação ficar enriquecido de soluto, e com isto passa a ter uma temperatura de solidificação acima da temperatura em que o líquido desta região se encontra. A temperatura de solidificação, T_{sol} , é função da fração de soluto f , enquanto a temperatura do líquido está associada ao fluxo de calor na interface. Uma situação típica é encontrada na figura 8.

Na figura 8 são indicados diversos aspectos. Por exemplo, para o caso da figura, a condutividade térmica do líquido é menor do que a condutividade térmica do sólido. A linha grossa da curva de T versus y mostra a temperatura ao longo do material. Neste mesmo quadro, a linha mais fina mostra a temperatura de equilíbrio de fase do líquido, que é uma função do perfil de soluto mostrado no quadro f versus y .

⁷ Tiller, W. A. Rutter, J. W. Jackson, K. A. Chalmers, B. *Acta Metallurgica*, **1**, pp. 428 (1953).

⁸ Rutter, J. W. Chalmers, B. *Can J. Phys.*, **31**, pp.15 (1953).

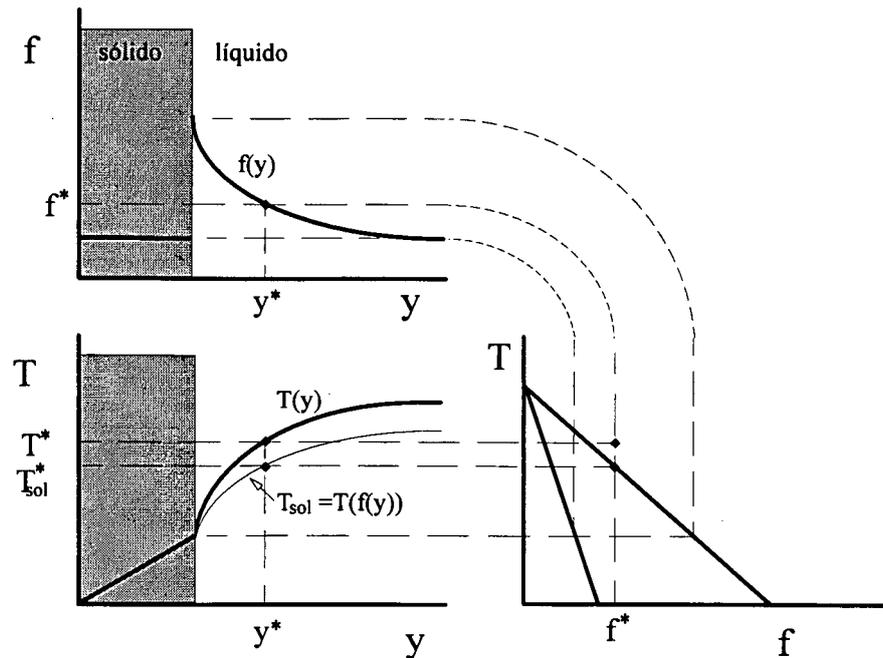


Fig. 8: Perfis de temperatura e soluto, e perfil constitucional de temperatura, $T(f(y))$.

Note-se que quando a linha grossa, $T(y)$, se encontra com a linha fina, $T(f(y))$, o que acontece na interface, ocorre a solidificação. Observe-se ainda que a linha fina depende de $\partial T/\partial f$, e também de $f(y)$. Se $f(y)$ diminuir, a temperatura de solidificação para uma dada posição (y^* por exemplo) aumenta. Se a derivada em relação a y da temperatura de solidificação, na interface, for igual ou menor do que a derivada da temperatura do líquido, ou seja, se

$$\left. \frac{dT}{dy} \right|_{Li} \geq \frac{dT_{sol}}{dy} \quad (3)$$

a temperatura de líquido estará sempre acima da temperatura de solidificação, caracterizando uma situação estável. Uma vez que $T_{sol} = T(f(y))$, tem-se que

$$\frac{dT_{sol}}{dy} = \frac{dT_{sol}}{df} \frac{df}{dy} \Big|_{Li} = m' \frac{df}{dy} \Big|_{Li} .$$

Usando o resultado anterior, a inequação 3 pode ser escrita como

$$G_L^T \geq m' G_L^f, \quad (4)$$

onde $G_L^T = \left. \frac{dT}{dy} \right|_{Li}$, $G_L^f = \left. \frac{df}{dy} \right|_{Li}$, $m' = \frac{dT_{sol}}{df}$.

O sub-índice Li indica que os gradientes são tomados na região líquida, junto à interface.

A inequação 4 é o critério de estabilidade baseado no sub-resfriamento constitucional. Este critério tem a vantagem de ser simples e intuitivo, porém não leva em consideração o efeito da tensão superficial. Além disso, nenhuma informação acerca da microestrutura pode ser obtida por ele.

2.3 - Critério de Mullins e Sekerka para estabilidade

Na seção anterior foi apresentado um critério de estabilidade obtido a partir de considerações termodinâmicas, mas com simplificações significativas.

Uma outra técnica largamente usada no estudo da instabilidade, é a de submeter o sistema a uma perturbação, cuja amplitude é pequena o bastante para que se possa desprezar termos de segunda ordem, e verificar se esta perturbação crescerá em amplitude, indicando haver instabilidade, ou será anulada, indicando o contrário, conforme pode ser notado na figura 9. Matematicamente isto é possível pela teoria das perturbações. Estas perturbações induzidas substituem àquelas presentes no fenômeno real, cujas causas foram desprezadas na formulação do problema.

Mullins e Sekerka aplicaram pela primeira vez a teoria das perturbações para uma interface sólido/líquido esférica (1963) e plana (1964). A seguir o critério desenvolvido para interface plana será explorado em detalhe.

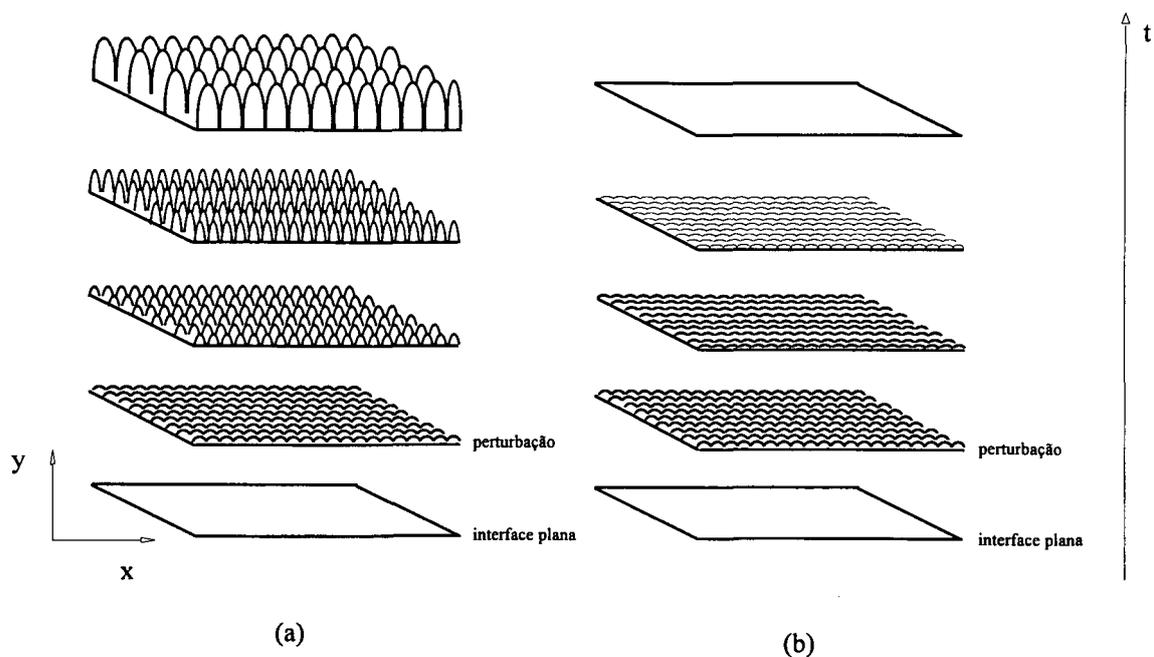


Fig. 9: Evolução de uma interface sólido/líquido (a) instável, ou (b) estável, após submetida a uma perturbação (Baseado na figura 3.1, de Kurz e Fisher, 1986).

2.3.1 - Desenvolvimento do critério de Mullins-Sekerka

Verificar se uma interface é instável consiste em submetê-la a uma perturbação do tipo $y = \phi(x, t)$, onde ϕ descreve o perfil no tempo t da interface perturbada, e determinar se a derivada da perturbação em relação ao tempo é positiva ou negativa. Se for negativa, a perturbação desaparecerá com o tempo indicando estabilidade. Se for positiva, esta crescerá, o que significa que a forma original não era a solução mais estável. Saber como esta perturbação evoluirá é a questão a ser resolvida para se chegar a um critério de estabilidade. Para tal, define-se a função ζ , tal que

$$\zeta \equiv \frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dt} = \frac{\dot{\phi}}{\phi}. \quad (5)$$

Qualquer que seja a causa da perturbação, se houver instabilidade, pode-se esperar que a interface evoluirá formando morfologias complexas, porém semelhantes.

Desta forma pode ser atribuído às perturbações um comportamento periódico, com uma determinada frequência espacial ω , e uma determinada amplitude ε . Adiante será visto que, devido às considerações que serão feitas de independência com o tempo para os gradientes de temperatura e soluto, ζ é uma função apenas de ω . Sendo assim, daqui para diante será escrito $\zeta(\omega)$.

Integrando a equação separável 5, tem-se,

$$\phi(x, t) = \phi(x, 0)e^{\zeta(\omega)t}. \quad (6)$$

A função $\zeta(\omega)$ é o inverso do tempo característico no crescimento exponencial da amplitude da perturbação e é obtida em função dos parâmetros do problema. Sua determinação constitui a parte fundamental desta teoria. Note-se que se $\zeta(\omega)$ for positivo a perturbação $\phi(x,t)$ cresce com o tempo, e se for negativo, a perturbação decresce com o tempo. Assim, a análise de estabilidade consiste em verificar se

$$\zeta(\omega) > 0 \Rightarrow \text{instabilidade,}$$

$$\zeta(\omega) < 0 \Rightarrow \text{estabilidade.}$$

O perfil complexo, porém periódico, assumido para a interface perturbada poderá, a seu turno, ser obtido com uma superposição de funções senoidais simples. Por esta razão, Mullins e Sekerka (1964) propuseram uma função do tipo

$$\phi(x, t) = \varepsilon(t)\text{sen}(\omega x). \quad (7)$$

Com isto, a função $\zeta(\omega)$ fica

$$\zeta(\omega) = \frac{1}{\varepsilon(t)\text{sen}(\omega x)} \frac{d}{dt} [\varepsilon(t)\text{sen}(\omega x)] = \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon}, \quad (8)$$

onde $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$.

Para avaliar $\zeta(\omega)$ na solidificação unidirecional de ligas, Mullins e Sekerka obtiveram perfis para a temperatura e para o soluto a partir das seguintes formulações para o líquido,

$$V_i \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha_L \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad \text{e} \quad V_i \frac{\partial f}{\partial y} = D_L \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} ,$$

e para o sólido,

$$V_i \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha_s \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} .$$

A difusão mássica no sólido foi desprezada. Nas equações anteriores, α_s e α_L são as difusividades térmicas do sólido e do líquido, respectivamente. D_L é a difusividade do soluto na região líquida. V_i é a velocidade média da interface sólido/líquido, considerada constante nesta análise de estabilidade.

As condições de contorno usadas foram as de um domínio semi-infinito com T prescrito em $y = 0$.

Para completar a formulação, são prescritas condições válidas para interface. A primeira destas condições é obtida através de um balanço de energia e estabelece que,

$$\frac{1}{\rho \Delta h_f} \left[k_s \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{Si} - k_L \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{Li} \right] = \frac{D_L}{f_{Li} (K_p - 1)} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{Li} , \quad (9)$$

onde k_s e k_L são as condutividades térmicas do sólido e do líquido, e K_p é o fator de partição entre as fases líquida e sólida, definida no capítulo 1. Note-se que cada termo da equação anterior tem dimensão de velocidade. De fato, esta condição estabelece que a velocidade da interface é imposta tanto pelos gradientes térmicos quanto pelos gradientes mássicos.

A outra condição válida para a interface é a de equilíbrio local, dado pelo diagrama de fase e afetada pelo efeito da tensão superficial. A tensão superficial afeta a temperatura de mudança de fase com um decréscimo, ΔT_c , que depende da curvatura média da interface, K , segundo a seguinte expressão (Hunt, 1968):

$$\Delta T_c = \Gamma K .$$

Na equação anterior, Γ é comumente chamada de constante de capilaridade dada por $\Gamma = \gamma / (T_M \Delta h_f)$, onde γ é a energia específica interfacial. Com isto a condição de equilíbrio de fase pode ser escrita como (figura 10),

$$T_i = T_M + m' f_{Li} + \Delta T_c = T_M + m' f_{Li} + \Gamma K .$$

Note-se que a curvatura K é negativa, fazendo com que ΔT_c seja um decremento. Para a forma senoidal com a concavidade voltada para o sólido, tem-se que $K = -\varepsilon\omega^2 \text{sen}(\omega x)$.

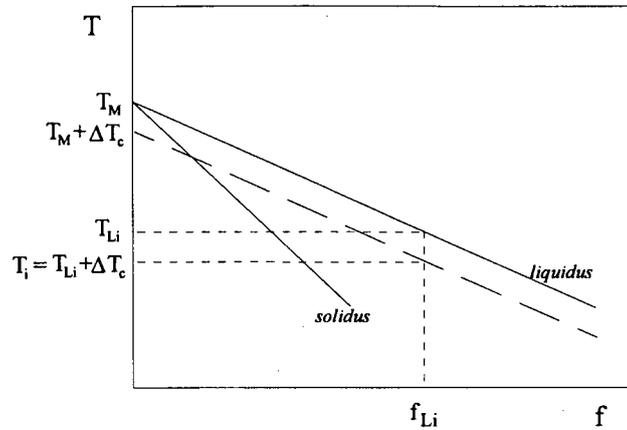


Fig. 10: Efeito da tensão superficial sobre a temperatura de equilíbrio de fase.

Com a formulação anterior, Mullins e Sekerka obtiveram os seguintes perfis para a temperatura e soluto com a interface perturbada:

$$f(x, y) - f_i = \frac{G_L^f D_L}{V_i} (1 - e^{-v_i y / D_L}) + \varepsilon (b - G_L^f) \text{sen}(\omega x) e^{-\alpha y}, \quad y_i < y < H \quad (10)$$

$$T(x, y) - T_i = \frac{G_L^T \alpha_L}{V_i} (1 - e^{-v_i y / \alpha_L}) + \varepsilon (a - G_L^T) \text{sen}(\omega x) e^{-v_i y}, \quad y_i < y < H \quad (11)$$

$$T(x, y) - T_i = \frac{G_S^T \alpha_S}{V_i} (1 - e^{-v_i y / \alpha_S}) + \varepsilon (a - G_S^T) \text{sen}(\omega x) e^{-v_i y}, \quad y < y_i. \quad (12)$$

Nas equações 10, 11 e 12, tem-se

$$q(\omega) = (V_i / 2D_L) + [(V_i / 2D_L)^2 + \omega^2]^{1/2}$$

$$v_L(\omega) = (V_i/2\alpha_L) + [(V_i/2\alpha_L)^2 + \omega^2]^{1/2}$$

$$v_S(\omega) = (V_i/2\alpha_S) + [(V_i/2\alpha_S)^2 + \omega^2]^{1/2}$$

$$b(\omega) = \frac{2G_L^f \Gamma \omega^3 + \omega G_L^f (\overline{G}_L^T + \overline{G}_S^T) + G_L^f [q(\omega) - V_i/D_L] (\overline{G}_S^T - \overline{G}_L^T)}{2\omega m' G_L^f + [q(\omega) - (V_i/D_L)p] (\overline{G}_S^T - \overline{G}_L^T)}$$

$$a(\omega) = m' b - \Gamma \omega^2$$

$$\text{e ainda, } p = 1 - K_p, \quad \overline{G}_L^T = \frac{2k_L}{k_L + k_S} G_L^T, \quad \overline{G}_S^T = \frac{2k_S}{k_L + k_S} G_S^T.$$

Substituindo as equações 11 e 12 na equação 9, Mullins e Sekerka obtiveram uma expressão para $\dot{\epsilon}/\epsilon$ que, quando substituída na equação 8 fornece, finalmente,

$$\zeta(\omega) = \frac{V_i \omega \left\{ -2\Gamma \omega^2 [q - (V_i/D_L)p] - (\overline{G}_S^T + \overline{G}_L^T) [q - (V_i/D_L)p] + 2m' G_L^f [q - (V_i/D_L)] \right\}}{(\overline{G}_S^T - \overline{G}_L^T) [q - (V_i/D_L)p] + 2\omega m' G_L^f}. \quad (13)$$

Conforme pode ser observado na equação 13, a primeira parcela do numerador de $\zeta(\omega)$ é o efeito da capilaridade sobre o perfil da perturbação. Por ser sempre negativo, este termo favorece o decaimento das perturbações. A segunda é a parcela referente ao gradiente térmico. Na solidificação, pode ocorrer excepcionalmente gradiente térmico negativo junto à interface, se o líquido é superresfriado. Porém, a tendência normal é que este gradiente seja positivo, o que implica que a segunda parcela seja normalmente negativa, favorecendo a estabilidade. A terceira parcela é a contribuição da distribuição de soluto à frente da interface. Esta parcela é sempre positiva, pois a inclinação da linha *liquidus* e o gradiente de soluto no líquido têm sempre sinais opostos. Esta é a parcela responsável pela instabilidade.

A análise do denominador mostra que este é sempre positivo. Com isto, a verificação do sinal de $\zeta(\omega)$ pode se restringir à análise do numerador de $\zeta(\omega)$, pois sempre que a terceira parcela exceder a soma das duas primeiras, haverá instabilidade.

Se a interface plana for instável, existe uma faixa de valores de ω para os quais $\zeta(\omega)$ é positivo. No entanto, a perturbação crescerá com o número de onda

correspondente ao máximo valor de $\zeta(\omega)$, em detrimento de todos os outros componentes. De fato, nos sistemas reais, o espaçamento entre as células iniciais, aquelas que surgem logo após a quebra da interface plana, é muito menor do que as que finalmente prevalecem.

Existem casos em que a função $\zeta(\omega)$ não apresenta um máximo. Mullins e Sekerka estudaram seu comportamento e concluíram que, ou ela apresenta um e somente um máximo para $\omega > 0$, ou é monotonicamente decrescente a partir de zero. Este último caso ocorre quando há estabilidade absoluta. Já no caso de haver um máximo, pode-se ter instabilidade se este máximo for maior do que zero. A figura 11 ilustra diferentes comportamentos de $\zeta(\omega)$ com ω .

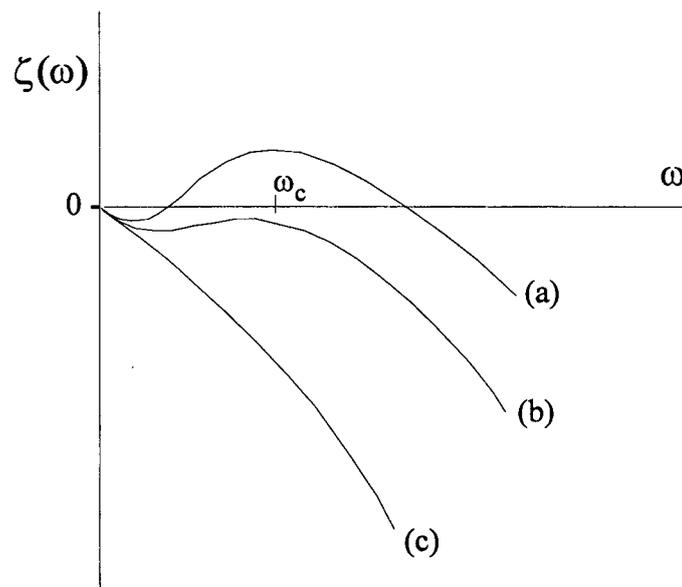


Fig. 11: Comportamentos típicos de $\zeta(\omega)$ para a) instabilidade, b) estabilidade e c) estabilidade absoluta.

Para obter um critério de estabilidade explícito em termos dos gradientes térmico e mássico, Mullins e Sekerka separaram de $\zeta(\omega)$ a parte dependente da frequência, $f(\omega)$, obtendo

$$\zeta(\omega) = f(\omega) - \frac{1}{2}(\overline{G}_s^T + \overline{G}_L^T) + mG_L^f. \quad (14)$$

Mais adiante será dito mais a respeito de $f(\omega)$. Sekerka (1965) definiu então uma função de estabilidade como sendo

$$S \equiv 1 - \frac{|\max f(\omega)|}{mG_L^f} \quad (15)$$

Nesta equação, a função $\max()$ foi necessária para definir o critério já em função de uma particular frequência: aquela correspondente ao máximo valor de $f(\omega)$. A função S é tal que $0 \leq S \leq 1$, e representa a tendência estabilizadora da energia livre de superfície. Quando não há efeitos da tensão superficial, $S = 1$.

Finalmente, o critério de estabilidade linear de uma interface plana durante a solidificação de ligas binárias foi definido por Sekerka (1965) combinando as equações 14 e 15 para obter

$$(\bar{G}_s^T + \bar{G}_L^T) \frac{1}{2mG_L^f} < S \Rightarrow \text{interface plana instável.} \quad (16)$$

A inequação anterior recai no critério baseado no sub-resfriamento constitucional, inequação 4, fazendo-se $S = 1$ (sem tensão superficial) e igualando as condutividades térmicas no sólido e no líquido ($\Rightarrow \bar{G}_s^T = G_s^T$ e $\bar{G}_L^T = G_L^T$).

