UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

DAVI TEVES DE AGUIAR

Modelo matemático multigrãos e multifásico para a previsão da solidificação
equiaxial

São Paulo
2011

DAVI TEVES DE AGUIAR

Modelo matemático multigrãos e multifásico para a previsão da solidificação
equiaxial

Dissertação de Mestrado apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador
Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo
2011

Nome: AGUIAR, Davi Teves de

Título: Modelo matemático multigrãos e multifásico para a previsão da solidificação equiaxial

Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Daniela por todo o amor, apoio, carinho, compreensão e incansável esforço para me ajudar.

Aos meus pais, Benedito e Marli, que nunca me deixaram faltar absolutamente nada e me fizeram quem sou.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Marcelo de Aquino Martorano, por toda sua incansável dedicação, paciência e incentivo.

Resumo

As propriedades das peças produzidas por fundição dependem principalmente da macroestrutura final de grãos. A modelagem matemática da solidificação de ligas metálicas com o objetivo de prever a macroestrutura de grãos sofreu avanços muito importantes nas últimas décadas, porém os modelos matemáticos chamados de determinísticos até hoje não são capazes de modelar o crescimento individual dos grãos durante todos os estágios da solidificação. O objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo matemático multifásico e multigrãos capaz de simular a solidificação equiaxial de ligas binárias. As equações deste modelo foram construídas com base nas equações macroscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas. A característica que distingue o modelo implementado neste trabalho de outros modelos publicados na literatura é a consideração individual de grãos de diferentes tamanhos e a consideração do crescimento dendrítico ou globulítico. As equações macroscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas são resolvidas separadamente para cada classe de tamanhos de grão. Os resultados obtidos pelo presente modelo foram comparados com um modelo que considera os grãos individualmente, mas que só é capaz de simular os instantes iniciais da solidificação, em que a morfologia dos grãos é globulítica. Posteriormente foi realizada uma comparação com um modelo de solidificação equiaxial com muitas características semelhantes às do presente modelo, mas que não considera individualmente grãos de diferentes tamanhos. Foi realizada uma análise paramétrica do presente modelo, que posteriormente foi utilizado para tentar reproduzir resultados obtidos experimentalmente por diversos autores. Os resultados obtidos mostram que o modelo matemático proposto é capaz de simular todo o período de solidificação, incluindo a solidificação dendrítica ou globulítica, monitorando individualmente o crescimento de grãos com tamanhos diferentes. Os resultados obtidos pelo modelo implementado no presente trabalho reproduzem quase que exatamente as curvas de resfriamento e a previsão de tamanho de grão médio obtidas por um modelo que considera os grãos apenas de forma média. O modelo desenvolvido apresentou resultados próximos aos resultados experimentais para a previsão do tamanho de grão médio e para a distribuição de tamanhos de grão final em uma amostra de alumínio comercialmente puro inoculado com Al-5%Ti-1%B.

Palavras Chave: Modelagem Matemática. Solidificação.

Abstract

Properties of components obtained by solidification processes depend strongly on the final grain structure. In the past few decades, there has been a significant breakthrough in the mathematical modeling of metallic alloy solidification to predict the grain macrostructure. Nevertheless, the so-called deterministic models are still not capable of modeling the individual growth of grains throughout the solidification time. The objective of the present work is to propose, implement, and evaluate a multiphase and multigrain mathematical model of equiaxed solidification in binary alloys. The equations of the model are based on the macroscopic conservation equations of mass, energy, and chemical species. The main feature that distinguishes the present model from other models available in the literature is the consideration of the growth of individual grains of different sizes, and of the dendritic or globulitic growth. The macroscopic conservation equations of mass, energy, and chemical species were applied separately to each class of grains of different sizes. The results obtained from the present model were compared with those from a model that also simulates the individual growth of grains, but was developed only for the early stages of solidification, during which there is globulitic growth. Next, the results were compared with those from a similar model, but which does not consider the individual growth of grains, following only a grain of average size. A parametric analysis was carried out with the present model, which was later used to simulate different experiments presented by several authors. The model was capable of simulating several phenomena, including the globulitic and dendritic growth for each class of grain, during the whole solidification time. The results obtained with the present model reproduce very accurately the cooling curves and the prediction of grain size obtained from a model that considers only a grain of average size. The present model results are in close agreement with measurements of average grain size and grain size distribution in a commercially pure Al with different additions of Al-5%Ti-1%B.

Key Words: Mathematical Modeling. Solidification.

LISTA DE SÍMBOLOS

t	Tempo
Δt	Intervalo de tempo utilizado nas simulações
t^*	tempo adimensional
ρ_k	Densidade da fase k
$\vec{v}_k$	Vetor velocidade da fase k
h_k	Entalpia da fase k por unidade de massa
$\vec{q}_k$	Fluxo difusivo de calor na fase k
C_k	Fração em massa de soluto na fase k
$\vec{j}_k$	Fluxo difusivo de soluto na fase k
α	Difusividade térmica
K	Condutividade térmica
c_p	Calor específico por unidade de massa
L	Calor latente de solidificação por unidade de volume
H	Entalpia local por unidade de volume
k_o	Coefficiente de partição do soluto
χ	Parâmetro de difusão de retorno
D_s	Coefficiente de difusão do soluto no sólido
D_l	Coefficiente de difusão do soluto no líquido
t_{sl}	Tempo local de solidificação
R	Raio de envelopes de grão
ε_{si}	Fração de sólido interna ao envelope
Ω	Saturação adimensional de soluto
V	Velocidade de crescimento de envelope
Pe	Número de Péclet
C_d	Concentração do líquido junto à interface do envelope
C_l	Concentração do líquido fora da camada limite
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔG_v	Variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume
ΔG^*	Variação da energia livre de Gibbs crítica para nucleação homogênea

$\Delta G^*(\theta)$	Variação da energia livre de Gibbs crítica para nucleação heterogênea
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson
γ_{sl}	Energia da interface sólido-líquido por unidade de área
R^*	Raio crítico de um núcleo sólido
θ	Ângulo de contato formado entre a partícula gerada e o substrato
β	Substrato onde ocorre a nucleação heterogênea
A	Constante empírica dependente do material
n	Densidade de núcleos instantânea
n_o	Densidade máxima de núcleos
n_s	Densidade de número de substratos para nucleação heterogênea
n_i	Densidade de números de grãos nucleados
T_p	Temperatura peritética
A_2	Parâmetro experimental
$f(\theta)$	Fator de forma previsto pela teoria clássica da nucleação
ΔT_n	Super-resfriamento médio para nucleação
ΔT_σ	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos
d_p	Diâmetro da partícula de inoculante
d_o	Média geométrica dos diâmetros de partículas
σ	Desvio padrão da distribuição de tamanhos de partículas
T_u	Temperatura máxima durante a recalescência
T_L	Temperatura mínima imediatamente antes da recalescência
T	Temperatura instantânea
T_f	Temperatura de fusão do metal puro
T_{liq}	Temperatura <i>liquidus</i> da liga
T_o	Temperatura inicial do metal líquido
T^*	Temperatura adimensional
k	Índice referente a uma fase genérica
s	Índice referente à pseudo fase sólido primário
e	Índice referente à pseudo fase sólido eutético
d	Índice referente à pseudo fase líquido interdendrítico
l	Índice referente à pseudo fase líquido extradendrítico
$\langle \Psi_k \rangle$	Média volumétrica simples