A função $f(\omega)$ foi obtida por Mullins e Sekerka (1964) fatorando a equação 13 e pode ser expressa por

$$f(\omega) = -T_M \Gamma \omega^2 + mG_L^f \left[\frac{-2K_p}{\sqrt{1 + (2\omega D_L/V_i)^2} - 1 + 2K_p} \right] \quad (17)$$

O comportamento típico de $f(\omega)$ e de $f'(\omega)$ para um caso em que a instabilidade da interface plana é possível, pode ser visto na figura 12, onde ω_c é a frequência espacial correspondente ao valor máximo de $f(\omega)$. Mullins e Sekerka assumiram que as perturbações crescem com este particular valor de ω . Na próxima seção será mostrada outra consideração. Na figura 13 tem-se um caso de estabilidade absoluta. A função $f(\omega)$ é sempre menor do que zero, e $f(0) = -m'G_L^f$.

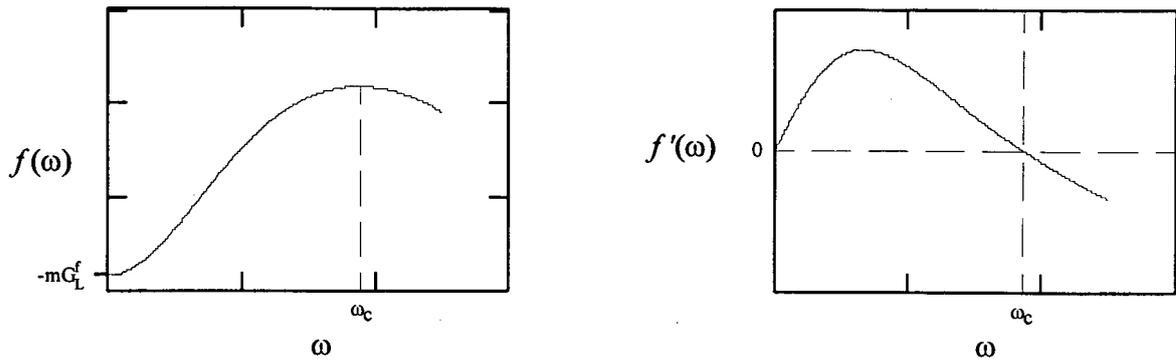


Fig. 12: Comportamento típico de $f(\omega)$ e de $f'(\omega)$.

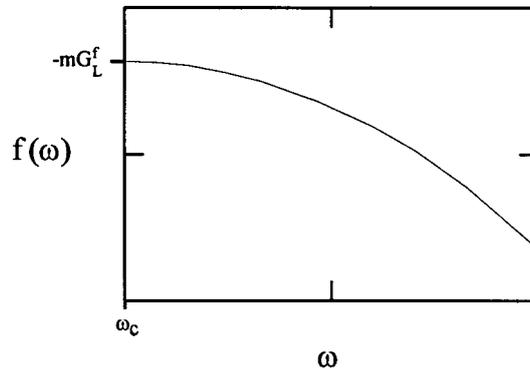


Fig. 13: $f(\omega)$ para o caso de estabilidade absoluta.

Se ocorre estabilidade absoluta, $\max(f(\omega))$ é $-m'G_L^f$. Usando isto na inequação 16, pode-se estabelecer um critério de estabilidade absoluta como sendo

$$A \equiv \frac{K_P T_M \Gamma V_i^2}{m G_L^f D_L^2} \geq 1 \Rightarrow \text{estabilidade absoluta.} \quad (18)$$

As limitações dos resultados anteriores devem-se, principalmente, ao fato de que toda esta teoria foi baseada na possibilidade de se desprezar os termos de segunda ordem da amplitude da perturbação. A inclusão de termos não lineares poderia melhorar a aplicação da teoria das perturbações em problemas como este (Kirkaldy, 1965).

O tratamento anterior dá boas informações acerca da estabilidade ou não do sistema, mas falha na previsão do espaçamento primário das estruturas. Uma vez que existe uma faixa de frequências para as quais o sistema é instável, as considerações de que as perturbações desenvolver-se-ão com a frequência espacial que maximiza $f(\omega)$, conforme feito por Mullins e Sekerka, e de que o comprimento de onda, $\lambda_1 = 2\pi\omega^{-1}$, é o próprio espaçamento primário das estruturas, descrevem bem a variação do espaçamento primário como uma função dos demais parâmetros da solidificação, exceto por uma constante de proporcionalidade (quando comparados com resultados experimentais). No presente trabalho foram obtidos resultados usando as considerações acima para escolha da frequência, que confirmam esta discrepância. Em função desta discordância outros critérios para o crescimento dendrítico foram propostos, baseados ainda na análise de estabilidade linear, conforme é apresentado na seção seguinte.

2.4 - Critério marginal de estabilidade

Uma das propriedades de maior interesse na microestrutura da peça solidificada é o espaçamento primário λ_1 . Alguns modelos são utilizados para prever este espaçamento em função de parâmetros disponíveis da solidificação como o gradiente térmico no líquido, G_L^T , e a velocidade da interface de solidificação, V_i .

Segundo Biloni (1992), há uma concordância entre os autores de que o espaçamento primário, λ_1 , pode ser obtido em função de V_i e de G_L^T , segundo a expressão

$$\lambda_1 = C (G_L^T)^{-m} (V_i)^n, \quad (19)$$

onde C , m e n são constantes positivas, para cujos valores não há uma concordância geral. Hunt⁹, citado por Biloni (1982) atribuiu $m = 0,5$ e $n = 0,25$. Estes valores estão de acordo com o modelo de Kurz e Fisher (1981), cuja formulação será apresentada mais adiante, nesta seção.

Conhecidos os perfis de temperatura e soluto, o crescimento dendrítico pode ser previsto considerando uma geometria simples para a interface perturbada juntamente com um critério que estabeleça a evolução das perturbações ao longo do tempo.

⁹ Hunt, J. D. In: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London (1979).

Diversas formas têm sido adotadas para as estruturas dendríticas. Por exemplo, cilindros com extremidade hemisférica (Fisher, 1950), parabolóides de revolução¹⁰, e mais recentemente, elipsóides de revolução (Kurz e Fisher, 1981).

Como critério de crescimento entende-se alguma relação entre uma característica geométrica da microestrutura e os parâmetros de crescimento (V_i , G_L^T). Como a teoria de estabilidade em si não oferece uma solução única (a análise de estabilidade fornece uma faixa de frequência, uma das quais a perturbação pode assumir), alguma hipótese extra é necessária para que se tenha realmente um critério de crescimento dendrítico. Inicialmente arbitrou-se que a dendrita adotava um raio de curvatura que proporcionasse a máxima velocidade de crescimento. Esta é a *teoria da máxima velocidade* (Biloni, 1992). No entanto, comparações feitas por Glicksman et al¹¹ de resultados experimentais com teorias baseadas nesta consideração, mostram que, embora tais teorias descrevam bem a variação do espaçamento primário como uma função dos demais parâmetros da solidificação, ou seja, embora tais modelos descrevam bem os valores de m e n na equação 19, existe uma discordância na constante de proporcionalidade, C (Biloni, 1992).

Atualmente aceita-se que a dendrita cresça a uma velocidade tal que mantenha o mais estável raio de curvatura no topo. Este é o *critério marginal de estabilidade* (Biloni, 1992).

Baseados no critério marginal de estabilidade, Langer e Muller-Krumbhaar¹² (LM-K), citados por Langer (1980), propuseram um critério de crescimento que estabelece que o raio de curvatura do topo da dendrita, R , é proporcional ao comprimento de onda limite da instabilidade, λ_s , obtido da teoria de estabilidade linear¹³. Apresentaram este critério na seguinte forma:

$$\left(\frac{\lambda_s}{2\pi R} \right)^2 = \sigma^*, \quad (20)$$

onde σ^* é uma constante estimada para alguns materiais em $0,025 \pm 0,007$. Com este valor para σ^* , a equação 20 reduz-se a

$$\lambda_s = R. \quad (21)$$

¹⁰ Temkin, 1960, e vários outros até 1970, citados por Biloni, 1992.

¹¹ Glicksman, M. E., Schaefer, R. J., Ayers, J. D. *Metall. Trans.* 7A, p. 1747 (1976).

¹² J. S. Langer e H. Muller-Krumbhaar, *Acta Metall.* 26, 1681, 1689, 1697 (1978).

¹³ Note-se que λ_s não caracteriza diretamente nenhuma dimensão física da microestrutura, diferentemente de λ_1 , que é o espaçamento primário das estruturas.

Kurz e Fisher (1981) aplicaram este resultado na elaboração de um modelo para crescimento dendrítico. Avaliaram λ_S como sendo o maior comprimento de onda para o qual existe instabilidade de uma interface plana. Ou seja, λ_S equivale à frequência que é a menor raiz da função $\zeta(\omega)$. Substituíram a complexa interface perturbada por um arranjo de elipsóides (figura 14), e usaram a relação geométrica $R = b^2/a$ para obtenção de uma expressão para o espaçamento primário¹⁴, λ_1 , assumindo soluções simplificadas para os perfis de temperatura e soluto. A partir destas considerações, Kurz e Fisher obtiveram uma relação dada por

$$\lambda_1 = \left[\frac{6 \Delta T'}{G_L^T (1 - K_p)} \left(\frac{D_L}{V_i} - \frac{\Delta T_0 K_p}{G_L^T} \right) \right]^{1/2} \quad (22)$$

para baixas velocidades da interface de solidificação, e

$$\lambda_1 = 4,3 \Delta T'^{1/2} \left(\frac{D_L \Gamma}{\Delta T_0 K_p} \right)^{1/4} V_i^{-1/4} G_L^T^{-1/2} \quad (23)$$

para altas velocidades. Nestas expressões, ΔT_0 é o superaquecimento inicial da liga, $\Delta T'$ é a diferença entre as temperaturas do topo e da base da dendrita. Em vários casos (ligas substitucionais), a temperatura da base é a eutética.

Para chegar a estes resultados, Kurz e Fisher obtiveram a dimensão longitudinal do elipsóide (o semi-eixo maior) considerando que os gradientes de temperatura junto à interface no sólido e no líquido são iguais. Consideraram ainda perfil linear de temperatura. Com isto,

$$\left\{ \frac{dT}{dy} \Big|_s = \frac{dT}{dy} \Big|_L \quad \text{e} \quad \frac{dT}{dy} \Big|_s \approx \frac{\Delta T'}{a} \right\} \Rightarrow a \approx \frac{\Delta T'}{G_L^T} \quad (24)$$

¹⁴ O espaçamento primário, λ_1 , é proporcional a b , e a constante de proporcionalidade depende se o arranjo é hexagonal, quadrado ou aleatório.

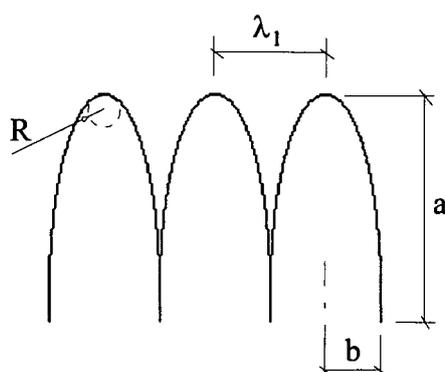


Fig. 14: Simulação para a forma da interface perturbada.

Em geral os modelos mencionados aqui partem de soluções simples assumidas para os perfis de temperatura e soluto. Em todos estes modelos, a velocidade de avanço da interface de solidificação, bem como o gradiente térmico no líquido, são considerados constantes durante o processo. Nos cálculos estes parâmetros são normalmente arbitrados com valores reproduzíveis experimentalmente, em condições idealizadas. A própria escolha de G_L^T (gradiente térmico no líquido junto à interface) como um parâmetro imposto e determinante do fenômeno, limita a análise aos casos estacionários ou domínios semi-infinitos, em que os gradientes se mantêm constantes.

Porém, em análises baseadas na solução das equações de balanço, não se tem controle direto sobre este parâmetro, que é determinado pelo próprio sistema de equações e decresce à medida que a interface se aproxima do fim do corpo, conforme indicado na figura 15. Ao dispor de valores atualizados para os gradientes e demais variáveis do problema, que em geral são dependentes do tempo, pode-se esperar resultados mais realísticos. Este é o objetivo do presente trabalho. Aqui o critério marginal de estabilidade será utilizado, sendo que as informações como fluxo de calor no líquido e velocidade de propagação da interface serão obtidas da solução das equações de conservação de energia e espécie química, e variam ao longo do processo de solidificação.

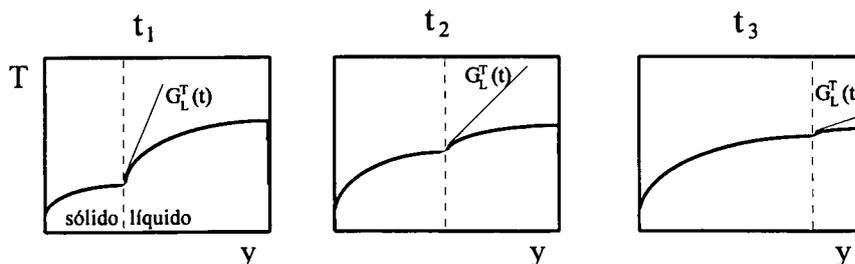


Fig. 15: Variação temporal do gradiente térmico no líquido junto à interface.

Não obstante a impossibilidade atual de qualquer modelo reproduzir satisfatoriamente as condições reais e arbitrárias de solidificação, alguns avanços no sentido de aumentar a abrangência destes modelos têm sido conseguidos, conforme apresentado a seguir.

Formulação do Problema

3.1 - Descrição do fenômeno

A mudança de fase líquido/sólido em ligas binárias envolve o transporte de espécies químicas, de energia, e de quantidade de movimento através da difusão e da convecção. A convecção tem origens tais como o avanço da frente de solidificação, a contração (ou expansão) devida à mudança de fase e a variação de densidade das fases com a temperatura e com a concentração de soluto (convecção natural quando no líquido). Em alguns casos, reações químicas e processos eletromagnéticos também estão presentes. Estes fenômenos ocorrem simultaneamente e cada um afeta e é afetado por todos os outros num complexo acoplamento.

O problema é agravado se a interface sólido/líquido não é plana, dando origem a microestruturas diversas. Junto à interface irregular, os processos acima ocorrem em escala microscópica, em que outros efeitos tornam-se importantes, tais como os de capilaridade.

O fenômeno físico fundamental na mudança de fase é a variação da entropia e conseqüentemente da energia livre do sistema. No caso da solidificação, há a redução da entropia, passando a um estado de menor energia.

Sendo assim, a formulação completa do fenômeno da solidificação inclui: a primeira lei da termodinâmica (equação da energia térmica) para determinação do campo de temperatura; a segunda lei da termodinâmica para o campo de entropia; obtenção da distribuição de energia livre (primeira e segunda lei conjugadas); equação de conservação de quantidade de movimento para o campo de velocidades; e equação de conservação de espécie química para obtenção da distribuição de soluto.

No entanto, na solidificação unidirecional de ligas, com calor sendo retirado por baixo, várias simplificações são possíveis. Para este caso particular propõe-se neste capítulo um conjunto de equações para a solução do transporte de calor e massa levando em conta possíveis instabilidades morfológicas. O objetivo do presente trabalho é desenvolver uma metodologia de cálculo que incorpore instabilidades morfológicas da interface sólido/líquido. Desta forma a simplificação do problema excluindo efeitos bidimensionais e transportes convectivos, facilitará a apresentação e validação do modelo. A abordagem proposta pode, no entanto, ser estendida para situações mais complexas.

3.2 - O Problema térmico

No presente modelo, apenas processos difusivos são considerados. Esta é uma simplificação usual neste tipo de abordagem, e é justificável para solidificação direcional. Na solidificação unidirecional, calor é retirado apenas por baixo, o que inibe a convecção natural no líquido. Isto também permitirá que o problema seja tratado unidimensionalmente, pois o escopo deste trabalho é a macrossegregação. Não obstante, o modelo permite obter informações relevantes concernentes à microestrutura do material.

A equação da energia aplicada às regiões ocupadas pelo líquido e pelo sólido é

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right). \quad (25)$$

A caracterização do domínio é feita pela figura 16. Conforme indicado na figura, o calor é retirado por baixo do domínio, U é o coeficiente global de transferência de calor e T_{∞} é a temperatura do fluido refrigerante.

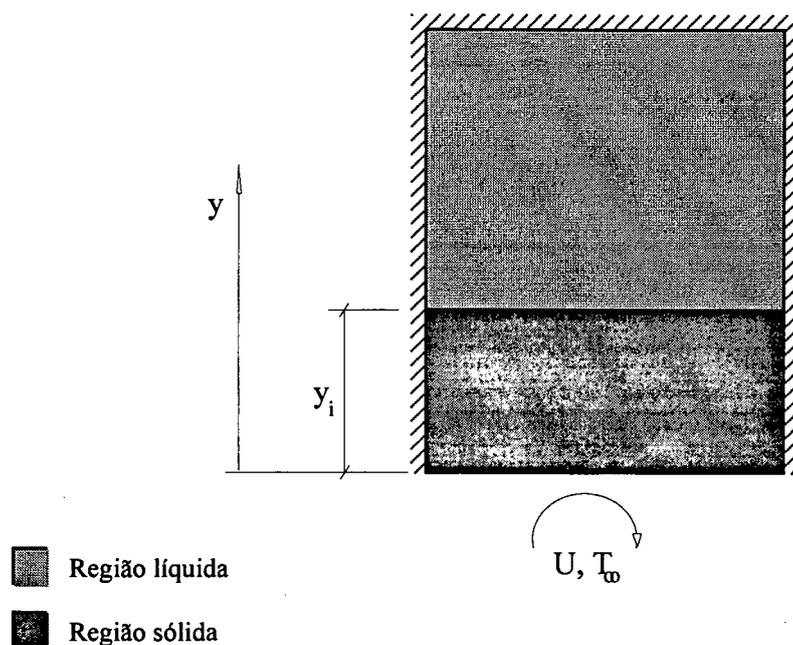


Fig. 16: Domínio de solução para o problema térmico. Solidificação unidirecional.

A entalpia é definida por

$$h = \int_{T_0}^T c \, dT, \quad (26)$$

onde T_0 é a temperatura de referência, que será considerada igual a zero.

Considerando que o calor específico se mantém constante (para cada fase) e que o calor latente de fusão não depende da temperatura, a integral acima torna-se

$$h(y, t) = c_s T_{sol} + \Delta h_f + c_L (T(y, t) - T_{liq}) \quad \text{para } y > y_i \quad (27)$$

$$h(y, t) = c_s T(y, t) \quad \text{para } y < y_i. \quad (28)$$

Nas equações anteriores c_s e c_L são, respectivamente, o calor específico no sólido e no líquido. T_{liq} e T_{sol} são as temperaturas de mudança de fase (das linhas *liquidus* e

solidus, respectivamente). Se a solidificação ocorre de acordo com o diagrama de fases, $T_{liq}=T_{sol}$.

A equação 25, pode ser reescrita como

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{k}{c} \frac{\partial h}{\partial y} \right). \quad (29)$$

As condições inicial e de contorno assumidas para a entalpia são as da solidificação unidirecional. Ou seja,

$$h = h_I, \quad \text{para } 0 < y \leq H, t = 0, \quad (30)$$

$$h = h_{S_I}, \quad \text{para } y = 0, t = 0, \quad (31)$$

$$\frac{\partial h}{\partial y} = \frac{U}{k_s} (h - h_\infty), \quad \text{para } y = 0, t \text{ qualquer}, \quad (32)$$

$$\frac{\partial h}{\partial y} = 0, \quad \text{para } y = H, t \text{ qualquer}, \quad (33)$$

onde h_I é a entalpia inicial da liga, e h_{S_I} é a entalpia do sólido junto da interface, que será definido e discutido adiante. U é o coeficiente global de troca térmica. A resistência térmica de contato entre o corpo solidificado e o molde é de determinação complexa. Viskanta, em sua revisão de 1988, refere-se aos trabalhos de Ho e Pehlcke¹⁵, Gozlan e Bamberger¹⁶ para este assunto. Uma vez obtida, a resistência térmica de contato pode ser incluída no coeficiente global U , juntamente com o coeficiente de transferência de calor por convecção. Conforme a condição dada pela equação 33, a face superior do dispositivo é considerada isolada.

A formulação matemática para a solução do problema térmico ainda não está inteiramente determinada. Para isto, deve-se dispor de valores que valham para a interface, uma vez que aí ocorre uma variação abrupta da entalpia devida ao processo de mudança de fase. Desta forma, as condições válidas junto à interface são

¹⁵ Ho, K., Pehlke, R. D. **Metal-Mould Interfacial Heat Transfer**, *Met. Trans. B*, 16, pp. 585-594 (1985).

¹⁶ Gozlan, E., Barbenger, M. **Heat Flow and Solidification in a Metal Mould**, *Zeitschrift fur Metallkunde*, 78, pp. 677-682 (1987).

$$h = h_{Si} \equiv \lim_{y \rightarrow y_i^+} h(y, t), \quad \text{para } y \rightarrow y_i^+, t \text{ qualquer,} \quad (34)$$

$$h = h_{Li} \equiv \lim_{y \rightarrow y_i^-} h(y, t), \quad \text{para } y \rightarrow y_i^-, t \text{ qualquer.} \quad (35)$$

Ou seja, h_{Si} e h_{Li} são as entalpias junto à interface, respectivamente no lado sólido e no líquido.

O problema térmico estará completamente determinado desde que h_{Si} e h_{Li} , e ainda a localização temporal da frente de solidificação, $y_i(t)$, estejam disponíveis. Para tanto deve-se dispor do diagrama de equilíbrio de fases para o material a ser solidificado, bem como da equação que expressa o balanço de energia através da interface.

Porém, antes de tratar da interface, será conveniente formular a distribuição de espécie química na solidificação.

3.3 - O Problema mássico

A equação de conservação da espécie química α na liga é dada pela equação

$$\frac{\partial(\rho f^\alpha)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D^\alpha \frac{\partial f^\alpha}{\partial y} \right). \quad (36)$$

Aqui, o super-índice refere-se à espécie α , e ρ é massa específica da liga, D^α é a difusividade do componente α na mistura.

Se β é o outro componente da liga binária, basta apenas resolver a distribuição de um dos componentes e usar $f^\alpha + f^\beta = 1$ para obter a concentração do componente remanescente. Neste caso, resolve-se a concentração de soluto f^α . Sendo assim, a partir de agora será omitido o super-índice referente à espécie α (soluto).

Como condição inicial tem-se

$$f = f_i, \quad \text{para } 0 < y \leq H, t = 0, \quad (37)$$

$$f = K_p f_1, \quad \text{para } y = 0, t = 0, \quad (38)$$

onde f_1 é a concentração inicial do soluto, e K_p é o fator de partição de fases, definido no capítulo 1. No primeiro instante da solidificação a concentração de soluto à frente da interface é a inicial. Como consequência o sólido formado neste instante tem a concentração de soluto dada pela equação 38.

As condições de contorno são as de impermeabilidade para todas as fronteiras:

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 0, \quad \text{para } y = 0 \text{ e } y = H, \text{ t qualquer.} \quad (39)$$

Analogamente ao caso da energia, para o problema mássico as condições na interface são

$$f = f_{Si} \equiv \lim_{y \rightarrow y_i^+} f(y, t), \quad \text{para } y \rightarrow y_i^+, \text{ t qualquer,} \quad (40)$$

$$f = f_{Li} \equiv \lim_{y \rightarrow y_i^-} f(y, t), \quad \text{para } y \rightarrow y_i^-, \text{ t qualquer.} \quad (41)$$

Mantendo a analogia, f_{Si} e f_{Li} são as concentrações junto à interface, respectivamente, no lado sólido e no líquido.

A formulação para o transporte de soluto está completa para todo o domínio. A determinação de f , dependerá dos valores de f_{Si} e f_{Li} , e de $y_i(t)$, que são obtidos através das equações de balanço para a interface.

As propriedades de transporte são diferentes para o sólido e o líquido, e são função da posição. Deve-se atribuir a estas propriedades valores coerentes com a região do domínio analisada, ou seja, fase líquida e fase sólida. No próximo capítulo, que tratará da metodologia de solução, tais aspectos serão explorados.

3.4 - Equações de balanço na interface sólido/líquido

Para completar o sistema de equações para solução do problema proposto estão faltando seis equações. Tais equações permitirão a determinação das variáveis h_{Si} , h_{Li} ,

f_{Si} , f_{Li} e $y_i(t)$ e A_i , onde A_i é a área da interface de mudança de fase. A frente de solidificação, $y_i(t)$, é tomada como a posição do topo das estruturas celulares.

Considere-se um volume em torno da interface de solidificação, e tão próximo a ela que todo o volume possa ser considerado em processo de mudança de fase. Nestas condições um balanço de energia neste volume dV fornece a equação

$$\rho\Delta h_f \frac{dV}{dt} + \left[\frac{k}{c} A_i \frac{\partial h}{\partial y} \right]_{y_i^-} = \left[\frac{k}{c} A_i \frac{\partial h}{\partial y} \right]_{y_i^+}, \quad (42)$$

e um balanço de espécie química requer que

$$\rho(f_{Li} - f_{Si}) \frac{dV}{dt} + \left[\rho D A_i \frac{\partial f}{\partial y} \right]_{y_i^-} = \left[\rho D A_i \frac{\partial f}{\partial y} \right]_{y_i^+}. \quad (43)$$

No capítulo 2 foi discutido que a interface ajusta-se a condições impostas variando sua área, ou seja, assumindo morfologias complexas quando a geometria plana se torna instável. Este fato conduz à consideração básica do presente modelo: a mudança da área da interface é o efeito primordial do fenômeno de instabilidade morfológica. Sendo assim, A_i é mais uma das variáveis do problema e sua determinação será discutida na seção seguinte.

Se a interface for considerada plana, pode-se fazer $dV = A_i dy_i$, e as equações acima reduzem-se a

$$\rho\Delta h_f \frac{dy_i}{dt} + \left[\frac{k}{c} \frac{\partial h}{\partial y} \right]_{y_i^-} = \left[\frac{k}{c} \frac{\partial h}{\partial y} \right]_{y_i^+},$$

e

$$\rho(f_{Li} - f_{Si}) \frac{dy_i}{dt} + \left[\rho D \frac{\partial f}{\partial y} \right]_{y_i^-} = \left[\rho D \frac{\partial f}{\partial y} \right]_{y_i^+}.$$

Note-se que dy_i/dt é a velocidade de avanço da interface.

Do diagrama de equilíbrio de fases pode-se obter duas equações, a equação da linha *liquidus* aqui considerada reta,

$$T_{Li} = T_M + \left(\frac{T_E - T_M}{f_E} \right) f_{Li}, \quad (44)$$

e a equação da linha *solidus*. Porém, ao invés de usar diretamente esta última, é mais conveniente trabalhar com o fator de partição de fases K_p , cujo valor é constante se as linhas *liquidus* e *solidus* forem consideradas retas, e disponível para a maioria das ligas usuais. Sua definição, conforme visto no capítulo 1, é

$$K_p \equiv \frac{f_{Si}}{f_{Li}}. \quad (2)$$

A partir da equação 44, e usando as equações 27 e 28, pode-se obter a entalpia junto à interface no lado líquido, resultando em

$$h_{Li} = h_M + m f_{Li}, \quad (45)$$

onde $m = \frac{h_E - h_M}{f_E}$.

Do mesmo modo, obtém-se a entalpia junto à interface no lado sólido, que é expressa por

$$h_{Si} = h_M + m f_{Li} - \Delta h_f. \quad (46)$$

A mudança de fase é caracterizada pela existência de uma interface que avança com velocidade determinada pelos gradientes térmicos e mássicos. A condição de acoplamento entre os transportes de massa e energia é

$$V_i^{\text{térmico}} = V_i^{\text{mássico}}, \quad (47)$$

ou seja, a velocidade ($V_i = dy_i/dt$) da interface obtida a partir dos gradientes térmicos, deve ser igual aquela obtida pelos gradientes mássicos.

Com isto resta apenas determinar formas de obter A_i para fechar o sistema de equações. Isto será abordado na próxima seção.

3.5 - Cálculo da área da interface

No capítulo 2 foi discutida a análise de estabilidade linear para uma interface plana desenvolvida por Mullins e Sekerka, e os resultados do critério marginal de estabilidade desenvolvido por Langer e Muller-Krumbhaar. Foram apresentados seus conceitos básicos, e principalmente seus resultados. Nesta seção serão usados estes resultados para obtenção de uma equação que forneça a área da interface sólido/líquido.

O espaçamento primário é uma das características mais importantes para determinação da microestrutura, e, conseqüentemente, das propriedades da liga. No presente trabalho o espaçamento primário é determinado para que se possa obter a área da interface.

3.5.1 - Espaçamento primário

No capítulo 3 viu-se que o critério marginal de estabilidade estabelece que λ_s é proporcional a R, onde R é o raio de curvatura do topo da dendrita. Kurz e Fisher avaliaram λ_s como sendo o maior comprimento de onda para o qual existe instabilidade de uma interface plana. Este ponto em particular é a menor raiz de $\zeta(\omega)$. Conforme explorado na secção 2.3.1, $\zeta(\omega)$ representa a taxa de variação da amplitude da perturbação, ou seja, a velocidade com que a dendrita cresce. Escrevendo

$$\frac{d}{d\omega} \zeta(\omega) = \frac{\frac{d}{dt} \zeta(\omega)}{\frac{d\omega}{dt}},$$

pode-se pensar na derivada de $\zeta(\omega)$ com ω como a taxa de variação da velocidade de crescimento da dendrita. Ou seja, a aceleração no crescimento da dendrita causada por uma variação na frequência espacial.

O ponto de máxima aceleração será tal que

$$\frac{d^2}{d\omega^2} \zeta(\omega) = 0,$$

que corresponde a um ponto de inflexão de $\zeta(\omega)$.

Da análise de $\zeta(\omega)$ e suas derivadas (ver apêndice A), conclui-se que os pontos de inflexão de $\zeta(\omega)$ são também raízes. Um exemplo é mostrado na figura 17.

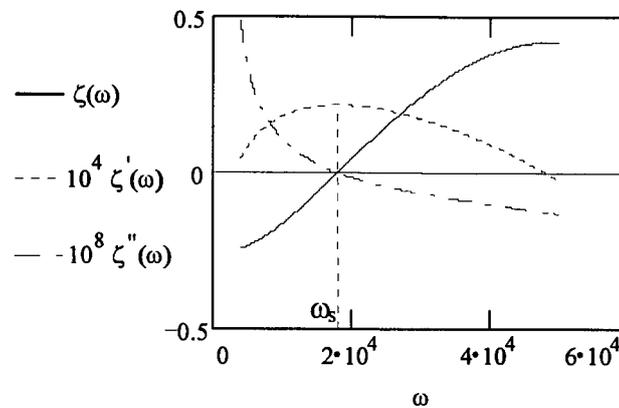


Fig. 17: Comportamento típico de $\zeta(\omega)$ e suas derivadas primeira e segunda.

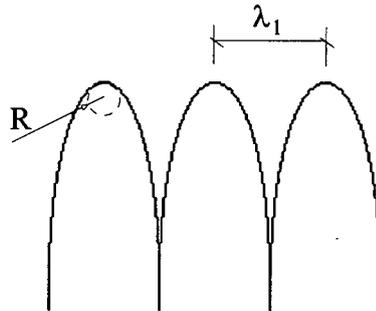


Fig.18: Localização de R e λ_1 .

A combinação da análise anterior com a análise de Langer e Muller-Krumbhaar e com as considerações de Kurz e Fisher (ambas exploradas no capítulo 2), implica em dizer que o ponto de operação da dendrita é tal que o raio de curvatura é proporcional ao comprimento de onda no limite de instabilidade morfológica. E que *esta curvatura do topo proporciona o crescimento mais acelerado possível.*

Com isto, para o presente trabalho será tomada da teoria de estabilidade a frequência espacial ω_s , tal que

$$\frac{d^2}{d\omega^2} \zeta(\omega_s) = 0,$$

e o correspondente comprimento de onda limite de estabilidade,

$$\lambda_s = \frac{2\pi}{\omega_s}.$$

Note-se que λ_s não caracteriza diretamente nenhuma dimensão física da microestrutura, diferentemente de λ_1 , que é o espaçamento primário das estruturas.

Com λ_s , o raio de curvatura do topo da dendrita pode ser determinado pela equação 18, rearranjada como segue¹⁷

$$R = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma^*}} \lambda_s. \quad (48)$$

De posse do raio de curvatura do topo da dendrita, a obtenção do espaçamento primário dependerá de sua forma real. Não obstante a área da interface seja obtida no presente trabalho substituindo as dendritas por semi-elipsóides de revolução (conforme será visto posteriormente), a obtenção do espaçamento primário baseou-se na consideração de que λ_1 é proporcional ao raio de curvatura do topo da dendrita, R. Como, por sua vez, R é proporcional a λ_s segundo a equação 48, pode-se escrever

$$\lambda_1 = \frac{n_f}{2\pi} \lambda_s, \quad (49)$$

onde n_f é uma constante cujo valor está relacionado à forma da dendrita. Dados experimentais relativos a apenas um ponto do espaçamento primário em função da velocidade da interface, são suficientes para determinação de n_f . Para o Al₂,4%Cu foi estimado $n_f \approx 19,74$, usando dados de Young e Kirkwood¹⁸, citados por Kurz e Fisher (1981).

¹⁷Note-se que no presente trabalho a equação 19 ($R = \lambda_s$) não é usada, por σ^* não ser igual a 0,025 neste caso.

¹⁸Young, K. P.; Kirkwood, D. H. *Metall. Trans. A*. pp. 197 (1975).

3.5.2 - Avaliação do comprimento longitudinal das perturbações

A amplitude das microestruturas, na forma obtida pela teoria de Mullins-Sekerka, tem crescimento exponencial. Assim, mesmo para valores relativamente baixos de $\zeta(\omega)$, a amplitude atingirá valores em que a teoria linear pela qual foi deduzida perderá a validade. O valor da amplitude crescerá sem limite para valores positivos e aproximadamente constantes de $\zeta(\omega)$, conforme estabelecido pela equação 4. Devido a este comportamento não realístico da amplitude calculada pela teoria das perturbações, será necessário avaliar a dimensão longitudinal da célula de outra maneira.

Em ligas substitucionais¹⁹, tais como Al-Cu, a composição do último líquido interdendrítico a solidificar é usualmente a eutética, mesmo que sua composição inicial esteja abaixo do limite de solubilidade (Clyne, 1981; Clyne, 1982; Kurz e Fisher, 1986). Nestas ligas, a linha *solidus* é mais afastada da *liquidus*, e portanto o limite de solubilidade é baixo em relação à concentração eutética. Com isto, qualquer acúmulo de soluto entre os ramos ultrapassará facilmente este limite e poderá segregar em eutético. Diferentemente das ligas substitucionais, nas ligas intersticiais²⁰ (C em Fe- δ e Fe- γ) a solidificação do último líquido ocorre na temperatura próxima à de macrosegregação do excedente de soluto à frente da interface (Kurz e Fisher, 1986). Isto leva à consideração de que a última região interdendrítica solidificada mantém a concentração da fase líquida ali retida, e solidifica-se à temperatura correspondente a esta concentração (figura 19). Este fato será usado aqui para determinação do comprimento longitudinal das células. No presente trabalho como o campo de temperatura estará disponível, pode-se adotar como parte da solução do problema, que o comprimento longitudinal das perturbações, a , é dado por,

$$a = y_i(t) - y_b(t) , \quad (50)$$

onde $y_b(t)$ é a posição cuja temperatura no sólido é T_b , conforme a figura 19, e $y_i(t)$ é a posição da frente de solidificação, o topo das estruturas. A figura 20 ilustra a forma adotada para a interface.

¹⁹ Ligas substitucionais são aquelas em que os átomos do soluto são de mesma ordem de grandeza dos do solvente, e substituem alguns destes últimos na célula cristalina.

²⁰ Nas ligas intersticiais, os átomos do soluto ocupam espaços entre os cristais do solvente, os interstícios.

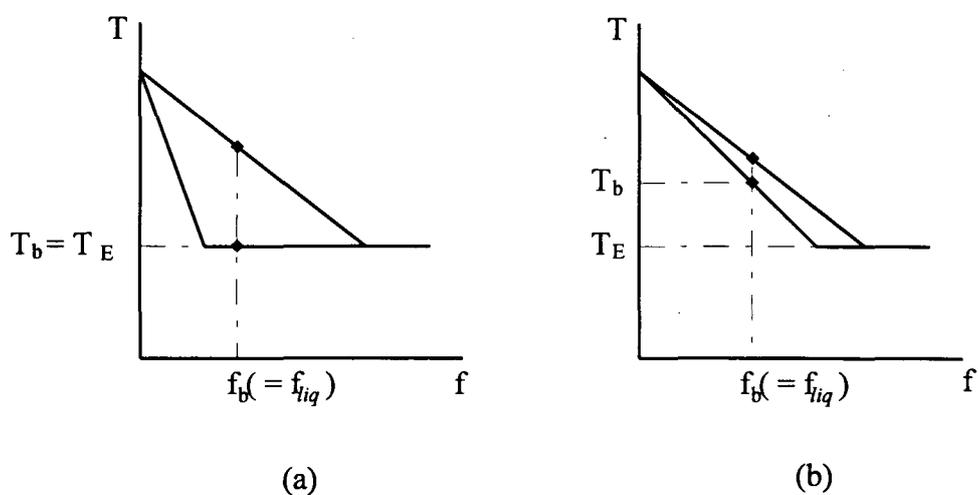


Fig. 19: Considerações para a concentração da última região solidificada, e a temperatura correspondente. O caso (a) é típico em ligas substitucionais, e o (b) em ligas intersticiais. T_b é a temperatura assumida para a base da dendrita, e T_E é a temperatura eutética.

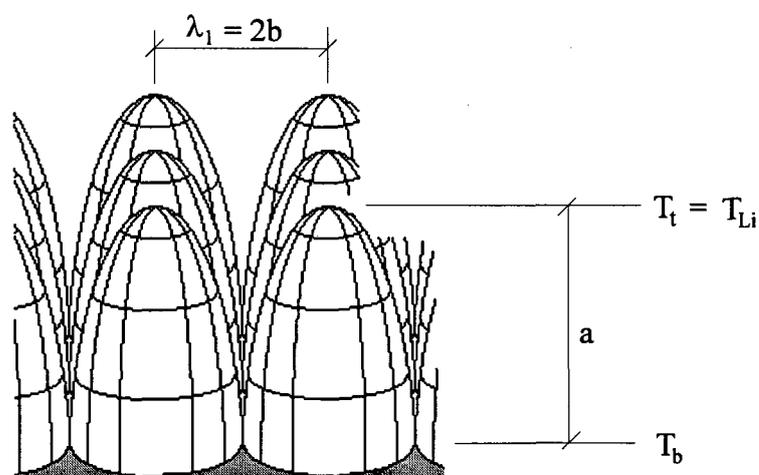


Fig. 20: Forma simplificada assumida para a interface instável.

3.5.3 - Área da interface

Para avaliar a área da interface, é necessário estabelecer considerações sobre sua forma. A forma da perturbação inicial é pouco importante, pois se trata de uma morfologia intermediária com duração extremamente curta. Assim, toda a atenção poderá ser voltada para as morfologias mais estáveis²¹ - plana, celular ou dendrítica.

Devido à complexa geometria das frentes de solidificação reais, são necessários modelos simplificados que descrevam razoavelmente estas morfologias. Inicialmente atribuiu-se à dendrita uma forma parabolóide na elaboração dos modelos. Kurz e Fisher (1981) usaram a forma elipsóide, por considerarem que esta se ajusta melhor não apenas na região do topo, mas também próximo à base das dendritas. Seja como for, estas aproximações ajustam-se bem à morfologia celular, embora sejam usadas também para as estruturas dendríticas.

Representando as estruturas por formas cilíndricamente simétricas, a área de cada uma delas será a superfície de revolução gerada pela rotação, em torno do eixo y, da curva assumida para seu perfil. Assim, se $y(x)$ é esta curva geratriz, de acordo com a figura 21, tem-se que

$$A_{\text{superf. de revol.}} = 2\pi \int_0^{\lambda_1/2} x \sqrt{1 + (dy/dx)^2} dx . \quad (51)$$

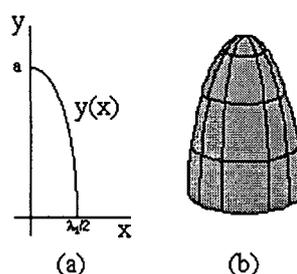


Fig. 21: (a) curva geratriz. (b) superfície de revolução.

²¹ Mesmo neste trabalho as interfaces não planas são referidas como morfologias instáveis. Isto deve ser entendido como morfologias que surgem quando a solução plana (objeto da análise para obtenção do critério aqui apresentado) é instável. Porém, se surgem dendritas, e estas perduram durante a solidificação, dendrítica é a morfologia estável.

A exemplo do modelo proposto por Kurz e Fisher (1981), no presente trabalho as microestruturas de solidificação são substituídas por semi-elipsóides. Com isto, tem-se

$$A_{\text{superf. de revol.}} = 2\pi \int_0^{\lambda_1/2} x \sqrt{1 + \frac{16 a^2}{\lambda_1^2} \frac{x^2}{(\lambda_1^2 - x^2)}} dx, \quad (52)$$

onde o semi-eixo menor da elipse é igual a $\lambda_1/2$, e, a é o semi-eixo maior, ou seja, o comprimento da microestrutura conforme visto na seção anterior.

As disposições das células podem ser quadrada, hexagonal ou aleatória, conforme a figura 22 (McCartney e Hunt, 1981).

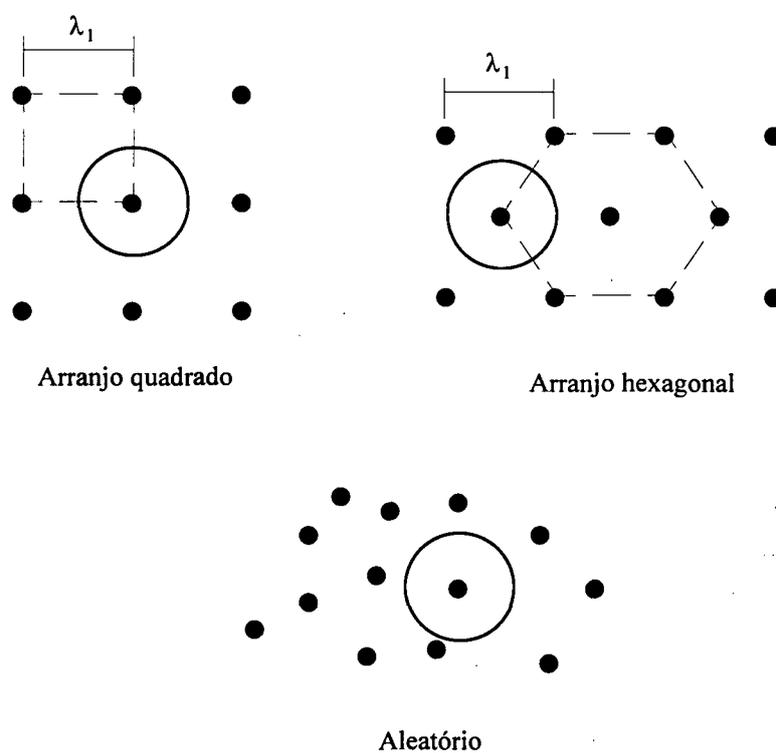


Fig. 22: Distribuições das células.