V_0	Volume do elemento de volume representativo
V_k	Volume da fase k no interior do elemento de volume representativo
$\langle \Psi_k \rangle^k$	Média volumétrica intrínseca
ε_k	Fração volumétrica da fase k
$\vec{w}_k$	Vetor velocidade da interface entre a fase k e outra fase j de contato
$\vec{n}_k$	Versor normal à interface kj
A_{kj}	Área total da interface kj no interior do elemento de volume representativo
A_b	Área formada pela porção do contorno do volume elementar representativo que corta a fase k
i	Índice referente a uma classe de tamanho de grão genérica
N	Número total de classes de grãos
ε_{si}	Fração de sólido referente da classe i
ε_{di}	Fração de líquido interdendrítico da classe i
ε_{ei}	Fração de eutético da classe i
ε_{gi}	Fração de envelopes da classe i
ε_l	Fração volumétrica da fase líquido extradendrítico
ε_e	Fração volumétrica total de eutético
ε_s	Fração volumétrica total da fase sólido primário
ε_g	Fração volumétrica total de envelopes
S_{dl_i}	Concentração de área de interface entre os envelopes de grão da classe i e o líquido extradendrítico
S_{ed_i}	Concentração de área de interface entre o eutético e o líquido interdendrítico no interior dos grãos de classe i
S_e	Concentração de área total de envelopes
$\bar{w}_{dl_i}$	Velocidade de crescimento de envelope
$\bar{w}_{ed}$	Velocidade de crescimento do eutético
C_0	Concentração média inicial de soluto
$\langle C_{ei} \rangle^e$	Concentração média de soluto da pseudo fase eutético da classe i
$\langle C_{si} \rangle^s$	Concentração média de soluto da pseudo fase sólido primário da classe i

$\langle C_{di} \rangle^d$	Concentração média de soluto da pseudo fase líquido interdendrítico da classe i
$\langle C_l \rangle^l$	Concentração média de soluto da pseudo fase líquido extradendrítico
$\overline{C}_{dl_i}$	Concentração de soluto na interface entre os líquidos inter e extradendrítico de cada classe
$\overline{C}_{ed_i}$	Concentração de soluto na interface eutético-líquido interdendrítico de cada classe
$\overline{C}_{sd_i}$	Concentração média do lado do sólido ao longo da interface sólido-líquido interdendrítico de cada classe
m_l	Inclinação da linha <i>liquidus</i> do diagrama de fases
S_{sd_i}	Concentração de área de interface entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior dos grãos de classe i
δ_{sd_i}	Espessura de difusão efetiva no sólido adjacente à interface entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior dos grãos de classe i
δ_{dl_i}	Espessura de difusão efetiva no líquido extradendrítico adjacente à interface entre o envelope e o líquido extradendrítico
A_{sl_i}	Área da interface sólido-líquido extradendrítico da classe de grãos i
A_{dl_i}	Área da interface sólido-líquido interdendrítico da classe de grãos i
$\dot{Q}$	Fluxo de calor por unidade de volume para o interior do elemento de volume representativo a partir do meio externo
$\langle h_{k_i} \rangle^k$	Entalpia média por unidade de massa da fase k
c_{P_k}	Calor específico da fase k
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico médio por unidade de volume
ΔH_f	Calor latente de solidificação
$\vec{q}_b$	Fluxo de calor no contorno do elemento de volume representativo
R_i	Raio dos envelopes dos grãos de classe i
ϕ	Fator indicativo do tipo de solidificação da classe i
$S_{EXT_dl_i}$	Concentração de área estendida dos envelopes da classe i

S_{II_i}	Espaçamento entre braços secundários de dendrita para grãos da classe i
S_{el_i}	Concentração de área de interface entre eutético da classe i e líquido extradendrítico
$S_{II_inicial}$	Espaçamento inicial entre braços secundários de dendrita
t_{n_i}	Início da nucleação da classe de grãos i
A	Constante empírica dependente do material
Iv^{-1}	Inverso da função de Ivantsov
Ω_i	Super-resfriamento adimensional para a classe de grãos i
σ^*	Constante de estabilidade
ΔT_E	Super-resfriamento para o crescimento do eutético
T_E	Temperatura da reação eutética
Pe_i	Número de Péclet para a classe de grãos i
R_f	Meia distância de separação média entre os envelopes equiaxiais
ΔT	Super-resfriamento instantâneo
ΔT_c	Intervalo de super-resfriamento em que cada classe de grãos nucleia
$\Delta T_{máx}$	Super resfriamento máximo alcançado no intervalo de tempo em que ocorre a nucleação
ΔS_f	Variação de entropia durante a fusão por unidade de volume
$T_L(\langle C_l \rangle^l)$	Temperatura <i>liquidus</i> do líquido extradendrítico
R_{liq}	Taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação
$t_{recalescência}$	Instante de tempo no qual inicia-se a recalescência
TG	Tamanho de grão final médio
$\bar{R}$	Raio de grão médio
$\bar{D}$	Diâmetro de grão médio
$\bar{l}$	Comprimento do intercepto linear médio
R_{liq}	Taxa de resfriamento no líquido antes do início da solidificação
$d_{(i)}$	Diâmetro dos grãos de classe i
GRF	Fator de restrição ao crescimento
k_o	Coefficiente de partição de soluto

R_{total}	Taxa de resfriamento total
ΔT_{sol}	Intervalo de solidificação
Δt_{sol}	Intervalo de tempo em que a solidificação ocorre