Assumindo que as células crescem num arranjo quadrado, deve-se adicionar à superfície do semi-elipsóide a área plana correspondente aos espaços entre as células, qual seja, $A_{\text{base}} = \lambda_1^2 - \pi \lambda_1^2/4$. O resultado é a área total de cada perturbação,

$$A_{\text{perturb.}} = \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \lambda_1^2 + 2\pi \int_0^{\lambda_1/2} x \sqrt{1 + \frac{16 a^2}{\lambda_1^2} \frac{x^2}{(\lambda_1^2 - x^2)}} dx .$$

Se a área total de cada perturbação for adimensionalizada com a área de uma porção quadrada de lado λ_1 de uma interface não perturbada (plana), tem-se a área da interface perturbada normalizada como segue:

$$\frac{A_{i,\text{perturb.}}}{A_{\text{plana}}} = \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) + \frac{2\pi}{\lambda_1^2} \int_0^{\lambda_1/2} x \sqrt{1 + \frac{16 a^2}{\lambda_1^2} \frac{x^2}{(\lambda_1^2 - x^2)}} dx . \quad (53)$$

Esta equação será usada no presente modelo para caracterizar os efeitos de instabilidade morfológica de uma interface sólido/líquido, na solidificação unidirecional de ligas binárias no presente modelo.

Como um resumo, as tabelas 1 e 2 trazem, respectivamente, as equações obtidas neste capítulo, e as incógnitas do problema de solidificação unidirecional de ligas binárias, considerando instabilidades morfológicas.

Tabela 1: Equações disponíveis para solução do problema de solidificação unidirecional de ligas binárias, considerando instabilidades morfológicas.

Equação	Número
---------	--------

Difusão térmica:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{k}{c} \frac{\partial h}{\partial y} \right) \quad 29$$

Tabela 1- cont.: Equações disponíveis para solução do problema de solidificação unidirecional de ligas binárias, considerando instabilidades morfológicas.

Equação	Número
Difusão de espécie química:	
$\frac{\partial(\rho f)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D \frac{\partial f}{\partial y} \right)$	36
Difusão térmica através da interface:	
$\rho \Delta h_f \frac{dV}{dt} + \left[\frac{k}{c} A_i \frac{\partial h}{\partial y} \right]_{y_i^-} = \left[\frac{k}{c} A_i \frac{\partial h}{\partial y} \right]_{y_i^+}$	42
Difusão de espécie química através da interface:	
$\rho (f_{Li} - f_{Si}) \frac{dV}{dt} + \left[\rho D A_i \frac{\partial f}{\partial y} \right]_{y_i^-} = \left[\rho D A_i \frac{\partial f}{\partial y} \right]_{y_i^+}$	43
Entalpia na linha <i>liquidus</i> :	
$h_{Li} = h_M + m f_{Li}$	45
Entalpia na linha <i>solidus</i> :	
$h_{Si} = h_M + m f_{Li} - \Delta h_f$	46
Fator de partição de fases:	
$K_P \equiv \frac{f_{Si}}{f_{Li}}$	2
Condição de existência de uma interface sólido /líquido:	
$V_i^{\text{térmico}} = V_i^{\text{mássico}}$	47
Espaçamento primário:	
$\lambda_1 = \frac{n_f}{2\pi} \lambda_s$	49

Tabela 1- cont.: Equações disponíveis para solução do problema de solidificação unidirecional de ligas binárias, considerando instabilidades morfológicas.

Equação	Número
Dimensão longitudinal das estruturas:	
$a = y_i(t) - y_b(t)$	50
Área da interface perturbada:	
$\frac{A_{i,perturb.}}{A_{plana}} = \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) + \frac{2\pi}{\lambda_1^2} \int_0^{\lambda_1/2} x \sqrt{1 + \frac{16 a^2}{\lambda_1^2} \frac{x^2}{(\lambda_1^2 - x^2)}} dx$	53

Tabela 2: Incógnitas no problema de solidificação unidirecional de ligas binárias, considerando instabilidades morfológicas.

Incógnitas	Símbolo
Campo de entalpia.	h
Campo de concentração de soluto.	f
Concentração de soluto no líquido junto à interface.	f_{Li}
Concentração de soluto no sólido junto à interface.	f_{Si}
Entalpia do líquido junto à interface.	h_{Li}
Entalpia do sólido junto à interface.	h_{Si}
Velocidade de avanço da interface, ou, o intervalo de tempo necessário para que a interface de solidificação avance um determinado espaço.	V_i
Espaçamento primário.	λ_1
Dimensão longitudinal das estruturas.	a
Aumento relativo da área da interface perturbada.	A_i/A_{plana}

Metodologia de Solução

Na seção anterior foram apresentadas as equações associadas ao problema de solidificação direcional de ligas binárias considerando instabilidades morfológicas.

Neste capítulo será apresentada a metodologia numérica de solução deste conjunto de equações, baseado no modelo desenvolvido por Vielmo (1993).

As equações válidas para as regiões ocupadas pelas fases líquida e sólida são discretizadas da maneira usual, segundo o método dos volumes finitos, com uma formulação implícita para os termos transientes. A integração das equações diferenciais a partir do método dos volumes finitos é detalhada no apêndice B. O sistema de equações algébricas provenientes desta discretização é resolvido via TDMA (Patankar, 1980).

Deve-se registrar apenas que os coeficientes algébricos usados para os volumes de controle no sólido e no líquido, adjacentes à interface, são obtidos de maneira a contemplar a alteração com o tempo da área da interface no cálculo das resistências equivalentes de difusão. Estas resistências serão definidas adiante.

Para tratar a descontinuidade na entalpia e concentração entre as fases, foi desenvolvida uma metodologia numérica que permite obter um sistema de equações algébricas para todo o domínio, possibilitando resolver as equações de conservação de energia e de soluto para a região líquida e sólida de uma única vez, diferentemente do

proposto por Vielmo (1993). Para isto, a malha é atualizada a cada avanço da interface, e o que no tempo anterior era um único volume de controle (VC) inteiramente líquido e vizinho a um volume bifásico, decorrido Δt , é subdividido em dois volumes de controle com a redefinição da malha computacional.

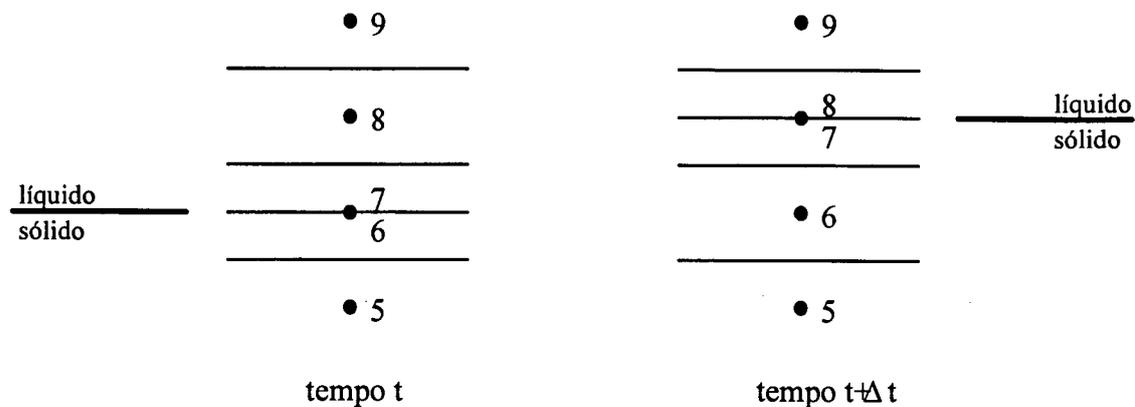


Fig. 23: Face itinerante de volume controle e nós coexistentes.

A figura 23 ilustra o avanço da interface, quando o sexto VC está sendo solidificado no tempo t . Conforme observado, a interface repousa no centro do VC. Assim, prescreve-se neste volume uma face que simula a existência da interface. Já que os fluxos através da interface são obtidos a partir de equações próprias, esta face tem a função de fazer com que os pontos nodais coexistentes (sexto e sétimo no tempo t do exemplo) não sintam a presença um do outro. Ou seja, ela é impermeável, quando o problema mássico estiver sendo resolvido, e isolada, se o problema for o térmico. Assim a fase líquida enxerga a interface com entalpia e fração de soluto de acordo com o diagrama de fases, o mesmo acontecendo para a fase sólida.

No tempo $t + \Delta t$, a interface avança para o VC seguinte mediante a reconfiguração da malha. Uma inconsistência poderia haver na atribuição das propriedades do VC quando a malha é alterada. Voltando à configuração referente ao tempo $t + \Delta t$ da figura 23, poderia haver dúvida em relação ao valor da entalpia (ou fração de soluto) a ser atribuída ao ponto nodal 7 para o tempo t , quando a equação algébrica associada a este VC fosse resolvida. O fato, porém, é que este valor não importa, uma vez que a entalpia (ou fração de soluto) para os pontos 7 e 8 não é calculado pelas equações algébricas,

mas pelas equações de conservação na interface. Estes valores são impostos aos volumes de controle 7 e 8 através dos termos fonte. Para entender este procedimento basta evocar uma equação algébrica típica que possui a seguinte forma (ver apêndice B),

$$(a_N + a_S + a_P^t - S_P \Delta y) \phi_P^{t+\Delta t} = a_N \phi_N + a_S \phi_S + S_C \Delta y + a_P^t \phi_P^t. \quad (54)$$

Fazendo então $S_C = 10^E \phi_i$ e $S_P = -10^E$, onde ϕ_i é o valor que se quer prescrever no volume de controle, e E é um número suficientemente grande tal que $10^E \rightarrow \infty$, todas as parcelas da equação 54 tornam-se desprezíveis, exceto as que contém S_C e S_P , e $\phi_P^{t+\Delta t}$ assume o valor desejado ϕ_i .

A discretização do domínio é feita de acordo com a figura 24, onde j_{Si} e j_{Li} são os dois pontos nodais que coexistem numa mesma posição. Malhas variáveis, com concentração maior de volumes nos extremos do domínio, onde ocorrem os transientes inicial e final, também foram usadas.

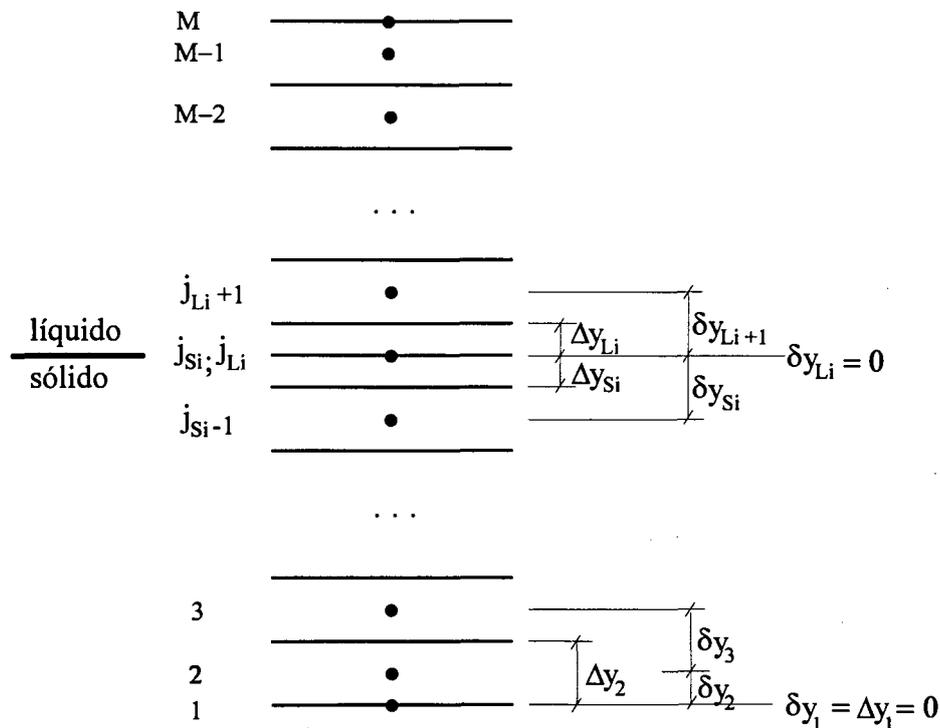


Fig. 24: Discretização do domínio de solução.

Os fluxos através da interface são considerados separadamente através da discretização das equações de conservação válidas para um volume de controle que contém a interface, o VC interfacial. O tratamento da interface começa com a caracterização deste VC interfacial. Para tanto, extraem-se os dois VC's identificados pelos pontos nodais j_{Si} e j_{Li} da discretização apresentada na figura 24. Tais volumes são então tratados como um VC único, particular, conforme mostrado na figura 25.

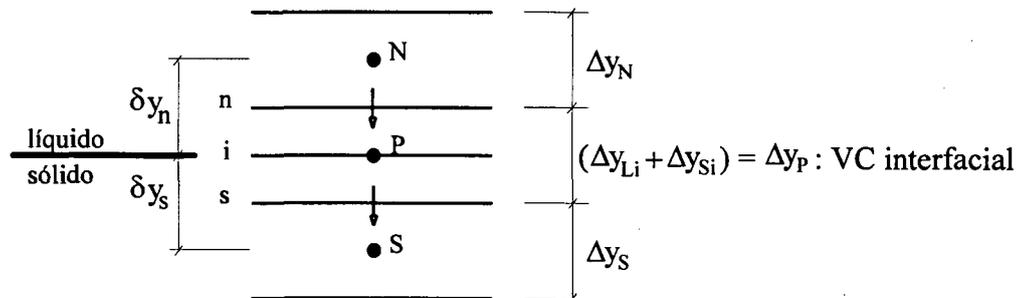


Fig. 25: Caracterização de um VC que contém a interface.

A discretização das equações válidas para o VC interfacial é feita considerando que a interface fica estacionária no centro do VC durante o intervalo de tempo Δt necessário para a interface viajar da face sul à norte do VC interfacial (Vielmo, 1993). Assim, a equação discretizada, obtida a partir da integração da equação 40 que representa o balanço de energia válida para o VC interfacial, pode ser escrita como

$$\rho \frac{\Delta V}{\Delta t} \left[(h_p^t - h_{Li}) + \Delta h_f + (h_{Si} - h_p^{t+\Delta t}) \right] + \frac{k_L}{c_L} A_i \frac{(h_N - h_{Li})}{\delta y_n} = \frac{k_S}{c_S} A_i \frac{(h_{Si} - h_S)}{\delta y_s}. \quad (55)$$

Do mesmo modo, com a discretização da equação 41, o balanço de soluto no volume de controle que contém a interface torna-se

$$\rho \frac{\Delta V}{\Delta t} \left[(f_p^t - f_{Li}) + f_{Li}(1 - K_p) + (f_{Si} - f_p^{t+\Delta t}) \right] + \rho D_L A_i \frac{(f_N - f_{Li})}{\delta y_n} = \rho D_S A_i \frac{(f_{Si} - f_S)}{\delta y_s}. \quad (56)$$

Nas equações 55 e 56, A_i é a área da interface, por onde se considera que ocorram as trocas difusivas, e $\Delta V (= \Delta y_P A_n = \Delta y_P A_s)$ é o volume do VC interfacial. A_n é a área da face norte (face n da figura 25) do VC interfacial, e A_s é a área da face sul (face s da figura 25). Quando a interface é plana, $A_i = A_n = A_s$.

Considerando equilíbrio termodinâmico local e definindo resistências difusivas para os potenciais térmico e mássico, as equações 55 e 56 podem ser reescritas como

$$\rho \frac{\Delta y_P}{\Delta t} (h_P^t - h_P^{t+\Delta t}) + \frac{1}{R_L^h} (h_N - h_{Li}) = \frac{1}{R_S^h} (h_{Si} - h_S) \quad (57)$$

$$\rho \frac{\Delta y_P}{\Delta t} (f_P^t - f_P^{t+\Delta t}) + \frac{1}{R_L^f} (f_N - f_{Li}) = \frac{1}{R_S^f} (f_{Si} - f_S) . \quad (58)$$

Nas equações anteriores, R_L^h , R_S^h , R_L^f e R_S^f são as resistências difusivas equivalentes, definidas como segue:

$$R_L^h = \frac{(\Delta y_N + \Delta y_P)}{2} \left[\frac{k_L A_{i,perturb}}{c_L A_{plana}} \right]^{-1}, \quad (59)$$

$$R_S^h = \frac{(\Delta y_S + \Delta y_P)}{2} \left[\frac{k_S A_{i,perturb}}{c_S A_{plana}} \right]^{-1}, \quad (60)$$

$$R_L^f = \frac{(\Delta y_N + \Delta y_P)}{2} \left[\rho D_L \frac{A_{i,perturb}}{A_{plana}} \right]^{-1}, \quad (61)$$

$$R_S^f = \frac{(\Delta y_S + \Delta y_P)}{2} \left[\rho D_S \frac{A_{i,perturb}}{A_{plana}} \right]^{-1}. \quad (62)$$

Quando a interface está no primeiro e no último VC, as equações das resistências devem incluir as respectivas condições de contorno. Assim, para estes casos tem-se:

$$R_S^h \Big|_{\text{Primeiro VC}} = \frac{\Delta y_p}{2} \left[\frac{U}{c_s} + \frac{k_s}{c_s} \frac{A_{i,\text{perturb}}}{A_{\text{plana}}} \right]^{-1} \quad (\text{convecção}), \quad (63)$$

$$R_S^f \Big|_{\text{Primeiro VC}} \rightarrow \infty \quad (\text{impermeável}), \quad (64)$$

$$R_L^h \Big|_{\text{Último VC}} \rightarrow \infty \quad (\text{isolado}), \quad (65)$$

$$R_L^f \Big|_{\text{Último VC}} \rightarrow \infty \quad (\text{impermeável}). \quad (66)$$

As resistências difusivas anteriores poderão ser obtidas mesmo se houver instabilidade morfológica, uma vez que o termo $(A_{i,\text{perturb}} / A_{\text{plana}})$ o permite. E esta é uma das contribuições do presente trabalho.

A razão entre as áreas que aparece nas definições das resistências difusivas pode ser pensada como uma densidade superficial de área, que inclui os efeitos da interface perturbada nos balanços do VC interfacial.

A razão $(A_{i,\text{perturb}} / A_{\text{plana}})$ é obtida da equação 51, ou seja,

$$\frac{A_{i,\text{perturb.}}}{A_{\text{plana}}} = \left(1 - \frac{\pi}{4} \right) + \frac{2\pi}{\lambda_1^2} \int_0^{\lambda_1/2} x \sqrt{1 + \frac{16 a^2}{\lambda_1^2} \frac{x^2}{(\lambda_1^2 - x^2)}} dx.$$

O espaçamento primário (λ_1) que aparece na equação anterior vem da teoria de estabilidade linear apresentada no capítulo 3 (equação 48):

$$\lambda_1 = \frac{n_f}{2\pi} \lambda_s. \quad (48)$$

Tem-se ainda que,

$$\lambda_s = \frac{2\pi}{\omega_s}, \quad (67)$$

onde ω_s é a raiz de $\zeta''(\omega)$, a derivada segunda em relação a ω de $\zeta(\omega)$ (apêndice A).

Combinando as equações 48 e 67, tem-se

$$\lambda_1 = \frac{n_f}{\omega_s}. \quad (68)$$

Neste trabalho foi usado o método da secante para obter a raiz da equação $\zeta''(\omega)$. Desta forma ω_s é obtido iterativamente por

$$\omega_{k+1} = \frac{\omega_{k-1} \zeta''(\omega_k) - \omega_k \zeta''(\omega_{k-1})}{\zeta''(\omega_k) - \zeta''(\omega_{k-1})}. \quad (69)$$

Uma das contribuições do trabalho de Viemo, adotada aqui foi o uso das equações (57) e (58) para obter expressões explícitas para o intervalo de tempo necessário para a interface percorrer o VC interfacial. Com isto tem-se não só a posição da interface, y_i , em qualquer tempo, mas ainda pode-se usar a condição $V_i^{\text{térmico}} = V_i^{\text{mássico}}$ para equacionar uma das propriedades da interface. No caso, optou-se por obter a concentração da interface no lado líquido, f_{Li} .