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Conceito de envelope e de REV (RAPPAZ, 1989)	23
Figura 2 – a) Representação esquemática de um grão equiaxial dendrítico de acordo com o modelo implementado por Rappaz e Thévoz (1986, 1987). b) Perfil de concentração associado; c) Perfil de concentrações simplificado.	28
Figura 3 – Variação das componentes da energia livre de Gibbs de solidificação em função do raio do núcleo.	31
Figura 4 – (a) Desenho esquemático de dois núcleos críticos de mesmo raio de curvatura crítico (R^*). Note que o volume de material (número de átomos) que compõe a partícula esférica (o núcleo) formada por nucleação homogênea é maior que aquele que compõe a partícula gerada no substrato (β); (b) Razão entre ΔG^* para nucleação heterogênea e ΔG^* para nucleação homogênea versus $\cos \theta$. (SHEWMON, 1969).....	32
Figura 5 - Modelo de nucleação gaussiana. (a) curva de resfriamento, (b)distribuição, (c) densidade de grãos (THEVOZ;DESBIOLLES;RAPPAZ,1989).	34
Figura 6 – Curva de resfriamento representativa: A) Recalescência causada pela nucleação e crescimento dos grãos equiaxiais. B) Início da solidificação eutética. C) Fim da solidificação (APELIAN et. al., 1984).....	36
Figura 7 – Correlação entre o tamanho de grão médio da amostra e a diferença entre a temperatura máxima e a mínima obtidas durante a recalescência (T_L-T_u) (APELIAN et. al., 1984).....	37
Figura 8 - Conceito de envelope de grão aplicado às dendritas equiaxiais.	39
Figura 9 - Desenho esquemático do domínio (volume elementar representativo V_o) adotado no presente modelo, indicando as classes de envelopes de grão e as pseudo-fases presentes: sólido (s_1), eutético (e_1) e líquido interdendrítico (d_1) da classe de grãos 1, imersa no líquido extradendrítico (l). Os envelopes pertencentes às classes 2, 3 e N também estão indicados. ...	43
Figura 10 – Curvas de resfriamento calculadas pelo modelo implementado comparadas com os resultados de Wang e Beckermann (1993) para diversas densidades de número de grãos equiaxiais n_o	68
Figura 11 – Curvas de resfriamento calculadas pelo modelo implementado comparadas com os resultados de Quested e Greer (2004) . A curva é dada pelo super-resfriamento ΔT em função do tempo.	70

Figura 12 – Comparação entre a velocidade de crescimento da primeira classe de grãos a nuclear	71
Figura 13 – Evolução da densidade de núcleos calculadas pelo modelo implementado comparado com os resultados de Quested e Greer (2004).	71
Figura 14 – Comparação entre as curvas de resfriamento obtidas pelo presente modelo e as obtidas utilizando o modelo médio.....	74
Figura 15 – Detalhe da curva de resfriamento na região da recalescência.....	74
Figura 16 – Evolução da fração de sólido total prevista pelo presente modelo e pelo modelo médio.	75
Figura 17 – Evolução da fração de eutético prevista pelo presente modelo e pelo modelo médio.	76
Figura 18 – Evolução da densidade de núcleos calculadas pelo presente modelo comparadas com os resultados obtidos pelo modelo médio.....	76
Figura 19 – Evolução do raio médio dos grãos calculada pelo presente modelo comparada com os resultados obtidos pelo modelo médio.....	77
Figura 20 – Evolução da área total de envelope (S_e) calculada pelo presente modelo comparada com os resultados obtidos pelo modelo médio.	78
Figura 21 – Concentração do líquido extradendrítico em função do tempo calculada pelo presente modelo comparada com os resultados obtidos pelo modelo médio.....	80
Figura 22 – Evolução da distribuição de tamanhos de grão com o tempo para os instantes iniciais da solidificação.	81
Figura 23 – Evolução da distribuição de tamanhos de grão com o tempo para os instantes finais da solidificação.	81
Figura 24 – Curvas de resfriamento calculadas para diferentes valores de taxa de resfriamento (R_{liq}).....	84
Figura 25 – Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes valores de taxa de resfriamento.....	84
Figura 26 –Evolução do tamanho de grão de três classes distintas: a) $R_{liq}=0,5K/s$; b) $R_{liq}=8,0K/s$	86
Figura 27 –Evolução da fração de líquido extradendrítico; $R_{liq}=0,5K/s$	87
Figura 28 –Detalhe das curvas de evolução do tamanho de grão; $R_{liq}=0,5K/s$	88
Figura 29 –Concentração dos líquidos interdendrítico e extradendrítico para $R_{liq}=0,5K/s$	88

Figura 30 – Curvas da densidade de núcleos calculada para diferentes composições (C_0) da liga.	90
Figura 31 – Velocidade de crescimento da primeira classe de grãos a nuclear para diferentes composições da liga. Al-Si.	90
Figura 32 – Curvas de resfriamento em função da densidade máxima de núcleos	91
Figura 33 – Evolução da fração de sólido em função da densidade máxima de núcleos.....	92
Figura 34 – Efeito da adição de inoculantes para diferentes condições de solidificação.....	94
Figura 35 – Efeito de refino de grão causado pelo aumento da taxa de resfriamento para diferentes níveis de adição de inoculantes.....	94
Figura 36 – Relação entre o tamanho de grão da amostra e a diferença entre a temperatura máxima e a mínima durante a recalcência.	95
Figura 37 – Efeito do teor de soluto da liga no tamanho de grão para diferentes taxas de resfriamento	96
Figura 38 – Efeito da taxa de resfriamento no tamanho de grão para diferentes tipos de inoculante.	97
Figura 39 – Efeito do teor silício no tamanho de grão	100
Figura 40 – Tamanho de grão em função da taxa de resfriamento total	103
Figura 41 – Fração de eutético em função da taxa de resfriamento total	104
Figura 42 – Detalhe da curva de fração de eutético em função da taxa de resfriamento total obtida pelo presente modelo.	105
Figura 43 – Distribuição de tamanhos de partículas de TiB_2 para o novo inoculante e o inoculante convencional (HAN et. al., 2006)	106
Figura 44 – Distribuição de tamanhos de partículas de TiB_2 obtida por Han et. al. (2006), modelada como uma distribuição log-normal.	107
Figura 45 – Tamanho de grão em função da adição de inoculante adicionada.	109
Figura 46 – Distribuição de tamanhos de grãos em função da adição do novo inoculante. a) 0,1% de adição; b) 0,5% de adição; c) 1,5% de adição; d) 2,5% de adição;.....	110
Figura 47 – Distribuição de tamanhos de grãos em função da adição do novo inoculante (HAN et. al., 2006). a) 0,1% de adição; b) 0,5% de adição; c) 1,5% de adição; d) 2,5% de adição;.....	110
Figura 48 – Super-resfriamento máximo em função da taxa de resfriamento e do teor de soluto. a) Emadi e Whiting (2002); b) Presente modelo.	113