Isolando Δt das equações (57) e (58) tem-se, respectivamente,

$$\Delta t = \frac{\rho \Delta y_p (h_p^t - h_p^{t+\Delta t})}{\left[\frac{1}{R_L^h} (h_{Li} - h_N) + \frac{1}{R_S^h} (h_{Si} - h_S) \right]} \quad (\text{balanço de energia}), \quad (70)$$

$$\Delta t = \frac{\rho \Delta y_p (f_p^t - f_p^{t+\Delta t})}{\left[\frac{1}{R_L^f} (f_{Li} - f_N) + \frac{1}{R_S^f} (f_{Si} - f_S) \right]} \quad (\text{balanço de soluto}). \quad (71)$$

Para atender à condição $V_i^{\text{térmico}} = V_i^{\text{mássico}}$, iguala-se as equações (74) e (71), resultando em

$$\frac{(h_p^t - h_p^{t+\Delta t})}{\left[\frac{1}{R_L^h} (h_{Li} - h_N) + \frac{1}{R_S^h} (h_{Si} - h_S) \right]} = \frac{(f_p^t - f_p^{t+\Delta t})}{\left[\frac{1}{R_L^f} (f_{Li} - f_N) + \frac{1}{R_S^f} (f_{Si} - f_S) \right]} \quad (72)$$

As equações 43, 44 e 2, repetidas abaixo, permitem obter h_{Li} , h_{Si} e f_{Si} em função de f_{Li} :

$$h_{Li} = h_M + m f_{Li} \quad (43)$$

$$h_{Si} = h_M + m f_{Li} - \Delta h_f \quad (44)$$

$$f_{Si} = K_P f_{Li} \quad (2)$$

Estas expressões são usadas na equação 72 para obter f_{Li} , em função dos valores disponíveis para a fração mássica e entalpia nos pontos nodais norte, sul, e no instante de tempo t (f_N , h_N , f_S , h_S , f^t e h^t), de acordo com a figura 25.

Em relação às propriedades $f^{t+\Delta t}$ e $h^{t+\Delta t}$, requeridas na equação 72, Vielmo as obtém usando uma interpolação linear entre as propriedades na interface, posicionada na face norte, e do vizinho próximo na fase sólida. No presente trabalho considerou-se que, com a passagem da interface, o VC interfacial é deixado no estado sólido saturado. Ou seja, $\phi^{t+\Delta t} = \phi_{Si}$ (ϕ podendo ser h ou f , dependendo da equação que está sendo resolvida). Note-se que esta consideração não restringe nenhuma parcela de energia (ou massa) do domínio como um todo, apenas considera que Δt é o tempo necessário para trazer o VC de um estado de líquido superaquecido à sólido saturado, de forma que os balanços globais continuam sendo observados. No capítulo 6 será mostrado que tal prática não conduz a diferenças em relação ao modelo de Vielmo.

Do exposto, todas as variáveis no VC interfacial podem ser escritas como funções lineares de f_{Li} . Desta forma, a equação (72) pode ser reescrita como

$$(M_1 f_{Li} + B_1)(M_2 f_{Li} + B_2) - (M_3 f_{Li} + B_3)(M_4 f_{Li} + B_4) = 0 \quad (73)$$

onde M_k e B_k ($k=1,\dots,4$), são obtidos através de,

$$B_1 = h_p^t - h_M + \Delta h_f ,$$

$$M_1 = -\frac{(h_M - h_E)}{f_E} = -m ,$$

$$B_2 = -\left(\frac{f_N}{R_L^f} + \frac{f_S}{R_S^f}\right) ,$$

$$M_2 = \frac{1}{R_L^f} + \frac{K_P}{R_S^f} ,$$

$$B_3 = f_p^t ,$$

$$M_3 = -K_P ,$$

$$B_4 = \frac{(h_M - h_N)}{R_L^h} + \frac{(h_M - \Delta h_f - h_S)}{R_S^h} ,$$

$$M_4 = -\frac{m}{(R_L^h + R_S^h)} ,$$

e onde $m = \frac{h_E - h_M}{f_E}$.

A equação (73) pode ainda ser escrita como

$$(M_1 M_2 - M_3 M_4) f_{Li}^2 + [(B_1 M_2 + B_2 M_1) - (B_3 M_4 + B_4 M_3)] f_{Li} + (B_1 B_2 - B_3 B_4) = 0 ,$$

cuja raiz fisicamente aceitável é

$$f_{Li} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}. \quad (74)$$

Com a, b e c sendo

$$a = M_1M_2 - M_3M_4 ,$$

$$b = (B_1M_2 + B_2M_1) - (B_3M_4 + B_4M_3) ,$$

$$c = B_1B_2 - B_3B_4 .$$

De posse de f_{Li} , pode-se usar as equações 43, 44 e 2, para obter as demais variáveis da interface: h_{Li} , h_{Si} , f_{Si} . Assim, todas as propriedades do VC interfacial, e ainda Δt , estão determinadas em função dos campos térmico e mássico obtidos para as fases sólida e líquida.

Como resumo, a tabela 3 traz as equações principais para solução do problema.

Tabela 3: Principais equações para a metodologia de solução no presente modelo.

Equação	Número
$(a_N + a_S + a_P^t - S_P \Delta y) h_P^{t+\Delta t} = a_N h_N + a_S h_S + S_C \Delta y + a_P^t h_P^t$	53, com $\phi=h$
$(a_N + a_S + a_P^t - S_P \Delta y) f_P^{t+\Delta t} = a_N f_N + a_S f_S + S_C \Delta y + a_P^t f_P^t$	53, com $\phi=f$
$\Delta t = \frac{\rho \Delta y_P (\phi_P^t - \phi_P^{t+\Delta t})}{\left[\frac{1}{R_L^h} (\phi_{Li} - \phi_N) + \frac{1}{R_S^h} (\phi_{Si} - \phi_S) \right]}$, $\phi: h \text{ ou } f$	70, 71

Tabela 3 - cont.: Principais equações para a metodologia de solução no presente modelo.

Equação	Número
$R_L^h = \frac{(\Delta y_N + \Delta y_P)}{2} \left[\frac{k_L A_{i,perturb}}{c_L A_{plana}} \right]^{-1}$	59
$R_S^h = \frac{(\Delta y_S + \Delta y_P)}{2} \left[\frac{k_S A_{i,perturb}}{c_S A_{plana}} \right]^{-1}$	60
$R_L^f = \frac{(\Delta y_N + \Delta y_P)}{2} \left[\rho D_L \frac{A_{i,perturb}}{A_{plana}} \right]^{-1}$	61
$R_S^f = \frac{(\Delta y_S + \Delta y_P)}{2} \left[\rho D_S \frac{A_{i,perturb}}{A_{plana}} \right]^{-1}$	62
$\frac{A_{i,perturb}}{A_{plana}} = \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) + \frac{2\pi}{\lambda_1^2} \int_0^{\lambda_1/2} x \sqrt{1 + \frac{16 a^2}{\lambda_1^2} \frac{x^2}{(\lambda_1^2 - x^2)}} dx$	52
$\lambda_1 = \frac{n_f}{\omega_s}$	68
$\omega_{k+1} = \frac{\omega_{k-1} \zeta''(\omega_k) - \omega_k \zeta''(\omega_{k-1})}{\zeta''(\omega_k) - \zeta''(\omega_{k-1})}$	68
$a = y_i - y_b$	49
$f_{Li} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$	74
$h_{Li} = h_M - m f_{Li}$	44

Tabela 3 - cont.: Principais equações para a metodologia de solução no presente modelo.

Equação	Número
$h_{Si} = h_M - mf_{Li} - \Delta h_f$	45
$f_{Si} = K_p f_{Li}$	43

O conjunto de equações apresentado na tabela 3 é resolvido de acordo com o algoritmo abaixo:

1. As condições iniciais são estabelecidas, e valores para Δt e f_{Li} são arbitrados;
2. A malha é definida atualizando a posição da interface, e armazenando as variáveis do tempo anterior;
3. Os termos fontes do problema da entalpia são definidos de forma a prescrever as propriedades da interface;
4. Os coeficientes algébricos da equação 54 (com $\phi = h$) são calculados;
5. As condições de contorno para o problema térmico são estabelecidas;
6. O sistema de equações algébricas (equação 54, com $\phi = h$, para cada VC) é resolvido via TDMA, obtendo o campo de entalpia;
7. Os termos fontes para o problema do soluto são definidos de forma a prescrever as propriedades na interface;
8. Os coeficientes algébricos para as equações discretizadas do problema mássico (equação 54, com $\phi = f$, para cada VC) são calculados;
9. As condições de contorno para o problema mássico são estabelecidas;
10. O sistema de equações algébricas (equação 54 com $\phi = f$, para cada VC) é resolvido via TDMA, obtendo o campo de fração de soluto;
11. As equações 73, 43, 44, 45 e 70 (ou 70), são utilizadas para obter, respectivamente, f_{Li} , f_{Si} , h_{Li} , h_{Si} , f_{Si} , Δt ;
12. Se f_{Li} , h , e f convergiram, ir ao passo seguinte. Senão, voltar ao passo 3;
13. Obter ω_s como a menor raiz de $\zeta''(\omega)$ pelo método da secante (equação 68);
14. Obter λ_1 através da equação 67, e $A_{i,perturb.}/A_{plana}$ integrando numericamente a equação 52;
15. Verificar se a área da interface convergiu, e/ou se os balanços estão suficientemente satisfeitos, caso contrário, voltar ao passo 3;
15. Incrementar o tempo;
16. Se ainda houver líquido ($y_i < H$), voltar ao passo 2, caso contrário, fim.

Validação da Metodologia

5.1 - Introdução

Para validação da presente metodologia foram simulados alguns casos limites para os quais existem soluções disponíveis, e também foram feitas comparações com resultados experimentais.

Estes testes são agrupados em duas seções. Na primeira são apresentadas validações para os perfis de entalpia, de soluto, e para a velocidade de avanço da interface. Três testes foram realizados: 1) Liga eutética e difusividades térmicas altas; 2) Ausência de soluto (substância pura), 3) Comparação com a solução analítica para o perfil de soluto disponível para o transiente inicial.

Na segunda seção o enfoque é voltado para a validação da análise de estabilidade, através da comparação com resultados experimentais obtidos para a microestrutura por Young e Kirkwood para a liga Al-Cu (extraídos de Kurz e Fisher, 1981).

5.2 - Comparação com o modelo de Vielmo

Embora o presente modelo seja originário daquele desenvolvido por Vielmo, existem diferenças na metodologia de solução. Foi introduzido um esquema numérico que permite o cálculo dos campos de temperatura e de soluto em todo o domínio (líquido e sólido) apenas com um conjunto de equações discretizadas. Fez-se então uma verificação da validade do presente modelo em relação ao de Vielmo, aproveitando resultados publicados em sua tese de doutorado (Vielmo, 1993). Os resultados em consideração referem-se a dois casos de solidificação de um corpo de comprimento H , de uma liga Pb1%Sn, inicialmente no estado líquido com temperatura T_1 e resfriada com um coeficiente global de troca de calor U , cujos valores estão indicados na figura 26 abaixo, onde a abcissa é a posição da interface adimensionalizada com o comprimento do corpo, e a ordenada é a velocidade adimensionalizada de avanço da interface. O grupo adimensional $V_i H / \alpha_s$ é o número de Peclet para o avanço da interface. Na figura 26, T_M é a temperatura de solidificação do chumbo puro. A temperatura usada para o fluido refrigerante foi 20°C. As propriedades termofísicas utilizadas no presente trabalho estão relacionadas no apêndice C.

Os resultados demonstram a boa concordância entre a presente metodologia e aquela desenvolvida por Vielmo.

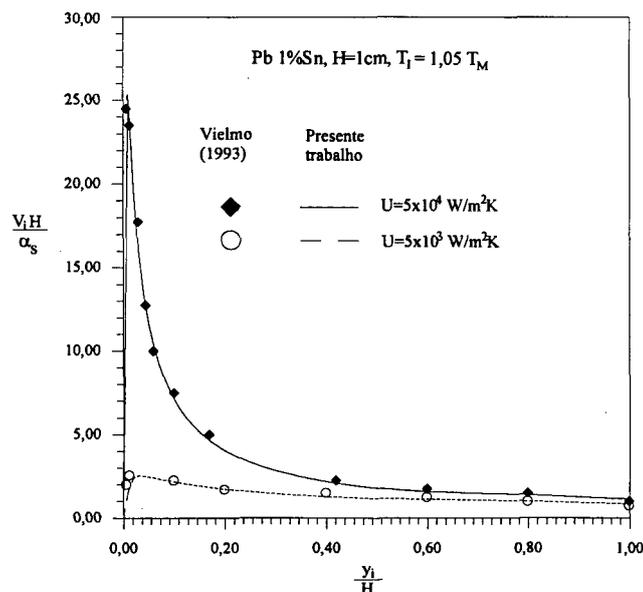


Fig. 26: Comparação com os resultados de Vielmo (1993).

5.3 - Testes para os campos de entalpia e de soluto, e para a velocidade da interface.

5.3.1 - Liga eutética, difusividades térmicas altas

Neste teste o modelo computacional desenvolvido no presente trabalho será comparado com uma solução analítica obtida para uma situação simplificada. Para tal, as condutividades térmicas da região líquida e sólida (e assim as difusividades) são feitas suficientemente grandes. Além disto a liga assume a concentração eutética, f_E , e portanto muda de fase na temperatura eutética, T_E .

Para facilitar a obtenção de uma solução para o problema térmico, a condição de contorno em $y = 0$ foi modificada. Assume-se temperatura prescrita T_w ($h_w = T_w c_S$) na face onde ocorre a troca de calor, o que equivale a dizer que o coeficiente global de transferência de calor, U , é muito alto. Sem perda de generalidade, esta condição de contorno será usada nos dois testes que seguem.

A distribuição de temperatura no material é governada pela equação diferencial

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}.$$

Para altos valores de α , vê-se que da equação anterior que $\partial^2 T / \partial y^2 \rightarrow 0$, conduzindo a um perfil linear para a temperatura.

Assim, pode-se escrever que o fluxo de calor a ser retirado pelo fundo do reservatório é dado por

$$q'' = \frac{k_S (T_{Si} - T_w)}{y_i}.$$

Assumindo que o líquido está na temperatura eutética, e como a capacidade térmica do sólido foi ignorada, todo o calor retirado pelo fundo do reservatório será utilizado na mudança de fase. Pode-se escrever então que

$$q'' = \frac{k_S (T_{Si} - T_w)}{y_i} = \rho_L \frac{dy_i}{dt} \Delta h_f.$$

Integrando a equação anterior, obtém-se

$$t = \frac{\rho_L \Delta h_f}{k_s (T_{si} - T_w)} \frac{y_i^2}{2} = \frac{\rho_L c_s \Delta h_f}{k_s (h_{si} - h_w)} \frac{y_i^2}{2}, \quad (75)$$

com $h_{si} = h_E - \Delta h_f$.

A equação 75 fornece a posição da interface de solidificação ao longo do tempo. O modelo analítico explorado anteriormente será agora comparado com o modelo numérico da dissertação. Resultados obtidos pelos dois modelos para a distribuição de entalpia no material, avanço da interface de solidificação e velocidade da interface de solidificação serão comparados nas figuras subseqüentes. As expressões analíticas para tais grandezas serão resumidas a seguir.

Distribuição de entalpia:

$$h(y, t) = \frac{(h_{si} - h_w)}{y_i(t)} y + h_w, \quad 0 \leq y < y_i,$$

$$h(y, t) = h_E, \quad y_i < y \leq H.$$

Avanço da interface de solidificação:

$$t = \frac{\rho_L c_s \Delta h_f}{k_s (h_E - \Delta h_f - h_w)} \frac{y_i^2}{2}.$$

Velocidade da interface de solidificação:

$$V_i = \frac{dy_i}{dt} = \frac{k_s (T_{si} - T_w)}{\rho_L \Delta h_f y_i} = \frac{k_s (h_{si} - h_w)}{\rho_L c_s \Delta h_f y_i}.$$

No caso de $\rho_L = \rho_S = \rho$, tem-se

$$\frac{V_i H}{\alpha_s} = \frac{k_s (h_{si} - h_w)}{\Delta h_f (y_i/H)}.$$

Para comparação serão utilizadas as propriedades da liga Pb-Sn. No modelo computacional os valores das difusividades térmicas α_s e α_L serão considerados infinitos. Foi simulada a solidificação de um corpo com $H = 1\text{cm}$, para $T_w = 0^\circ\text{C}$.

As figuras 27, 28 e 29 apresentam a comparação entre o modelo computacional do presente trabalho e a solução analítica. Conforme pode ser observado nas figuras, a concordância entre os resultados é excelente.

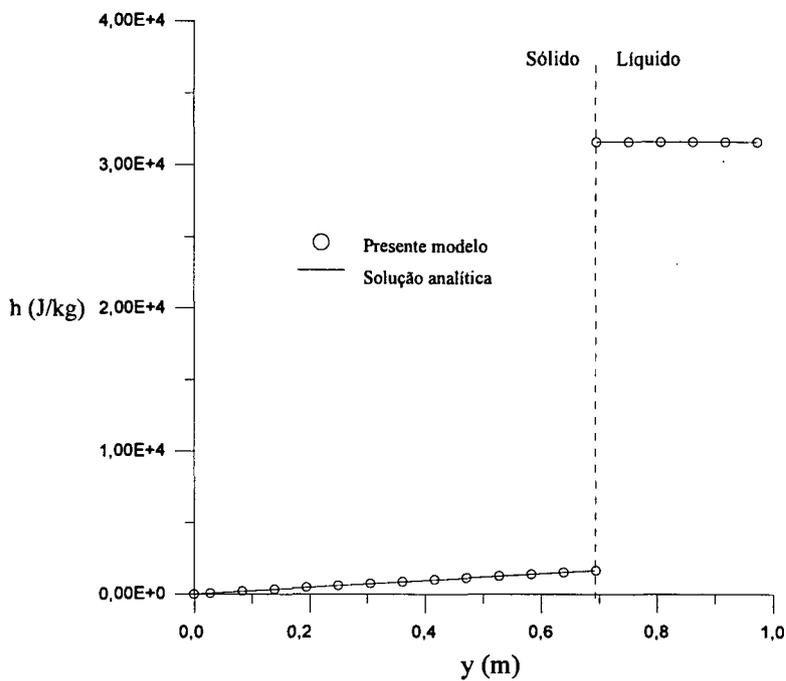


Fig. 27: Distribuição de entalpia para liga eutética e difusividades térmicas altas, para $t = 9 \times 10^{-28} \text{s}$.

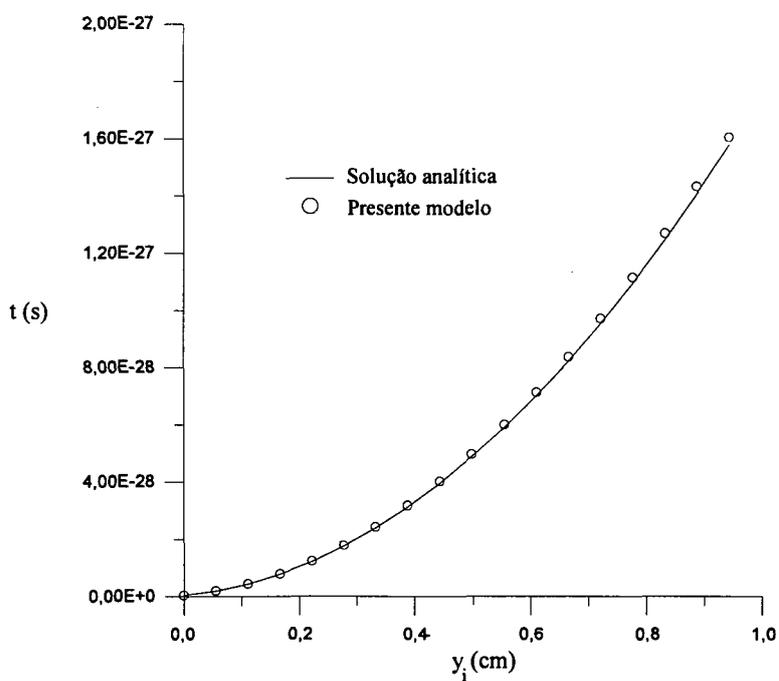


Fig. 28: Posição da interface em função tempo para liga eutética e difusividades térmicas altas.

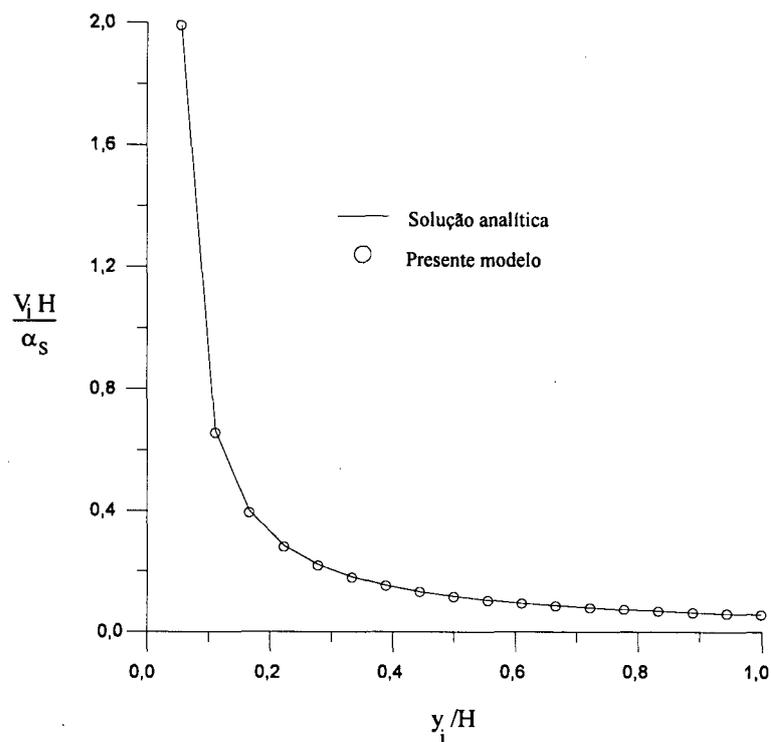


Fig 29: Velocidade normalizada da frente de solidificação para liga eutética e difusividades térmicas altas.

5.3.2 - Substância pura (solução de Stefan)

Neste teste simula-se a solidificação de um metal puro fazendo a concentração inicial nula. Com esta imposição, e tratando ainda do caso de líquido saturado, tem-se

$$h_l = h_M = h_{Li} ,$$

$$h_{Si} = h_M - \Delta h_f ,$$

$$f_{Li} = f_{Si} = 0 .$$

Portanto, todas as propriedades na interface são conhecidas. Este problema tem solução analítica (problema clássico de Stefan²², citado por Vielmo, 1993) e o perfil de entalpia no sólido é dado por

²² Stefan, J. Ueber die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere, *Ann. Phys. u. Chem.* (Wiederann) N.F. 42, pp 269-286 (1891).

$$h(y, t) = h_w + (h_{Si} - h_w) \operatorname{erf}(\beta) / \operatorname{erf}(\Omega), \quad 0 \leq y < y_i, \quad (76)$$

$$h(y, t) = h_M = h_I, \quad y_i < y \leq H, \quad (77)$$

com $\beta = y / 2\sqrt{\alpha_s t}$, $\Omega = y_i / 2\sqrt{\alpha_s t}$, $h_w = h(y = 0, t) = c_s T_w$, onde α_s é a difusividade térmica do sólido; $\operatorname{erf}()$ é a função erro do argumento entre parêntesis.

A partir do balanço de energia em um elemento discreto de volume que contenha a interface, pode-se obter o incremento de tempo Δt necessário para solidificar este VC. E, por conseguinte, tem-se o tempo t a ser usado na equação acima.

Como se trata de líquido saturado, $h_{Li} = h_N = h_M$, onde os sub-índices N e Li referem-se aos pontos indicados na figura 25, e M refere-se ao ponto de fusão do metal puro.

O balanço de energia no VC que contém a interface é

$$\rho \frac{\Delta y}{\Delta t} (h^t - h^{t+\Delta t}) = \frac{k_s}{c_s} \frac{(h_{Si} - h_s)}{\delta y_s}.$$

Considerando que $h^{t+\Delta t} \approx h_{Si} = h_M - \Delta h_f$, obtém-se

$$\Delta t = \frac{\rho \Delta y \Delta h_f}{\left[\frac{k_s (h_M - h_f - h_s)}{c_{ps} \delta y_s} \right]}. \quad (78)$$

Integrando a equação 78 de $y_i = 0$ em $t = 0$ até o instante t , tem-se

$$t = \frac{\rho c_s \Delta h_f}{k_s} \int_0^{y_i} \left[\frac{(h_M - h_f - h_s)}{\delta y_s} \right]^{-1} dy. \quad (79)$$

Note-se que h_s é dado pela equação 76, para $y = y_i - \delta y_s$. Em função disto, a equação 79 foi resolvida mediante uma integração numérica.

As equações 76, 77 e 79 são as soluções analíticas para a distribuição de entalpia e o avanço da interface de solidificação para o caso de ausência de soluto (metal puro) e líquido saturado. Esta solução foi comparada com os resultados obtidos pelo modelo computacional do presente trabalho na simulação da solidificação do chumbo, com

$H = 1\text{cm}$, $T_w = 20^\circ\text{C}$. Uma comparação entre os resultados é apresentado nas figuras 30 e 31, em que pode-se ver a excelente concordância entre as duas soluções.

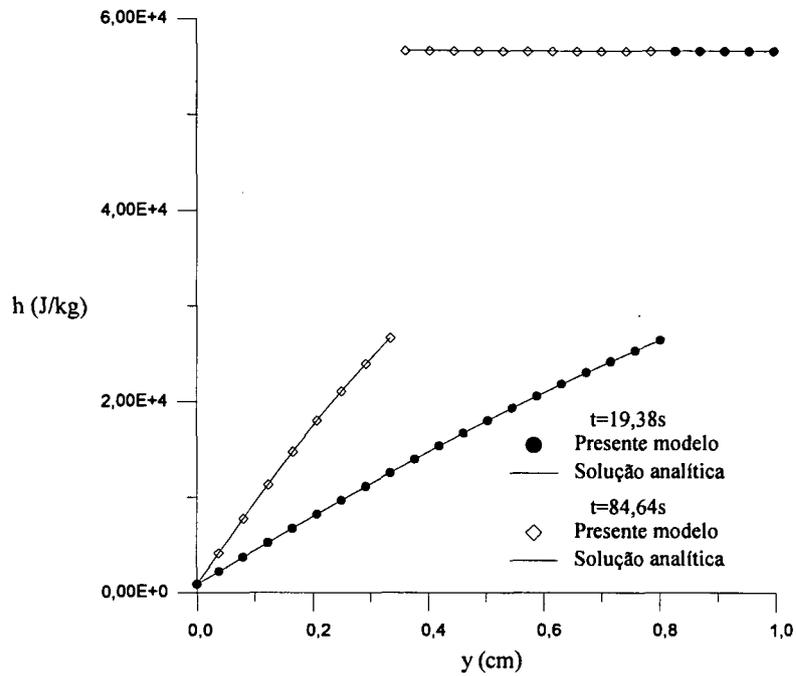


Fig. 30: Perfis de entalpia para dois instantes de tempo.

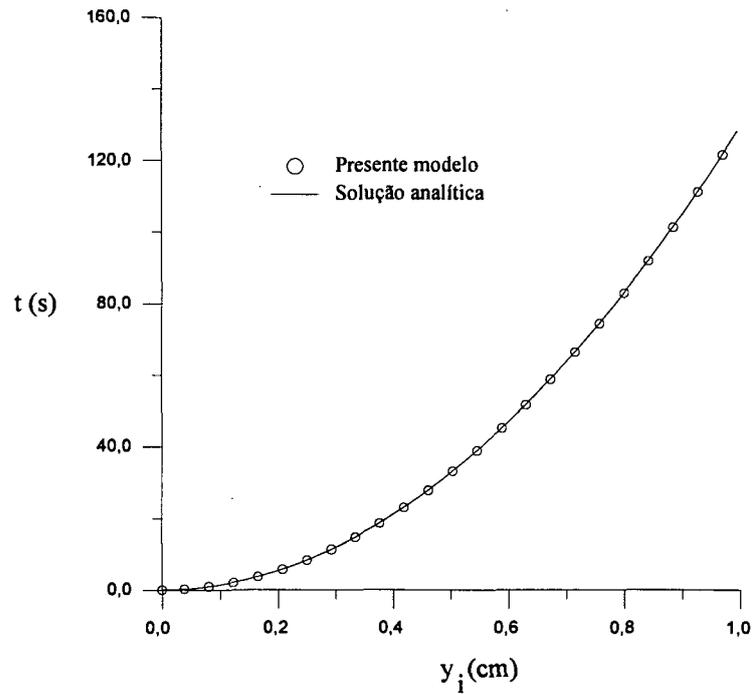


Fig. 31: Posição da interface a cada tempo

5.3.3 - Comparação com a solução analítica para a distribuição de soluto no transiente inicial

Smith, Tiller e Rutter²³, citados por Vielmo (1993), obtiveram uma solução analítica para a distribuição de soluto válida para o transiente inicial de solidificação, conforme discutido na seção 1.3. Esta solução analítica foi obtida para difusividade mássica nula no sólido. Embora os autores tenham considerado que a interface avança com velocidade constante, para a comparação com a metodologia numérica desenvolvida neste trabalho fez-se uso de valores instantâneos da velocidade. A solução analítica para a concentração de soluto obtida por Smith et al é

$$f_{si} = \frac{f_1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Omega}{2}\right) + (2K_p - 1) \exp[-K_p(1 - K_p)\Omega^2] \operatorname{erfc}\left[\frac{(2K_p - 1)}{2}\Omega\right] \right\}, \quad (80)$$

onde $\Omega = \sqrt{Vy_i / D_L}$. Como a difusão mássica no sólido foi ignorada, esta expressão fornece a distribuição no sólido em qualquer tempo.

A figura 32 apresenta uma comparação entre a solução analítica dada pela equação 80 e o presente modelo para a solidificação de uma liga Pb1%Sn, com $D_S = 0$. Fez-se ainda $U = 5 \times 10^4 \text{ W/m}^2\text{K}$, $T_\infty = 20^\circ\text{C}$, e assumiu-se líquido saturado.

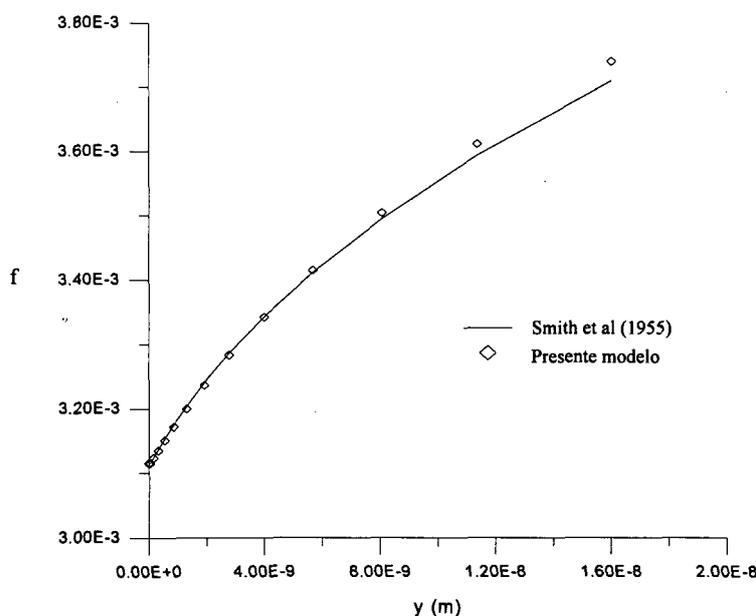


Fig. 32: Distribuição de soluto. Transiente inicial.

²³ Smith, V. G., Tiller, W. A., Rutter, J. W. **A Mathematical Analysis of Solute Redistribution During Solidification**, *Canadian Journal of Physics*, v. 33, pp 723-745 (1955).

Conforme observado na figura anterior, há uma boa concordância entre a solução analítica e a numérica.

5.4 - Microestrutura de solidificação (validação da análise de estabilidade)

Uma comparação entre os resultados para o espaçamento primário, λ_1 , obtidos pelo presente modelo e os valores experimentais de Young e Kirkwood²⁴ apresentados por Kurz e Fisher (figura 12, 1981), pode ser vista na figura 33. Deve-se atentar, principalmente, que os resultados computacionais seguem a mesma tendência dos resultados experimentais. Na figura 33 são incluídos também resultados teóricos obtidos por Kurz e Fisher (1981). Este último foi apresentado sucintamente no capítulo 2 (equações 20 e 21), e é um dos modelos teóricos mais recentes disponíveis para predição do espaçamento primário em função da velocidade da interface, V_i , e do gradiente térmico no líquido junto à interface, G_L^T .

Os resultados da figura 33 foram obtidos para diferentes condições iniciais e de contorno. Tais valores são apresentados na tabela 4. Isto foi necessário pois os dados experimentais disponíveis são referentes a um valor constante para G_L^T . No presente modelo computacional o valor de G_L^T é obtido da solução das equações de transporte, de forma que não se pode arbitrariamente mantê-lo constante ao longo da solidificação. Assim, para cada simulação com o Al2,4%Cu, foram extraídos dos resultados aqueles valores de V_i e λ_1 correspondentes a $G_L^T \approx 2,7 \text{ K/mm}$, que é o valor para o qual os dados experimentais eram disponíveis (figura 12 de Kurz e Fisher, 1981).

A melhor concordância entre os resultados experimentais e o presente modelo em relação ao de Kurz e Fisher, deve-se principalmente à solução do conjunto acoplado de equações, permitindo obtenção de valores instantâneos (dependentes do tempo) para as diversas grandezas. Estes valores instantâneos aplicados à teoria de estabilidade de Mullins-Sekerka e Langer e Muller-Krumbhaar, permitiu caracterizar melhor a dependência temporal da morfologia da interface em relação a campos arbitrariamente assumidos constantes, usuais nos modelos teóricos disponíveis para a microestrutura.

²⁴ Young, K. P. Kirkwood, D. H. *Metall. Trans. A*. pp.197 (1975).

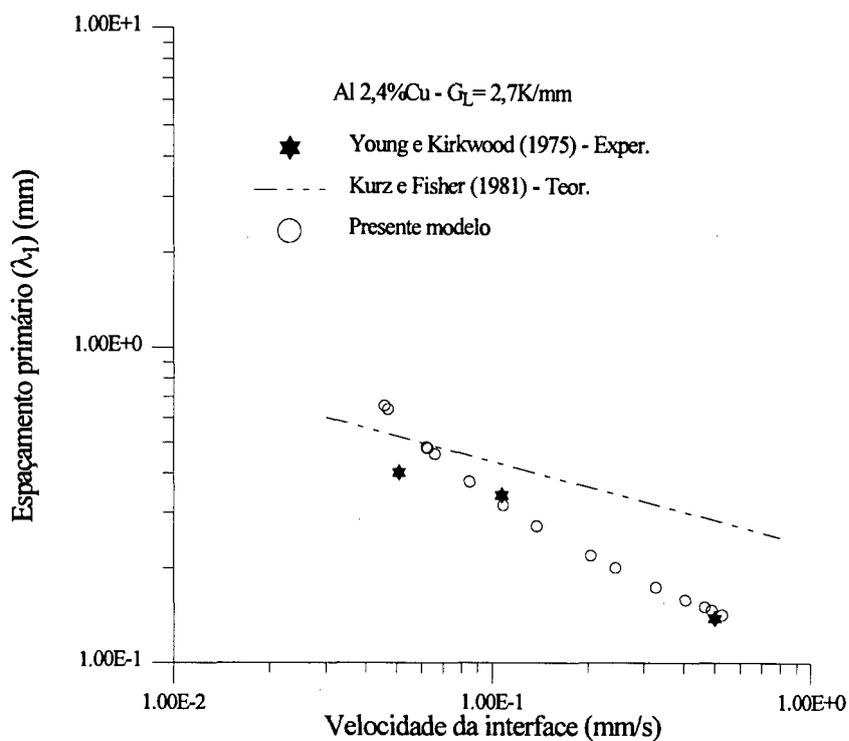


Fig. 33: Resultados para a microestrutura de solidificação do Al 2,4%Cu.

Tabela 4: Condições iniciais e de contorno usadas na obtenção dos resultados da figura 33. Cada linha refere-se a um ponto do gráfico na ordem crescente da velocidade.

U (kW/m ² °C)	T inicial (K)	T _∞ (°C)
0,8	1,40 T _M	20
0,9	1,45 T _M	20
0,9	1,40 T _M	20
0,8	1,30 T _M	20
0,9	1,25 T _M	20
1,0	1,25 T _M	20
1,1	1,25 T _M	20
1,2	1,25 T _M	20
1,4	1,20 T _M	20
1,6	1,20 T _M	20
1,8	1,20 T _M	20
2,0	1,20 T _M	20
2,2	1,20 T _M	20
2,4	1,20 T _M	20
2,6	1,20 T _M	20

5.5 - Conclusão

Com as comparações apresentadas anteriormente concluiu-se que o modelo é eficiente na solução da solidificação direcional de ligas binárias hipoeutéticas, mesmo quando instabilidades morfológicas estão presentes.

As limitações do modelo são aquelas discutidas no capítulo 3, e a principal é que ele não se aplica quando a convecção é importante.

Tendo validado o modelo computacional, alguns casos genéricos de solidificação unidirecional de ligas Al-Cu foram simulados. Tais casos serão apresentados no próximo capítulo.

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados alguns resultados utilizando o modelo desenvolvido anteriormente. Em todos os casos explorados a temperatura do fluido refrigerante da peça a ser solidificada foi mantida em $T_{\infty} = 20^{\circ}\text{C}$ e a liga estudada será o Al-Cu, cujas propriedades termofísicas usadas estão relacionadas no apêndice C. O coeficiente global de transferência de calor, a composição da liga, bem como a temperatura inicial do material são variados parametricamente. A altura do reservatório, H , também é mantida constante e igual a 5 cm.

Conforme foi discutido no capítulo 2, há uma concordância entre os autores de que o espaçamento primário, λ_1 , pode ser obtido em função da velocidade de avanço da interface, V_i , e do gradiente de temperatura no líquido adjacente à interface, G_L^T , segundo a expressão

$$\lambda_1 = C (G_L^T)^{-m} (V_i)^{-n}, \quad (17)$$

onde C , m e n são constantes positivas, para cujos valores não há uma concordância geral. Hunt²⁵, citado por Biloni (1982), atribuiu $m = 0,5$ e $n = 0,25$. Estes valores estão de acordo com o modelo de Kurz e Fisher (1981), cujo resultado para o Al2,4%Cu e $G_L^T = 2,7\text{K/mm}$, foi apresentado na figura 32, em comparação com o presente modelo.

²⁵ Hunt, J. D. In: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London (1979).

Os resultados para a microestrutura são apresentados na figura 34. Esta figura indica um crescimento acentuado do espaçamento primário para baixas velocidades de avanço da interface sólido/líquido.

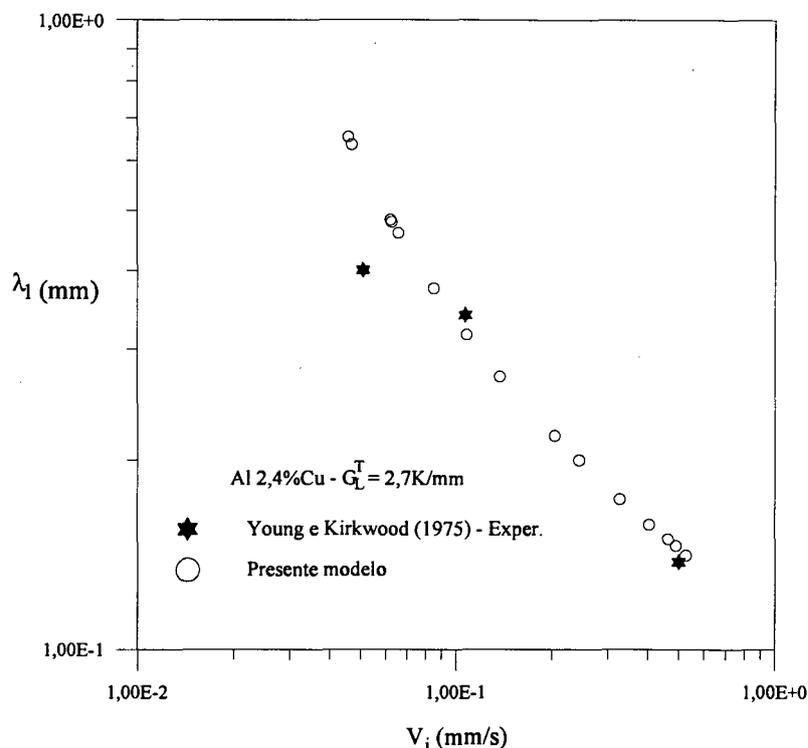


Fig. 34: Espaçamento primário na microestrutura de solidificação do Al 2,4%Cu.

Os resultados experimentais indicam a tendência monotônica decrescente do espaçamento primário em função de V_i e de G_L^T , segundo uma função que corrobora qualitativamente os modelos teóricos propostos (Biloni, 1992). Sendo assim, pode-se afirmar genericamente que, mantendo G_L^T constante, quanto maior a velocidade de solidificação menor será λ_1 , e quanto menor a velocidade de solidificação maior será λ_1 . Note-se, porém, que tanto $\lambda_1 \rightarrow \infty$ quanto $\lambda_1 \rightarrow 0$ caracterizam uma interface plana (figura 35). Com isto conclui-se que existem dois regimes de interface plana nos sistemas reais: baixas velocidades de crescimento, quando as células ainda não se estabeleceram, e altas velocidades, quando há dendritas, porém em escalas muito pequenas. Assim, espera-se que para valores altos do coeficiente de troca de calor, o que

implica em altas velocidades de crescimento, a interface se torne plana, o mesmo ocorrendo para o extremo oposto. Este comportamento é corretamente previsto pelo presente modelo, conforme pode ser visto na figura 36. Nesta figura nota-se que, aumentando o coeficiente global de troca de calor, U , a área tende a aumentar até um certo limite, tornando a diminuir mesmo para U crescente.

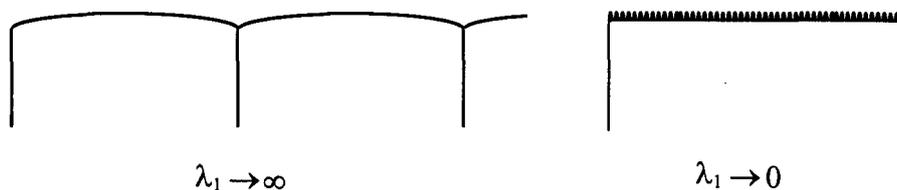


Fig. 35: Limites opostos que configuram interface plana.

Na maioria dos processos de solidificação em condições usuais ocorrem instabilidades morfológicas, com a formação de células ou dendritas. Isto também pode ser notado na figura 36²⁶, onde para todos os coeficientes globais de troca térmica usuais houve aumento na área da interface. Nesta figura, a inclinação maior no início e no fim do processo devem-se à taxas de variação mais acentuadas, nos transientes inicial e final, tanto do espaçamento primário quanto da amplitude das células/dendritas.

O superaquecimento inicial da liga parece não influenciar significativamente a formação das estruturas de solidificação, para taxas de resfriamento suficientemente altas, conforme pode ser observado na figura 37. Isto ocorre porque ao longo do processo de solidificação há a retirada de calor sensível da região líquida, de tal forma que o gradiente térmico na frente da interface diminui, podendo inclusive tornar-se nulo. A partir daí, a microestrutura não mais sofre a influência do superaquecimento.