Figura 49 – Densidade de grãos em função da taxa de resfriamento e do teor de soluto. a) Emadi e Whiting (2000); b) Presente modelo.	114
Figura 50 – Fração de sólido em função do tempo para liga Al-7%Si. a) Emadi e Whiting (2002); b) Presente modelo.	115
Figura 51 – Tamanho de grão em função da diferença máxima de temperaturas obtida na recalcência.....	118
Figura 52 – Correlação entre o tamanho de grão médio da amostra e a diferença entre a temperatura máxima e a mínima obtidas durante a recalcência (TL-Tu) (APELIAN et.al., 1984).....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das equações principais do presente modelo matemático.	55
Tabela 2 – Constante A para cálculo do coalescimento de braços secundários em ligas Al-Si. (BAMBERGER et. al., 1987).	58
Tabela 3 - Resumo das equações principais apresentadas no modelo de Lameiras e Martorano (2007).	65
Tabela 4 – Dados Dados utilizados na comparação com o modelo de Wang e Beckermann (1993)	67
Tabela 5 – Dados utilizados na comparação com o modelo de Quested e Greer (2004)	69
Tabela 6 – Resultados obtidos na comparação com o modelo de Quested e Greer (2004)	72
Tabela 7 – Dados utilizados na comparação com o modelo de Lameiras Jr.	73
Tabela 8 – Dados de referência para a análise paramétrica.	83
Tabela 9 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Johnsson (1995).	99
Tabela 10 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Eskin et. al. (2005)	102
Tabela 12 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Han et. al. (2006)	108
Tabela 12 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Emadi e Whiting (2002)	112
Tabela 13 – Coeficiente de partição de soluto (k_0) e inclinação da linha <i>liquidus</i> (m_l) do diagrama de fases Al-Si (GANDIN, 2000)	112
Tabela 14 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Apelian, Sigworth e Whaler (1984)	117

SUMÁRIO

1	Introdução	20
2	Objetivos.....	21
3	Revisão Bibliográfica.....	22
3.1	Introdução	22
3.2	Modelagem Matemática da Solidificação de Ligas Metálicas Binárias.....	22
3.2.1	Modelos Macroscópicos	24
3.2.2	Modelos Analíticos para Previsão da Fração de Sólido	25
3.2.3	Modelos Microscópicos.....	27
3.3	Modelagem Matemática da Nucleação.....	30
3.3.1	Teoria clássica da nucleação (SHEWMON, 1969; KURZ; FISHER, 1989)	30
3.3.2	Modelos para nucleação equiaxial.....	33
3.4	Efeito das variáveis de processo no tamanho de grão, microsegregação e curvas de resfriamento	35
4	Metodologia.....	38
4.1	Conceito de Envelope de Grão	39
4.2	Hipóteses Simplificadoras Principais do Modelo Matemático	40
4.3	Desenvolvimento das Equações Macroscópicas de Conservação	43
4.4	Desenvolvimento das Equações Principais do Modelo.....	47
4.4.1	Equações da Conservação de Massa	47
4.4.2	Equações da Conservação das Espécies Químicas.....	49
4.4.3	Equação da Conservação da Energia.....	51
4.5	Resumo das Equações Principais do Modelo	54
4.6	Equações e Modelos Suplementares.....	56
4.6.1	Concentrações de Área Interfacial.....	56
4.6.2	Velocidades de Crescimento	58
4.6.3	Espessuras Efetivas de Difusão	59
4.6.4	Modelo para Nucleação de Grãos.....	61
4.7	Resolução das Equações do Modelo Proposto	63
4.8	Descrição do Modelo Multifásico Médio.....	64
5	Resultados e discussão.....	66
5.1	Simulação da Solidificação Equiaxial Dendrítica	66

5.2	Simulação da Solidificação Equiaxial Globulítica	68
5.3	Comparação com Modelo Multifásico Médio	72
5.4	Análise paramétrica do modelo proposto	82
5.4.1	Análise do efeito da taxa de resfriamento	83
5.4.2	Análise do efeito da composição da liga	89
5.4.3	Análise do efeito da quantidade de inoculante	91
5.5	Efeito simultâneo das variáveis	93
5.5.1	Efeito da quantidade de inoculantes sob diferentes taxas de resfriamento.....	93
5.5.2	Efeito da composição da liga sob diferentes taxas de resfriamento	95
5.5.3	Efeito da taxa de resfriamento para diferentes tipos de inoculante	96
5.6	Comparação com resultados experimentais	97
5.6.1	Análise do teor de soluto no tamanho de grão de ligas inoculadas	98
5.6.2	Análise da taxa de resfriamento na microsegregação.	101
5.6.3	Análise da quantidade de inoculante no tamanho de grão final (HAN).....	106
5.6.4	Análise da taxa de resfriamento e composição da liga por análise térmica	111
5.6.5	Análise da previsão do tamanho de grão por meio da análise térmica.....	116
6	Conclusões	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

1 Introdução

Entre os processos de fabricação de materiais, a fundição de peças em ligas metálicas representa um dos mais importantes. As propriedades das peças produzidas por fundição dependem da solidificação do metal líquido no interior da cavidade do molde e, particularmente, da macroestrutura final de grãos. A modelagem matemática da solidificação de ligas metálicas com o objetivo de prever a macroestrutura de grãos tem sofrido avanços muito importantes nas últimas décadas. Nos modelos numéricos precursores, não se reconhecia a existência de grãos e a presença de uma microestrutura dendrítica em crescimento durante o processo de solidificação. Atualmente, os modelos desenvolvidos consideram aspectos macroscópicos, como a condução de calor e o escoamento do metal líquido, e aspectos microscópicos, como aqueles relacionados à nucleação e o crescimento dos grãos.

As principais variáveis que afetam a estrutura final de grãos de uma peça fundida são: taxa de resfriamento, composição da liga e presença de inoculantes. O estudo da influência de cada uma dessas variáveis no crescimento das dendritas é uma tarefa complexa, pois os efeitos são interdependentes e para avaliar seus efeitos simultaneamente é necessária a utilização de modelos matemáticos. A maior parte dos modelos matemáticos desenvolvidos até hoje não são capazes de modelar o crescimento individual dos grãos, mas usam valores médios de tamanho de grão em seus cálculos (WANG; BECKERMAN, 1994; AGUIAR, 2007; LAMEIRAS, 2006). Outros modelos são capazes de modelar o crescimento individual dos grãos, mas apenas nos instantes iniciais da solidificação, onde a estrutura de grãos ainda é globulítica (GREER et. al., 2000; QUESTED; GREER, 2004).

Portanto, um modelo determinístico que seja capaz de simular tanto os instantes iniciais da solidificação (solidificação globulítica), quanto o crescimento dendrítico e ainda considerar individualmente grãos de diferentes tamanhos ainda não foi apresentado na literatura e representa uma lacuna no desenvolvimento tecnológico para projeto de peças fundidas.

2 Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é a proposta, implementação e avaliação de um modelo matemático determinístico multifásico e multigrãos para a solidificação equiaxial capaz de prever a macroestrutura final de grãos bruta de solidificação de ligas metálicas binárias.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Introdução

A modelagem matemática é uma ferramenta que vem sendo muito utilizada na otimização e controle de processos em diversas áreas. A modelagem matemática do fenômeno da solidificação tem apresentado avanços, principalmente desde o final da década de 1980. Inicialmente os esforços eram concentrados na tentativa de modelar os fenômenos macroscópicos envolvidos na solidificação e descritos pelas equações gerais de conservação. Um exemplo destes fenômenos é a evolução do campo de temperaturas causada pela extração de calor através de um molde de fundição. No entanto, praticamente nada era feito com o intuito de modelar os fenômenos microestruturais que ocorrem durante a solidificação, como a nucleação e o crescimento de grãos, a microsegregação, o crescimento dendrítico, a nucleação e crescimento eutético, entre outros, que são importantes para as propriedades do produto final.

Portanto, para a obtenção de um modelo que represente o fenômeno da solidificação com maior fidelidade, é necessário um acoplamento entre os processos que ocorrem em escala macroscópica e microscópica, o que tem gerado diversos trabalhos nesta área (RAPPAZ; THÉVOZ, 1986; NI; BECKERMANN, 1991; MARTORANO et. al., 2003).

3.2 Modelagem Matemática da Solidificação de Ligas Metálicas Binárias

A modelagem matemática da solidificação de ligas metálicas envolve a solução das equações gerais de conservação da massa, energia e espécies químicas apresentadas abaixo para uma dada fase k:

Conservação da massa:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_k + \nabla \cdot (\rho_k \vec{v}_k) = 0 \quad (1)$$

Conservação da energia:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k h_k) + \nabla \cdot (\rho_k h_k \vec{v}_k) = -\nabla \cdot (\vec{q}_k) \quad (2)$$

Conservação das espécies químicas:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k C_k) + \nabla \cdot (\rho_k C_k \vec{v}_k) = -\nabla \cdot (\vec{j}_k) \quad (3)$$

onde ρ_k é a densidade da fase k , $\vec{v}_k$ é o vetor velocidade da fase k , h_k é a entalpia da fase k por unidade de massa, $\vec{q}_k$ é o fluxo difusivo de calor (condução de calor), C_k é a fração em massa de soluto na fase k , e $\vec{j}_k$ é o fluxo difusivo de soluto.

Para alcançar a solução destas equações, é necessário conhecer em detalhes a morfologia das interfaces entre as diferentes fases presentes, o que é uma tarefa muito difícil no caso da solidificação dendrítica, devido à complexidade da geometria das dendritas. Esta abordagem foi utilizada nos primeiros modelos matemáticos, que buscavam solucionar as equações de conservação em cada uma das fases e eram os chamados modelos de dois domínios (líquido e sólido). Devido à dificuldade inerente desse tipo de modelo, foram desenvolvidos os modelos de domínio único, nos quais as equações de conservação são integradas no interior de cada fase presente dentro de um elemento de volume representativo (REV – "Representative elementary volume"). Posteriormente, foi introduzido o conceito de envelope de grão, utilizado nos modelos de domínio único, segundo o qual, associa-se a cada grão no interior da zona pastosa um envoltório que o delinea. Se estes forem dendríticos, ele apenas toca a ponta dos braços primários e secundários.

Figura 1 - Conceito de envelope e de REV (RAPPAZ, 1989)

Estes modelos geralmente são divididos em dois sub-modelos, sendo um em escala macroscópica e outro em escala microscópica. Para que estes modelos funcionem adequadamente é necessário que seja estabelecido um acoplamento adequado para avaliar a evolução da fração de sólido. A seguir os modelos macro e microscópicos serão revisados.

3.2.1 Modelos Macroscópicos

A solidificação de ligas metálicas em escala macroscópica é controlada principalmente pela condução de calor e, em parte, pela convecção no líquido. A convecção, devido à complexidade de sua modelagem, geralmente não é levada em conta na maioria dos trabalhos publicados ou então é abordada de forma simplificada como, por exemplo, através de um acréscimo na condutividade térmica do líquido. O campo de temperaturas dentro do material ou do molde por onde se extrai o calor pode ser obtido no caso unidimensional resolvendo a equação de conservação de energia para cada um dos meios. Esta equação está apresentada abaixo:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (\alpha \bar{\nabla} T) + \frac{L}{\rho c_p} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} \quad (4)$$

onde α é a difusividade térmica, ρ é a densidade, c_p é o calor específico, L é o calor latente por unidade de volume do material e ε_s é a fração de sólido local (para modelos de domínio único). Para resolver a Eq. (4) é necessário conhecer uma relação entre o campo de temperaturas $T(x,t)$ e a fração de sólido ε_s .

Os métodos de resolução para este problema foram revisados por Rappaz (1989). Dois métodos muito utilizados são: o método do calor específico efetivo ou equivalente e o método da entalpia. Supondo que a fração de sólido ε_s dependa somente da temperatura, a Eq.(4) pode ser transformada na seguinte equação utilizando-se a regra da cadeia:

$$\left[\rho c_p - L \frac{d\varepsilon_s}{dT} \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (K \bar{\nabla} T) \quad (5)$$

onde K é a condutividade térmica do material. A partir da Eq.(5) pode ser definido um calor específico efetivo dado por:

$$c_p^* = c_p - \frac{L}{\rho} \frac{d\varepsilon_s}{dT} \quad (6)$$

Este é o método do calor específico efetivo, que resulta em uma equação idêntica àquela utilizada para modelar a condução sem mudança de fases, porém, contendo um calor específico que depende da ocorrência ou não da solidificação.

A partir da Eq.(5) também é possível se obter a expressão utilizada pelo método da entalpia, utilizando a relação:

$$H = \int_0^T \rho c_p dT + L(1 - \varepsilon_s) \quad (7)$$

onde H é a entalpia local por unidade de volume. Derivando a Eq. (7) com relação ao tempo e combinando com a Eq. (5) obtêm-se:

$$\frac{\partial H(x,t)}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (K \bar{\nabla} T) \quad (8)$$

Para a aplicação de modelos puramente macroscópicos na simulação da solidificação, podem ser utilizados dados de medidas experimentais (Differential Thermal Analysis – DTA) ou então modelos analíticos de transporte de soluto no interior do sólido para obtenção de uma relação entre a temperatura e a fração de sólido local (RAPPAZ, 1989).