É bem conhecido (Kurz e Fisher, 1986) que uma vez estabelecido o espaçamento primário, este se mantém aproximadamente constante durante a solidificação. Isto é confirmado pelo presente modelo (ver figura 38). No início do processo, sem abordar a ocorrência de nucleações equiaxiais junto à parede, a interface é necessariamente plana ($\lambda_1 \rightarrow \infty$). A partir de uma certa distância da superfície resfriada há o crescimento de estruturas celulares que mantêm um espaçamento aproximadamente uniforme ao longo da solidificação.

²⁶ Na figura 35, e nas seguintes, T_M é a temperatura de fusão do metal puro, no caso, o solvente da liga. O valor de T_M é apresentado no apêndice C.

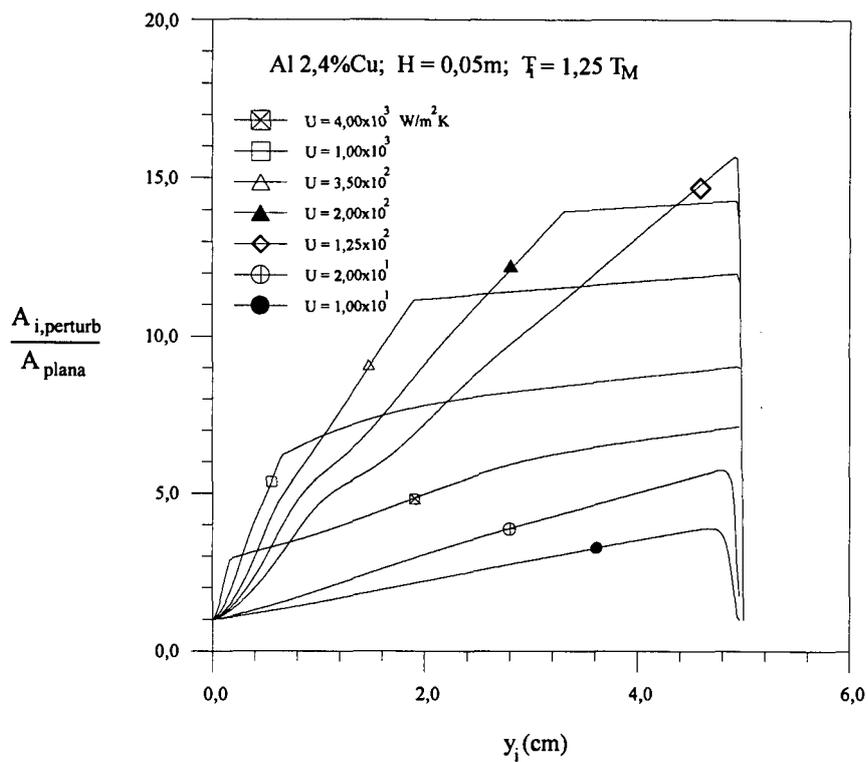


Fig. 36: Tendência à interface plana para os dois extremos da taxa de troca de calor (e conseqüentemente da velocidade).

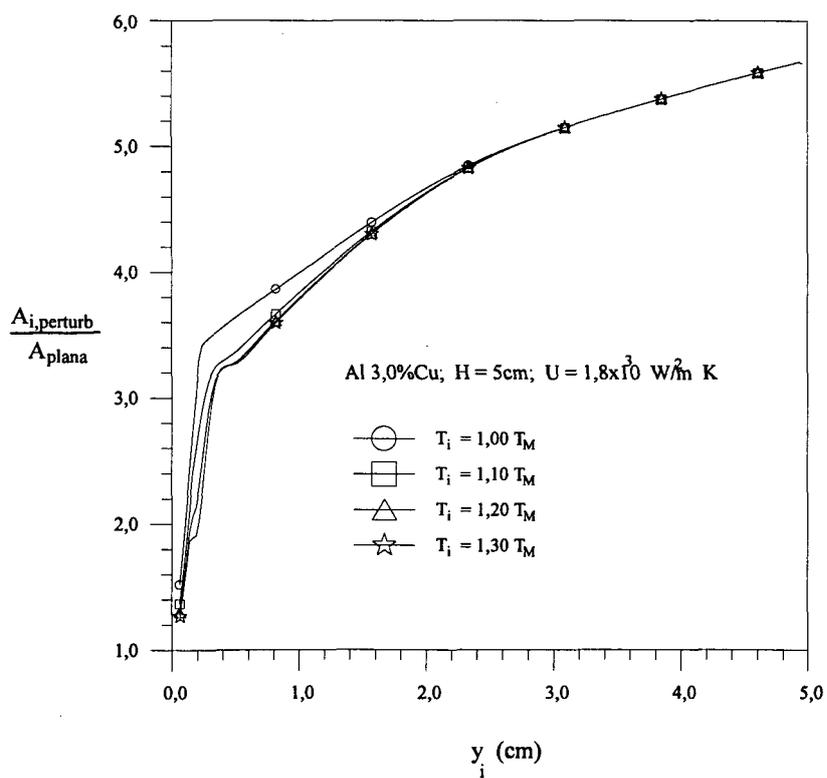


Fig. 37: Variação da área interfacial para diferentes graus de superaquecimento.

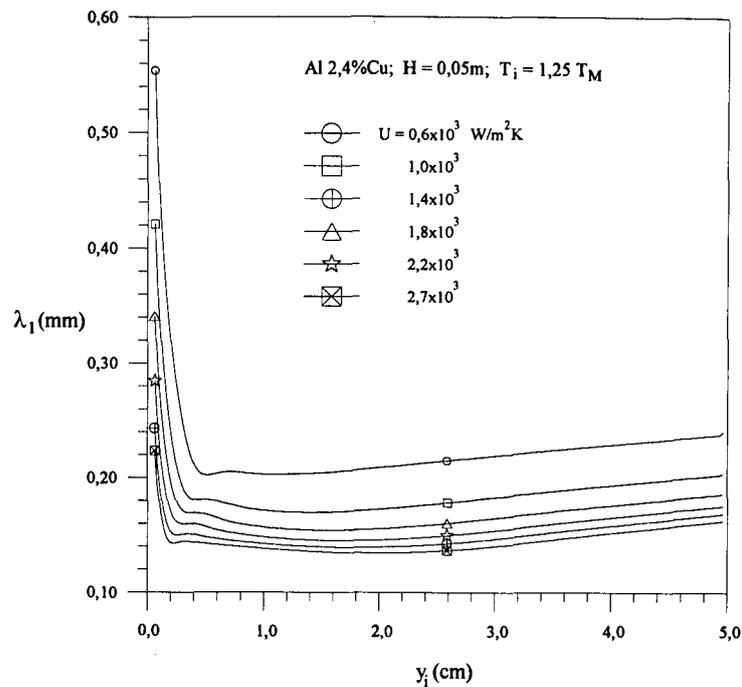


Fig. 38: Distância entre ramos principais de células e dendritas (espaçamento primário).

Anteriormente afirmou-se que quanto maior o coeficiente global de transferência de calor, maior é a velocidade de solidificação. Este fato pode ser observado com o auxílio da figura 39, ou, alternativamente, da figura 40.

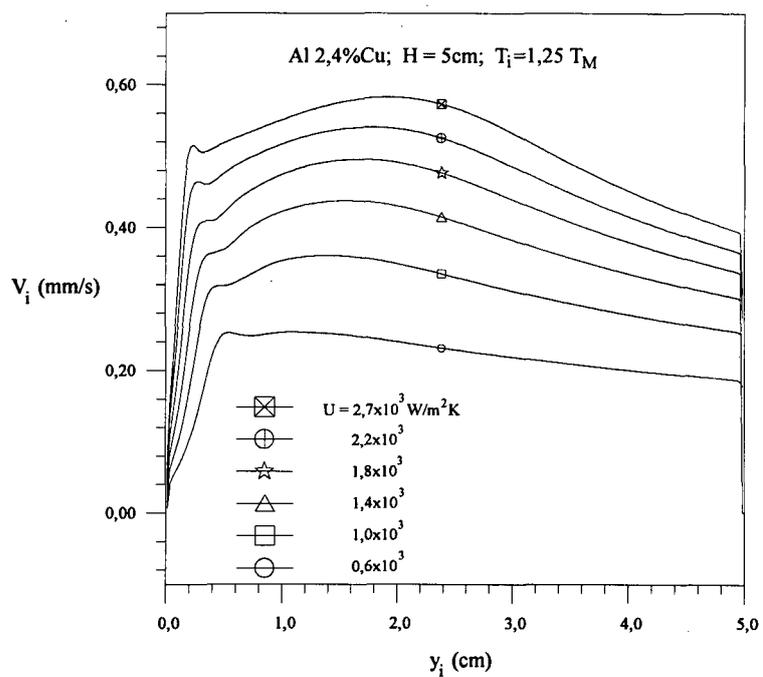


Fig. 39: Avanço da interface.

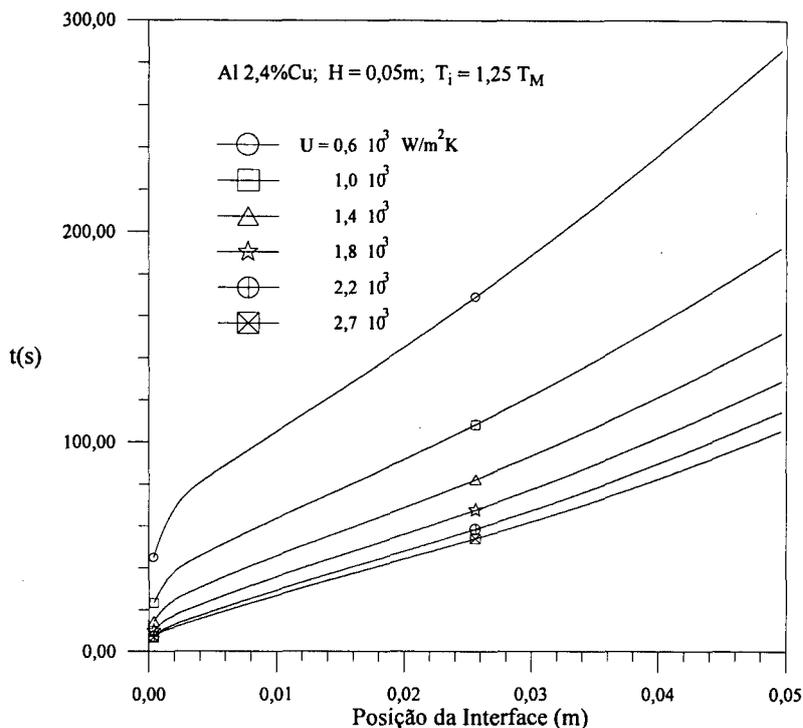


Fig. 40: Evolução temporal da interface.

Note-se que os perfis de velocidade da figura 39 apresentam oscilações no início do processo de solidificação para todos os valores de U . O espaçamento primário e a área da interface sólido/líquido também apresentam tais oscilações, que são, na verdade, originárias de variações no perfil de fração de soluto (figura 41), o que, em princípio não é esperado²⁷.

Dependendo do superaquecimento inicial, tais oscilações não são observadas. Isto fica claro na figura 42, onde se verifica que, quanto maior o superaquecimento inicial, mais acentuadas foram as oscilações na velocidade (e portanto da distribuição de soluto). Como o superaquecimento, para uma mesma temperatura inicial, depende também da concentração inicial da liga, espera-se que o aumento da concentração da liga (para $K_p < 1$) também favoreça as oscilações discutidas acima. Isto é confirmado pela figura 43.

²⁷ De acordo com os perfis apresentados como esperados para solidificação unidirecional em Kurz e Fisher (1986), Biloni (1992).

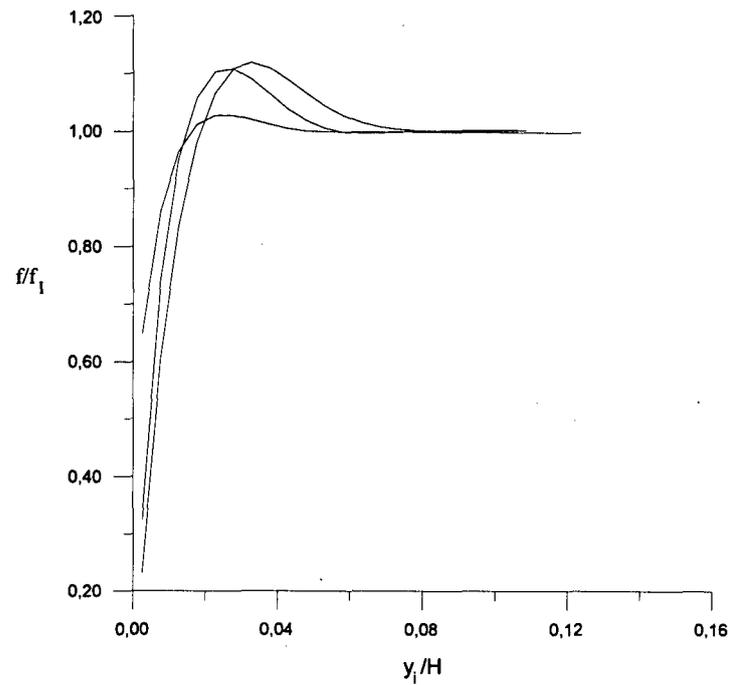


Fig. 41: Transiente inicial para a concentração de soluto para casos em que houve oscilação. As diferentes curvas correspondem a diferentes concentrações iniciais de soluto e/ou diferentes taxas de resfriamento, na solidificação do AlCu.

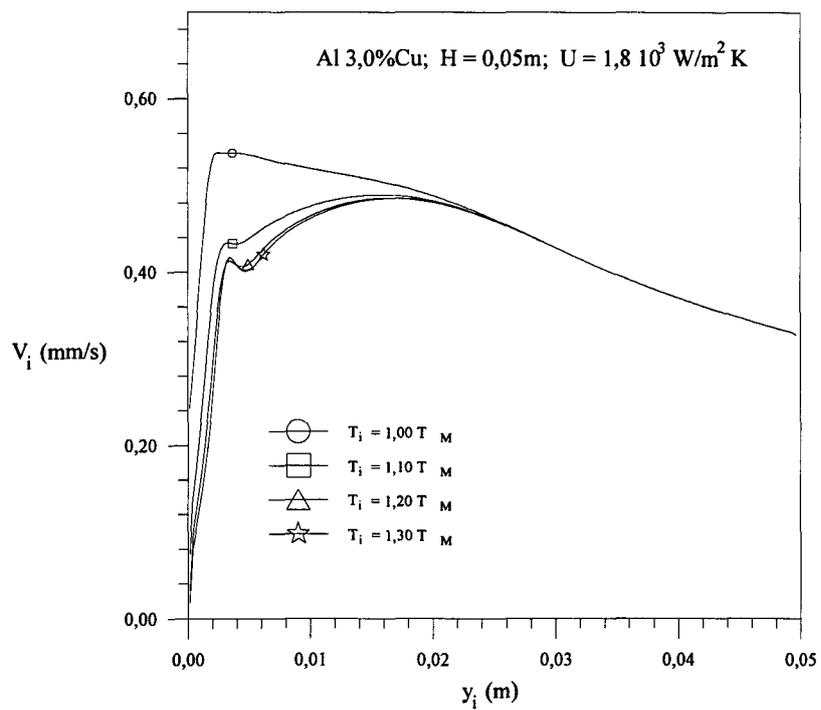


Fig. 42: Taxa de solidificação para diferentes graus de superaquecimento.

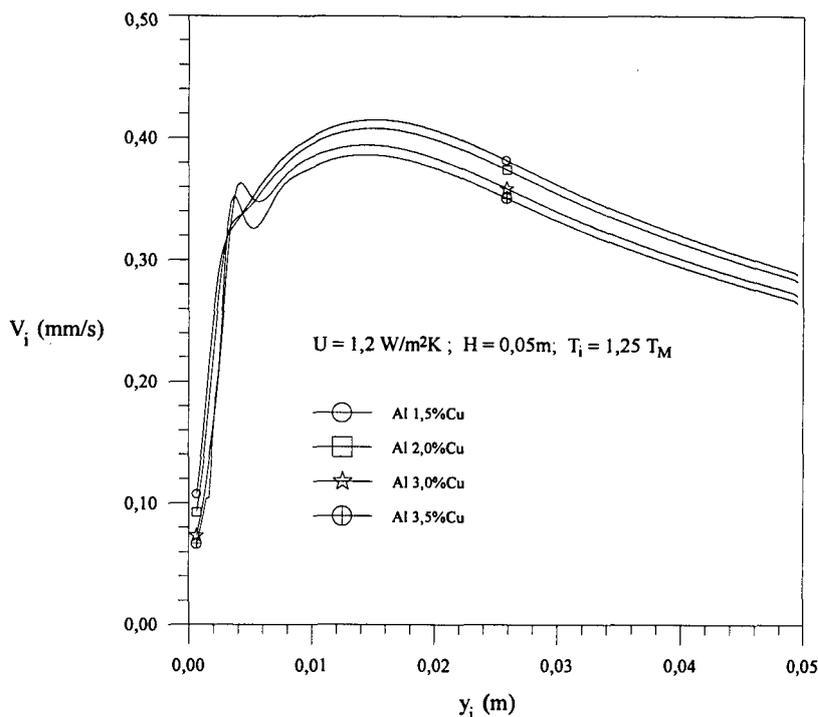


Fig. 43: Taxa de solidificação - composições.

A ocorrência de oscilações nos perfis das variáveis no início do processo de solidificação parece estar associada às condições iniciais do problema matemático. Note-se que foi assumido que em $t = 0$ já existe uma interface de solidificação em $y = 0$. Ou seja, supõe-se que o processo de solidificação tenha início em $t = 0$, independente do estado inicial da liga ($T(y,0) = T_I$, para todo $y > 0$). O presente modelo contempla corretamente a retirada de calor sensível referente ao superaquecimento do VC junto à fronteira resfriada, ou seja, o resfriamento do material junto à parede desde T_I até a temperatura da linha *liquidus* referente à concentração inicial, f_I . No entanto, o tempo gasto neste processo é contabilizado como tempo de avanço da interface. Uma vez que o tempo Δt necessário para solidificar cada VC interfacial é uma variável fundamental na solução do problema acoplado, esta prática pode ser a causa das oscilações observadas nas figuras anteriores. Em se confirmando esta hipótese, a solução seria abordar o fenômeno como um problema de valor inicial e de contorno para a transferência de calor sensível (sem mudança de fase) de um material líquido a uma temperatura inicial T_I para um meio mais frio. A mudança de fase (avanço da interface) só seria incluída quando uma dada região finita junto à fronteira de transferência de calor satisfizesse à condição de saturação. Esta hipótese não foi testada no presente trabalho, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

_____7

Conclusões

Um modelo para a transferência de calor e massa na solidificação unidirecional de ligas binárias hipoeutéticas foi proposto.

A hipótese fundamental no presente trabalho é de que o efeito preponderante para os fenômenos de transporte, devido ao aparecimento de morfologias mais complexas, é o aumento da superfície entre o líquido e o sólido. O modelo usa a teoria de estabilidade linear desenvolvida por Mullins e Sekerka, bem como as conclusões de Langer e Muller-Krumbhaar acerca do critério marginal de estabilidade, para incluir os efeitos de aumento de área nos balanços térmico e mássico junto à interface. O modelo prevê a formação e o crescimento de estruturas celulares, cuja forma foi assumida elipsoidal.

Considerou-se que o espaçamento primário guarda uma relação simples com o raio de curvatura do topo da dendrita, da forma $\lambda_1 \propto R$. Dados experimentais relativos a apenas um ponto do espaçamento primário em função da velocidade da interface, são suficientes para a aplicação do modelo. No presente trabalho utilizou-se dados experimentais para o Al2,4%Cu. É deixado como sugestão para investigações posteriores, a utilização de outras composições e mesmo de outras ligas.

O modelo foi capaz de prever corretamente os perfis de temperatura e soluto, bem como a taxa de solidificação, quando comparado com soluções analíticas disponíveis para alguns casos extremos.

Não obstante ser um modelo macroscópico, informações importantes acerca da microestrutura do material, como espaçamento primário, podem ser obtidos. A concordância da microestrutura predita com os resultados experimentais corrobora uma vez mais a teoria de Mullins e Sekerka para a estabilidade linear, aplicada ao presente modelo em conjunto com as conclusões de Langer e Muller-Krumbhaar.

Referências Bibliográficas

Bennon, W. D.; 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 and Mass Transfer*, v. **30**, 10, pp. 2161-2170 (1987).

Bennon, W. D.; Incropera F. P. **A Continuum Model for Momentum, Heat and Species Transport in Binary Solid-Liquid Phase Change Systems - II. Application to Solidification in a Rectangular Cavity.** *Int. J. Heat and Mass Transfer*, v. **30**, 10, pp. 2171-2187 (1987).

Biloni, H. *Solidification*, In: *Physical Metallurgy*, Cahn, R. W. Haasen, P. eds. Elsevier Science Publishers, 3th ed. Amsterdam (1992).

Callister Jr., W. D. *Materials Science and Engineering - An Introduction*. John Wiley & Sons, 3th ed. New York (1994).

Chen, F. F. *Introduction to Plasma Physics*. Plenum Press. New York (1976).

Clyne, T. W. **The Use of Heat Flow Modeling to Explore Solidification Phenomena.** *Metallurgical Transactions B*, v. **13B**, pp. 471-478 (1982).