Uma vantagem destes métodos é a possibilidade de se obter o campo de temperaturas no material sem a necessidade de um conhecimento mais aprofundado sobre a cinética de formação da fase sólida. Os principais modelos analíticos de transporte de soluto na fase sólida utilizados na modelagem da solidificação estão apresentados no item a seguir.

3.2.2 Modelos Analíticos para Previsão da Fração de Sólido

Em condições de equilíbrio, uma mistura contendo uma fase líquida e uma fase sólida pode revelar uma gama de composições distintas em função da temperatura. A prova disso é o diagrama de fases de uma liga binária, que estabelece uma correlação entre a composição da fase líquida (C_l), a composição da fase sólida (C_s) e a temperatura do sistema. A partir dessas definições obtém-se o coeficiente de partição de soluto (k_o) para uma dada temperatura:

$$k_o = \frac{C_s}{C_l} \quad (9)$$

Valores de k inferiores à unidade indicam que a solubilidade no sólido é menor que a solubilidade no líquido. Nesse caso, o resfriamento do banho de concentração inicial C_0 e temperatura inicial T_0 até sua temperatura *liquidus* resultaria na formação de uma fase sólida de concentração inferior à concentração inicial C_0 , ou seja, $k_o C_0$. Para isso o soluto deve ser rejeitado para o líquido.

Alguns modelos simplificados foram desenvolvidos com o objetivo de prever a fração de sólido em função da temperatura. Assumindo que a solidificação ocorra suficientemente lenta para que exista a homogeneização da concentração de soluto em ambas as fases, é possível obter uma relação entre a fração solidificada e a temperatura por meio da regra das alavancas, resultando na equação que segue (KURZ; FISHER, 1989):

$$\varepsilon_s = \frac{(T_{liq} - T)}{(T_f - T)} \frac{1}{(1 - k)} \quad (10)$$

onde T_{liq} é a temperatura *liquidus*, T_f é a temperatura de fusão do metal puro e k_o é o coeficiente de partição do soluto.

Nos casos em que não se pode considerar que o avanço da interface sólido-líquido ocorre de maneira suficientemente lenta para que a solidificação se desenvolva em condições de equilíbrio, deve-se adotar um modelo alternativo. Por exemplo, assumindo que o soluto se distribui de forma homogênea no líquido e considerando a difusão de soluto no sólido como desprezível. Neste caso tem-se

$$C_s = k_o C_o (1 - \varepsilon_s)^{(k_o - 1)} \quad (11)$$

onde C_o é a concentração média inicial de soluto. Essa equação é conhecida na literatura como equação de Scheil e pode ser empregada para prever a fração de sólido em função da temperatura do sistema, como indicado abaixo:

$$\varepsilon_s = 1 - \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_{liq}} \right)^{\left(\frac{1}{k_o - 1} \right)} \quad (12)$$

Em situações onde não se pode assegurar a hipótese de que a difusão no sólido é desprezível, deve-se optar por outro tipo de solução, como a solução de Brody e Flemings (KURZ; FISHER, 1989). Para tanto, foi definida uma constante χ , chamada de parâmetro de difusão de retorno (KURZ; FISHER, 1989).

$$\chi = \frac{D_s t_{sl}}{L^2} \quad (13)$$

onde D_s é o coeficiente de difusão do soluto no sólido, t_{sl} é o tempo local de solidificação e L é um comprimento característico da estrutura. Dessa maneira, a relação entre fração de sólido e a temperatura para esse caso torna-se

$$\varepsilon_s = \left(\frac{1}{1 - 2\chi k_o} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{T_f - T}{T_f - T_{liq}} \right)^{\left(\frac{1 - 2\chi k_o}{k_o - 1} \right)} \right] \quad (14)$$

Uma observação a ser acrescentada é a de que todos os modelos para difusão de soluto apresentados até agora assumem a condição de mistura completa na fase líquida e não levam em consideração o super-resfriamento da ponta das dendritas, além de não reconhecerem a existência da nucleação e crescimento de grãos em um líquido super-resfriado. Isso provoca distorções entre os resultados previstos e os resultados obtidos experimentalmente. Para levar em conta estes fatores, faz-se necessário a aplicação de modelos microscópicos, que serão revisados no próximo item.

3.2.3 Modelos Microscópicos

Um dos primeiros trabalhos realizado com o intuito de unir os aspectos microestruturais da solidificação com a equação de conservação da energia foi realizado por Oldfield (1966), que trabalhou com ferro-fundido cinzento e nodular. Neste trabalho foram introduzidos alguns conceitos do crescimento equiaxial de ligas eutéticas, onde se assumiu que cada célula eutética era uma esfera perfeita, sendo possível calcular a fração de sólido em cada instante pela seguinte equação:

$$\varepsilon_s = n \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (15)$$

onde n é a densidade de número de células eutéticas e R é o raio médio das células, ambos no instante de tempo t durante a solidificação. Conseqüentemente, a taxa de variação de fração de sólido com o tempo é dada por:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = n 4 \pi R^2 \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\partial n}{\partial t} \quad (16)$$

Neste caso, a contribuição dos grãos que acabaram de nuclear, dada pelo segundo termo do lado direito da Eq.(16) foi desprezada devido ao valor desprezível do raio dos núcleos ativados (THEVOZ; DESBIOLLES; RAPPAZ, 1989).

A Eq. (16) representa melhor o início do processo de solidificação, onde os grãos são pequenos e espaçados o suficiente para garantir que não haja sobreposição entre eles. Por outro lado, nos instantes finais da solidificação, a Eq. (16) contabilizaria uma variação da fração de sólido muito maior do que a real, já que os grãos estariam se tocando e não cresceriam sem impedimento (“impingement”). Para corrigir este efeito foi introduzida a correção de Avrami para os chamados volumes estendidos. Assim a Eq.(16) foi reapresentada como (RAPPAZ et. al., 1986)

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = n 4 \pi R^2 \frac{\partial R}{\partial t} (1 - \varepsilon_s) \quad (17)$$

Nesta equação, assumiu-se tacitamente que o envelope era uma esfera totalmente sólida, ou seja, que a fração de sólido internamente ao envelope, ε_{si} , era unitária. No caso da solidificação equiaxial dendrítica, os grãos não poderiam mais ser assumidos esferas completamente sólidas. Neste caso, as esferas apresentavam algum líquido interno e, portanto, a fração de sólido deveria ser calculada a partir da fração interna de sólido (ε_{si}) e da fração de grãos (ε_g) como (DUSTIN; KURZ, 1986)

$$\varepsilon_s = \varepsilon_g \cdot \varepsilon_{si} \quad (18)$$

Agora a fração de sólido é calculada por (RAPPAZ et al., 1986)

$$\varepsilon_s = n(t) \frac{4}{3} \pi R^3(t) \varepsilon_{si} \quad (19)$$

onde a fração de sólido interna ao envelope (ε_{si}) poderia assumir valores entre 0 e 1.

Dustin e Kurz (1986) propuseram um primeiro modelo para o cálculo de ε_{si} através de uma correção, que os autores denominaram de arbitrária, ao modelo de Scheil, onde a fração de sólido internamente aos envelopes foi fixada em 0,3.

Rappaz e Thévoz (1986) implementaram um modelo baseado no conceito de envelope dendrítico, que representa um envoltório ao redor de cada grão equiaxial. Segundo este modelo, o líquido interior ao envelope tem composição homogênea e está em equilíbrio local com o sólido na interface sólido-líquido. Eles aplicaram o método das diferenças finitas para resolver a equação de conservação de soluto e determinar o campo de concentrações no exterior dos envelopes dendríticos. Posteriormente, Rappaz e Thévoz (1987) utilizaram um balanço de soluto em uma camada de difusão efetiva definida ao redor do envelope, sendo que os resultados obtidos foram muito semelhantes aos obtidos resolvendo a equação de conservação de soluto (RAPPAZ; THÉVOZ, 1986). A Figura 2 apresenta uma figura esquemática na qual os dois modelos implementados Rappaz e Thévoz (1986, 1987) foram baseados.

Figura 2 – a) Representação esquemática de um grão equiaxial dendrítico de acordo com o modelo implementado por Rappaz e Thévoz (1986, 1987). b) Perfil de concentração associado; c) Perfil de concentrações simplificado.

A partir de um balanço de soluto que envolveu o fluxo para fora do envelope dendrítico em direção ao líquido externo, Rappaz e Thévoz (1987) propuseram um modelo para o cálculo da fração de sólido interna ao envelope, resultando em

$$\varepsilon_{si} = \Omega \cdot f(Pe) \quad (20)$$

onde Ω é saturação adimensional de soluto; $f(Pe)$ é uma função do número de Péclet ($Pe = RV/2D_l$), sendo que V é a velocidade de crescimento do envelope, ou seja, $\partial R/\partial t$, e D_l é o coeficiente de difusão de soluto no líquido. Eles demonstraram que

$$f(Pe) = \left(1 + \frac{3}{2Pe} + \frac{1}{Pe^2} + \frac{1}{4Pe^3} \right) \quad (21)$$

A saturação adimensional de soluto (Ω) é definida como

$$\Omega = \frac{C_d - C_l}{C_d(1 - k_o)} \quad (22)$$

onde C_d é a concentração do líquido junto à interface do envelope; C_l é a concentração do líquido fora da camada limite e k é o coeficiente de partição de soluto. Wang e Beckermann (1993) desenvolveram um modelo multifásico no qual um volume de controle contendo dendritas colunares e equiaxiais foi considerado. Neste volume de controle, existiam três fases ou "pseudo-fases" distintas: sólido, líquido inter-dendrítico (interno ao envelope) e líquido extra-dendrítico (externo ao envelope). Foi assumido que o líquido inter-dendrítico está em equilíbrio com a fase sólida na interface sólido-líquido, portanto possui a composição dada pelo diagrama de fases para uma temperatura determinada. Neste modelo, eles consideraram a rejeição de soluto para o líquido extradendrítico, que vai sendo enriquecido durante a solidificação, considerando assim a interação entre os campos de concentração de soluto ao redor dos grãos equiaxiais.

No modelo de Wang e Beckermann (1993), assumiu-se a nucleação instantânea de grãos, ou seja, que os grãos nuclearam em uma única temperatura, representando um único super-resfriamento. Lameiras e Martorano (2007) desenvolveram um modelo de solidificação equiaxial dendrítica baseado no modelo desenvolvido anteriormente por Wang e Beckermann (1993) onde foi considerada a nucleação contínua dos grãos equiaxiais. Neste caso, os grãos poderiam nuclear em qualquer temperatura abaixo da temperatura *liquidus*. Com isso foi necessário o desenvolvimento de equações específicas para o cálculo da área da interface entre os envelopes dendríticos e o líquido extradendrítico. Também foi adicionada a correção de Avrami para levar em consideração a sobreposição e o encontro ("impingement") entre os grãos, o que não foi considerado por Wang e Beckermann (1993).

Como este modelo considerou a nucleação contínua dos grãos equiaxiais, Lameiras e Martorano (2007) analisaram o efeito das variáveis de processo (taxa de resfriamento, quantidade de inoculantes, composição da liga) no tamanho de grão final, assim como comparou os seus resultados com resultados experimentais obtidos por outros autores.

Gandin et. al. (2008) desenvolveram um modelo de solidificação equiaxial baseado no modelo de Wang e Beckermann (1993). Neste modelo foi considerada a solidificação primária dendrítica, a solidificação eutética e a difusão de soluto no sólido. Foi utilizado um aparato de levitação magnética no qual pequenas esferas de ligas Al-Cu solidificaram. As curvas de resfriamento foram obtidas e, a partir delas, calcularam-se as taxas de resfriamento que foram utilizadas no modelo. O modelo desenvolvido foi utilizado para estudar o efeito dos coeficientes de difusão de soluto, tanto no sólido como no líquido, e dos super-resfriamentos para nucleação do sólido primário e do eutético. Verificou-se que o super-resfriamento para nucleação do eutético desempenha um papel para a formação da estrutura final de solidificação mais importante do que o super-resfriamento para nucleação do sólido primário.