Crowley, A. B.; Ockendon, J. R. **On the Numerical Solution of an Alloy Solidification Problem.** *Int. J. Heat and Mass Transfer*, v. **22**, pp. 941-947 (1979).

Gaskell, D. R. *Metallurgical Thermodynamics*, In: *Physical Metallurgy*, Cahn, R. W. Haasen, P. eds. Elsevier Science Publishers, 3th ed. Amsterdam (1992).

Hunt, J. D. **Developments in Eutetics.** *Journal of Crystal Growth*, v. **3**, 4, pp. 82-91 (1968).

Kirkaldy, J. S. *Interface Stability During Steady-State Phase Transformation.* In *Non-Equilibrium Thermodynamics Variational Techniques*. Donnelly, R. J.; Herman, R.; Prigogine, I. eds. The University of Chicago Press. Chicago (1965).

Kurz, W.; Fisher, D. J. **Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing.** *Acta Metallurgica*, v. **29**, pp. 11-20 (1981).

Kurz, W.; Fisher, D. J. *Fundamentals of Solidifications*, Trans Tech. Publications, Switzerland. (1986).

Langer, J. S. **Dendritic Solidification of Dilute Solutions.** *PCH PhysicoChemical Hydrodynamics*, v. **1**, pp. 41-49 (1980).

McCartney, D. G.; Hunt, J. D. **Mesurements of Cell and Primary Dendrite Arm Spacings in Directionally Solidified Aluminium Alloys.** *Acta Metallurgica*, v. **29**, pp. 1851-1863 (1981).

Mullins, W. W.; Sekerka, R. F. **Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy.** *Journal Applied Physics*, v. **35**, 2, pp. 444-451 (1964).

Mullins, W. W.; Sekerka, R. F. **Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow.** *Journal Applied Physics*, v. **34**, 2, pp. 323-329 (1963).

Patankar, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Me Graw Hill, New York (1980).

Poirier, D. R.; Mandapurkar P. J.; Ganesan, S. **The Energy and Solute Conservation Equations for Dendritic Solidification.** *Metallurgical Transactions B*, v. 22B, pp. 889-900 (1991).

Prigogine, I. *Evolution Criteria, Variational Properties, and Fluctuations.* In *Non-Equilibrium Thermodynamics Variational Techniques.* Donnelly, R. J.; Herman, R.; Prigogine, I. eds. The University of Chicago Press. Chicago (1965).

Sarreal, J. A.; Abbaschian, G. J. **The Effect of Solidification Rate on Microsegregation.** *Metallurgical Transactions A*, v. 17A, pp. 1986-2063 (1986).

Sekerka, R. F. **A Stability Function for Explicit Evaluation of the Mullins-Sekerka Interface Stability Criterion.** *Journal Applied Physics*, v. 36, 1, pp. 264-268 (1965).

Sekerka, R. F. **Morphological Stability.** *Journal of Crystal Growth*, v. 3, 4, pp. 71-81 (1968).

Sundarraaj, S.; Voller V. R. **The Binary Alloy Problem in an Expanding Domain: the Microsegregation Problem.** *Heat and Mass Transfer*, pp. 713-723 (1992).

Vielmo, H. A. *Simulação Numérica da Transferência de Calor e Massa na Solidificação de Ligas Binárias,* Tese de Doutorado, Florianópolis - SC (dezembro, 1993).

Viskanta, R. **Heat Transfer During Melting and Solidification of Metals.** *J. of Heat Transfer*, v. 110, pp. 1205-1219 (1988).

Viskanta, R. **Mathematical Modeling of Transport Processes During Solidification of Binary Systems.** *JSME International Journal*, v. 33, 3, pp. 409-423 (1990).

Voller, V. R. **An Implicit Enthalpy Solution for Phase Change Problems: With Application to a Binary Alloy solidification.** *Appl. Math Modeling*, v. 11, pp. 110-116 (1987).

Voller, V. R.; Brent, A. D.; Prakash, C. **The Modeling of Heat, Mass and Solute Transport in Solidification Systems.** *Int. J. Heat and Mass Transfer*, v. 32, 9, pp. 1719-1731 (1989).

Wang, C. Y.; Beckerman, C. **A Unified Solute Diffusion Model for Columnar and Dendritic Alloy Solidification.** *Materials Science and Engineering*, A171, pp.199-211 (1993).

Wilson, D. G.; Solomon, A. D.; Alexiades, V. **A Model of Binary Alloy Solidification.** *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 20, pp. 1067-1084 (1984).

Apêndice A

Derivadas Primeira e Segunda de $\zeta(\omega)$ em relação a ω

Neste apêndice são apresentadas as derivadas primeira e segunda de $\zeta(\omega)$ em relação a ω ,

$$\zeta(\omega) = \frac{V_i \omega \left\{ -2\Gamma \omega^2 [q(\omega) - (V_i/D_L)p] - (\bar{G}_s^T + \bar{G}_L^T) [q(\omega) - (V_i/D_L)p] + 2m' G_L^f [q(\omega) - (V_i/D_L)] \right\}}{(\bar{G}_s^T - \bar{G}_L^T) [q(\omega) - (V_i/D_L)p] + 2\omega m' G_L^f}$$

Para obtenção das derivadas de $\zeta(\omega)$ são definidos grupos paramétricos auxiliares, A, B, C, E, F, H, I, J e L, e as funções auxiliares de ω , $g(\omega)$, $q(\omega)$, $r(\omega)$, $s(\omega)$ e $u(\omega)$ e suas derivadas, apresentadas abaixo:

$$A = -2\Gamma V_i ,$$

$$B = 2\Gamma(1 - K_p) V_i^2 / D_L ,$$

$$C = (\bar{G}_s^T + \bar{G}_L^T) V_i ,$$

$$E = (\bar{G}_S^T + \bar{G}_L^T)(1 - K_p)V_i^2/D_L ,$$

$$F = 2m'G_L^f V_i ,$$

$$H = 2m'G_L^f V_i^2/D_L ,$$

$$I = (\bar{G}_S^T - \bar{G}_L^T) ,$$

$$J = (\bar{G}_S^T - \bar{G}_L^T)(1 - K_p)V_i/D_L ,$$

$$L = 2m'G_L^f .$$

As funções auxiliares são

$$g(\omega) = \sqrt{\left(\frac{V_i}{2D_L}\right)^2 + \omega^2} ,$$

$$q(\omega) = \frac{V_i}{2D_L} + g ,$$

$$q'(\omega) = \frac{dq}{d\omega} = \frac{\omega}{g} ,$$

$$q''(\omega) = \frac{d^2q}{d\omega^2} = g - \frac{\omega^2}{g^{3/2}} ,$$

$$r(\omega) = A\omega^3q + B\omega^3 + (F - C)\omega q + (E - H)\omega ,$$

$$r'(\omega) = \frac{dr}{d\omega} = A\omega^3q' + 3A\omega^2q + 3B\omega^2 + (F - C)\omega q' + (F - C)q + (E - H) ,$$

$$s(\omega) = Iq + L\omega - J ,$$

$$s'(\omega) = \frac{ds}{d\omega} = I \frac{dq}{d\omega} + L - J .$$

Usando as definições acima, a derivada primeira de $\zeta(\omega)$ fica

$$\zeta'(\omega) = \frac{d\zeta}{d\omega} = (sr' - rs')s^{-2} . \quad (A1)$$

Resta escrever a derivada segunda de $\zeta(\omega)$. Para tanto, outras definições serão úteis, quais sejam,

$$u(\omega) = sr' - rs' ,$$

$$\begin{aligned} r''(\omega) = \frac{d^2r}{d\omega^2} = & 6IA(\omega^2q' + \omega q^2) + 3(IB - JA)(\omega^2q' + 2\omega q) + 2(F - C)Iq' \\ & + [(E - H)I - (F - C)J]q' + AL(\omega^4q'' + 4\omega^3q') + 2AL(\omega^3q' + 3\omega^2q) \\ & + 6BL\omega^2 + (F - C)L(\omega^2q'' + 2\omega q') - (JA + BI)(\omega^3q'' + 3\omega^2q') \\ & - 6JB\omega - [(E - H)I + (F - C)J](\omega q'' + q') \end{aligned}$$

$$s''(\omega) = \frac{d^2s}{d\omega^2} = 2s^2(Iq' + L) ,$$

Finalmente, a derivada segunda $\zeta(\omega)$ é escrita como

$$\zeta''(\omega) = \frac{d^2\zeta}{d\omega^2} = (s^2r'' - u s'')s^{-4} . \quad (A2)$$

Apêndice B

Discretização das Equações de Conservação Segundo o Método dos Volumes Finitos

O método dos volumes finitos permite resolver equações diferenciais ditas de transporte, escritas na forma conservativa genérica, como

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \bar{\mathbf{v}} \cdot (\rho\bar{\mathbf{u}}\phi) = \bar{\mathbf{v}} \cdot (\Gamma \bar{\mathbf{v}}\phi) + S, \quad (\text{B1})$$

onde ϕ é a variável dependente que obedece ao princípio de conservação, $\bar{\mathbf{u}}(x, y, z, t)$ é a velocidade, ρ é a massa específica, Γ é o coeficiente difusivo da propriedade ϕ no meio, S é um termo fonte. A segunda parcela do primeiro termo da equação B1 descreve o transporte convectivo, e a primeira parcela do segundo termo é responsável pela difusão.

O método dos volumes finitos permite obter uma equação algébrica associada à equação B1, mediante sua integração no tempo e num volume de controle discreto em torno de um ponto nodal em cuja posição se deseja obter o valor de ϕ . Este volume de controle discreto é uma sub-divisão do domínio de solução. O sistema de equações algébricas de todos os volumes de controle discretos permite obter o campo de ϕ para o

domínio. A solução será tanto mais precisa, quanto maior for o número de sub-divisões do domínio.

A figura B1 mostra esquematicamente um domínio unidimensional de solução sub-dividido em volumes de controle. Em cada volume tem-se o ponto nodal, onde se assume estar o valor de ϕ representativo para este volume. Note-se que, embora existam outras possibilidades, os volumes junto às fronteiras são nulos. O ponto nodal P indica um volume de controle qualquer, que esteja sob atenção no momento. Para este volume, N é o vizinho "norte" e S, o vizinho "sul". As faces n e s são as fronteiras entre P e o vizinho norte, e entre P e o vizinho sul, respectivamente.

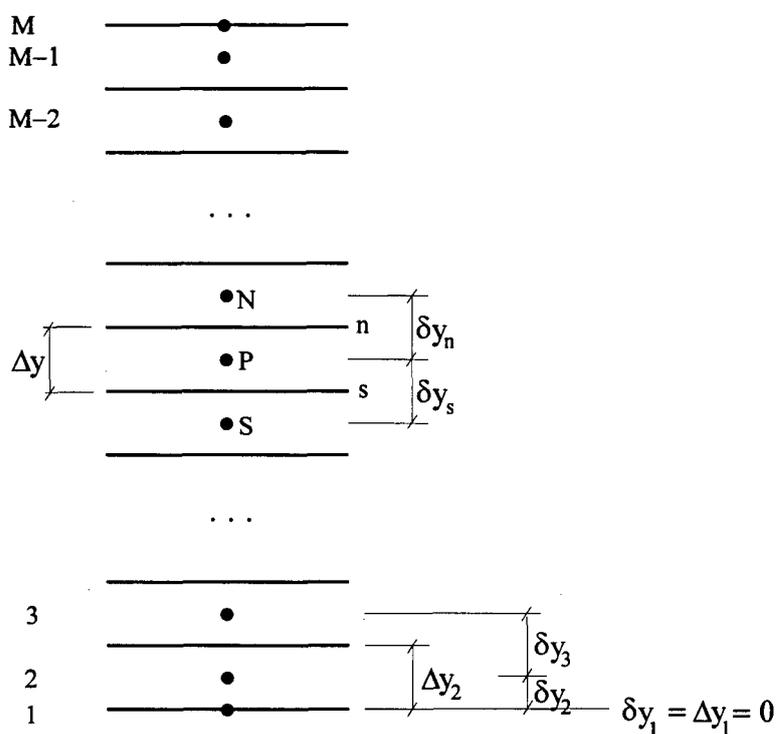


Fig. B1: Malha computacional. Discretização do domínio de solução.

Para os casos unidimensionais em que se pode ignorar o termo convectivo, e com a massa específica constante, a equação B1 reduz-se à equação que descreve a difusão em um meio contínuo, ou seja,

$$\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + S. \quad (\text{B2})$$

Considere-se o volume de controle em torno do ponto P da figura B1. Para obtenção de uma equação algébrica que relacione o valor de ϕ no ponto P aos dos pontos N e S, segundo o método dos volumes finitos, integra-se no espaço e no tempo, da seguinte forma

$$\rho \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial \phi}{\partial t} dt dy = \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dt dy + \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} S dt dy . \quad (\text{B3})$$

A integral em t do primeiro termo resulta em

$$\rho \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial \phi}{\partial t} dt dy = \rho \int_s^n \phi|_t^{t+\Delta t} dy .$$

Assumindo que o valor de ϕ no ponto nodal P permaneça uniforme ao longo de todo o volume de controle,

$$\rho \int_s^n [\phi]_t^{t+\Delta t} dy = \rho \Delta y (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_P^t) . \quad (\text{B4})$$

Resolvendo a integral em y do segundo termo tem-se,

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dy dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right]_s^n dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n - \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s \right] dt . \quad (\text{B5})$$

Neste ponto é necessária alguma consideração para o perfil da variável ϕ entre os pontos nodais. O perfil linear, representado na figura B2, é conveniente.

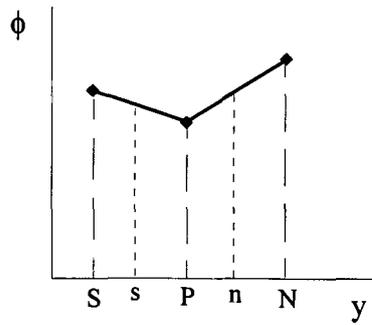


Fig B2: Interpolação linear nas faces n e s.

Assumindo uma variação linear para a variável f entre os pontos nodais, a equação B5 pode ser escrita como

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dy dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\Gamma_n \frac{\phi_N - \phi_P}{\delta y_n} \right) - \left(\Gamma_s \frac{\phi_P - \phi_S}{\delta y_s} \right) \right] dt. \quad (\text{B6})$$

Nova consideração deverá ser feita, desta vez com relação à variação temporal da propriedade ϕ . São usuais os esquemas totalmente implícito, explícito e o de Crank-Nicolson. No esquema totalmente implícito considera-se que no tempo t , a variável ϕ subitamente assume o valor correspondente ao tempo $t+\Delta t$, mantendo este valor durante todo o intervalo de tempo Δt . No esquema explícito a variável ϕ mantém o valor correspondente ao tempo t durante todo o intervalo de tempo Δt . No esquema Crank-Nicolson assume-se que ocorre uma variação linear da variável ϕ durante Δt . No presente trabalho usa-se o esquema totalmente implícito, que permite resolver a integral da equação B6, resultando em

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dy dt = \left[\Gamma_n \frac{(\phi_N^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t})}{\delta y_n} - \Gamma_s \frac{(\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_S^{t+\Delta t})}{\delta y_s} \right] \Delta t. \quad (\text{B7})$$

A integral do terceiro termo da equação B2, considerando que S tenha um comportamento linear em relação a ϕ , do tipo $S = S_c + S_p \phi_p^{t+\Delta t}$, resulta em

$$\int_s^n \int_t^{t+\Delta t} S \, dt \, dy = \bar{S} \Delta y \Delta t = (S_C + S_P \phi_P^{t+\Delta t}) \Delta y \Delta t , \quad (\text{B8})$$

onde S_C é a porção constante do termo fonte, e S_P é o coeficiente de $\phi_P^{t+\Delta t}$.

Usando os resultados 4, 7 e 8, pode-se reescrever a equação B3, já integrada, como

$$\rho \frac{\Delta y}{\Delta t} (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_P^t) = \Gamma_n \frac{(\phi_N^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t})}{\delta y_n} - \Gamma_s \frac{(\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_S^{t+\Delta t})}{\delta y_s} + (S_C + S_P \phi_P^{t+\Delta t}) \Delta y .$$

Ou, rearrajando,

$$a_P \phi_P^{t+\Delta t} = a_N \phi_N + a_S \phi_S + a_P^t \phi_P^t + S_C \Delta y , \quad (\text{B9})$$

onde,

$$a_N = \frac{\Gamma_n}{\delta y_n} ,$$

$$a_S = \frac{\Gamma_s}{\delta y_s} ,$$

$$a_P^t = \frac{\rho \Delta y}{\Delta t} ,$$

$$a_P = a_N + a_S + a_P^t - S_P \Delta y .$$

Na equação B9 foram omitidos os super-índices $t+\Delta t$ das variáveis ϕ_S e ϕ_N . Esta equação é a equação algébrica associada à equação diferencial B1. Pode-se escrever uma equação semelhante para cada ponto nodal, que, juntas, formam um sistema suficiente para obtenção do campo ϕ para todo domínio. O leitor interessado poderá encontrar um texto completo sobre o método dos volumes finitos em Patankar (1980), que inclui métodos de solução do sistema de equações algébricas gerado.

Apêndice C

Algumas Propriedades das Ligas AlCu e PbSn

AlCu

Massa específica	ρ	$2,6 \times 10^3$	kg/m ³	(Vielmo, 1993)
constante de capilaridade	Γ	$2,41 \times 10^{-7}$	m K	(Wang e Beckerman, 1993)
condutividade térmica no sólido	k_S	77,0	W/(m K)	(Vielmo, 1993)
condutividade térmica no líquido	k_L	153,	W/(m K)	"
difusividade mássica no sólido	D_S	$9,73 \times 10^{-14}$	m ² /s	"
difusividade mássica no líquido	D_L	$5,0 \times 10^{-9}$	m ² /s	"
calor específico no sólido	c_S	766,0	J/(kg K)	"
calor específico no líquido	c_L	1179,0	J/(kg K)	"
concentração eutética	f_E	0,332	-	"
fator de partição entre fases	K_P	0,11826	-	"
calor latente de fusão	Δh_f	$428,0 \times 10^3$	J/kg	"
temperatura de fusão do Al	T_M	933,15	K	"
temperatura eutética	T_E	821,15	K	"

PbSn

Massa específica	ρ	$10,1 \times 10^3$	kg/m ³	(Vielmo, 1993)
constante de capilaridade	Γ		m K	
condutividade térmica no sólido	k_S	19,8	W/(m K)	(Vielmo, 1993)
condutividade térmica no líquido	k_L	16,7	W/(m K)	"
difusividade mássica no sólido	D_S	$3, \times 10^{-13}$	m ² /s	"
difusividade mássica no líquido	D_L	$3, \times 10^{-9}$	m ² /s	"
calor específico no sólido	c_S	173,0	J/(kg K)	"
calor específico no líquido	c_L	161,0	J/(kg K)	"
concentração eutética	f_E	0,619	-	"
fator de partição entre fases	K_P	0,31	-	"
calor latente de fusão	Δh_f	$3,0 \times 10^4$	J/kg	"
temperatura de fusão do Al	T_M	600,65	K	"
temperatura eutética	T_E	456,15	K	"

Apêndice D

Principais Hipóteses e Considerações de Trabalho na Presente Dissertação

As principais simplificações assumidas no desenvolvimento do modelo proposto na presente dissertação são listadas a seguir:

- i. A mudança de área da interface sólido/líquido é considerada o efeito primordial do fenômeno de instabilidade morfológica sobre o transporte de energia e de espécie química. Desta forma pode-se usar este parâmetro (área da interface) para inclusão do efeito do aparecimento de morfologias complexas nos balanços térmico e mássico através da interface.
- ii. As equações das linhas *liquidus* e *solidus* são consideradas retas. Não há perda de generalidade com esta consideração, pois funções mais realísticas para as linhas *solidus* e *liquidus* podem ser facilmente implementadas no presente modelo.
- iii. Os efeitos bidimensionais decorrentes da deformação da interface plana são excluídos. Sob o ponto de vista macroscópico, em se tratando de solidificação unidirecional, há uma orientação preferencial para os fluxos térmico e mássico mesmo com interfaces irregulares.
- iv. O transportes convectivos são desprezados. Na solidificação unidirecional o calor é retirado por baixo de forma que os gradientes térmicos não propiciam a convecção natural na região líquida.

- v. O domínio de solução é unidimensional. Na solidificação unidirecional as paredes laterais do molde são impermeáveis e termicamente isoladas.
- vi. O calor é retirado por baixo do molde por um fluido a uma dada temperatura, com um dado coeficiente global de transferência de calor. Nesta condição de contorno podem ser incluídas resistências térmicas de contato e da parede do molde.
- vii. O calor específico de cada fase se mantém constante. O calor latente de fusão não depende da temperatura.
- viii. A dendrita cresce com o mais estável raio de curvatura do topo, e esta curvatura do topo proporciona o crescimento mais acelerado possível. Estas afirmações são decorrentes das conclusões de Langer e Müller-Krumbhaar, e da teoria de estabilidade linear de Mullins e Sekerka.
- ix. O espaçamento primário é proporcional ao raio de curvatura do topo da microestrutura.
- x. A última região interdendrítica solidificada mantém a concentração da fase líquida ali retida, e solidifica-se à temperatura correspondente a esta concentração.
- xi. As microestruturas de solidificação são substituídas por semi-elipsóides de revolução. Esta é uma simplificação bastante aceitável para o caso de microestruturas celulares, embora seja usada também para as dendríticas
- xii. As microestruturas crescem num arranjo quadrado. Se necessário, pode-se atribuir outros arranjos, bastando que o cálculo da área seja modificado.