3.3 Modelagem Matemática da Nucleação

3.3.1 Teoria clássica da nucleação (SHEWMON, 1969; KURZ; FISHER, 1989)

A solidificação de ligas metálicas não se inicia imediatamente no instante em que a temperatura *liquidus* da liga é atingida. Isso ocorre devido à energia interfacial associada aos núcleos de dimensões reduzidas e esta energia depende do raio de curvatura destes núcleos. A diminuição da temperatura *liquidus* causada pela curvatura dos núcleos é dada por:

$$\Delta T_r = \Gamma K \quad (23)$$

A variação da energia livre de Gibbs, ΔG , para a formação de um núcleo sólido de raio R a partir do líquido é dada por:

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \Delta G_v + 4 \pi R^2 \gamma_{sl} \quad (24)$$

onde $\Delta G_v = (G_s - G_L)$ é a chamada parcela volumétrica da energia livre de Gibbs e γ_{sl} é a energia da interface sólido-líquido por unidade de área. Para temperaturas inferiores à temperatura *liquidus*, o termo ΔG_v é negativo e proporcional ao super-resfriamento local, sendo que, considerando que os calores específicos da fase sólida e do líquido são iguais, ΔG_v é dado por (KURZ; FISHER, 1989):

$$\Delta G_v = \Delta S_f \cdot \Delta T \quad (25)$$

onde ΔS_f é a variação de entropia de fusão e $\Delta T = (T_{liquidus} - T)$ é o valor do super-resfriamento local. O termo interfacial é sempre positivo e proporcional ao quadrado do raio do núcleo. Como o termo volumétrico é proporcional ao cubo do raio, existe um valor máximo para o valor de ΔG em função do raio do núcleo. Este valor é o raio crítico (R^*) para nucleação e pode ser calculado diferenciando a Eq.(24) com relação ao raio:

$$R^* = \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta S_f \Delta T} \quad (26)$$

A Figura 3 ilustra a maneira como variam as componentes da energia livre de Gibbs para solidificação e o valor do raio crítico.

Figura 3 – Variação das componentes da energia livre de Gibbs de solidificação em função do raio do núcleo.

Aplicando o valor de R^* na Eq.(24) obtém-se o valor de ΔG^* , que é a barreira energética para a nucleação. Este valor está associado à probabilidade de que o evento de nucleação ocorra com sucesso, ou seja, quanto maior for o valor de r^* e conseqüentemente o valor de ΔG^* , menor a probabilidade deste evento ocorrer, pois implicaria no arranjo espontâneo de um maior número de átomos, que inicialmente estão no estado líquido, em um cristalito.

Na prática, a nucleação homogênea, ou seja, aquela em que os núcleos se formam espontaneamente no seio do líquido, não ocorre, pois os núcleos se formam preferencialmente

em heterogeneidades tais como a parede do molde, filme de óxidos, inclusões flutuantes entre outros. A barreira para nucleação, como visto anteriormente, deve-se à energia de superfície por unidade de volume de sólido para criação de um cristalito. Quando o sólido cristaliza em algum tipo de substrato, a energia de superfície por unidade de volume de metal solidificado é resultado da soma de diversos termos. Caso o substrato apresente uma relativamente baixa energia interfacial com o sólido que nucleia, tem-se a situação ilustrada na Figura 4. Nesta figura, $\Delta G^*(\theta) = f(\theta)\Delta G^*$ é a barreira energética para a nucleação heterogênea. O efeito de redução da barreira energética para nucleação em função do ângulo de contato (θ) é sintetizado pela Eq. (KURZ; FISHER, 1989).

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (27)$$

Conforme o exposto acima, existe uma clara relação entre a ativação dos núcleos e o super-resfriamento local. Porém para modelar a nucleação de grãos equiaxiais é necessário conhecer a maneira como varia a quantidade total de núcleos ativados em função do super-resfriamento.

Figura 4 – (a) Desenho esquemático de dois núcleos críticos de mesmo raio de curvatura crítico (R^*). Note que o volume de material (número de átomos) que compõe a partícula esférica (o núcleo) formada por nucleação homogênea é maior que aquele que compõe a partícula gerada no substrato (β); (b) Razão entre ΔG^* para nucleação heterogênea e ΔG^* para nucleação homogênea versus $\cos \theta$. (SHEWMON, 1969)

3.3.2 Modelos para nucleação equiaxial

Um dos primeiros trabalhos que considerou a dependência da taxa de nucleação de grãos equiaxiais com o super-resfriamento foi o de Oldfield (1966). Neste trabalho foi utilizada a seguinte relação entre a densidade de núcleos n que surgiram e o super-resfriamento:

$$n = A \Delta T^2 \quad (28)$$

onde A é uma constante que depende do material e varia entre 0,91 e 7,12 para ferros-fundidos.

Posteriormente, Maxwell e Hellawell (1975) desenvolveram um modelo baseado na teoria clássica da nucleação heterogênea para prever a nucleação em ligas peritéticas. Este modelo está apresentado abaixo

$$\frac{dn}{dt} = (n_s - n_i) A_2 \exp \left[- \left(\frac{f(\theta)}{\Delta T^2 (T_p - \Delta T)} \right) \right] \quad (29)$$

onde n_s representa a densidade de número de substratos para a nucleação heterogênea, n_i representa a densidade de número de grãos nucleados, T_p é a temperatura peritética, A_2 é um parâmetro experimental e $f(\theta)$ é o fator de forma previsto pela teoria clássica da nucleação, definido pela Eq. (27). Thévoz, Desbiolles e Rappaz (1989) utilizaram uma abordagem estatística para descrever a taxa de variação da densidade de número de núcleos com o aumento do super-resfriamento: uma densidade de distribuição de super-resfriamentos foi assumida. Esta distribuição foi considerada normal (Gaussiana), cuja equação é dada por:

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left(\frac{n_o}{\sqrt{2\pi\Delta T_\sigma}} \right) \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (30)$$

onde n é a densidade de núcleos, n_o é a densidade máxima de núcleos, ΔT é o super-resfriamento instantâneo, ΔT_n é o super-resfriamento médio para nucleação e ΔT_σ é o desvio padrão da distribuição.

Durante a solidificação, a quantidade de líquido onde a nucleação pode ocorrer diminui. Desta forma, é necessário realizar uma correção para considerar este efeito multiplicando-se a equação pela fração de líquido externo ao envelope, ou seja (LAMEIRAS, MARTORANO, 2007):

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left(\frac{\varepsilon_l n_o}{\sqrt{2\pi\Delta T_\sigma}} \right) \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (31)$$

A Figura 5 ilustra como a densidade de núcleos varia com o super-resfriamento:

Figura 5 - Modelo de nucleação gaussiana. (a) curva de resfriamento, (b) distribuição, (c) densidade de grãos (THEVOZ;DESBIOLLES;RAPPAZ,1989).

Greer et. al. (2000), propôs um modelo para estudar o efeito da adição de inoculantes à base de ligas Al-Ti-B. Neste trabalho foi utilizada uma distribuição exponencial de diâmetros de partículas de inoculantes, sendo que a cada diâmetro de partículas associa-se um super-resfriamento para nucleação por meio da relação dada pela teoria clássica da nucleação:

$$\Delta T_i^* = \left(\frac{4\gamma_{SL}}{\Delta S_f d_p} \right) \quad (32)$$

onde d_p é o diâmetro de partícula de inoculante, γ_{SL} é a energia interfacial entre o sólido e o líquido e ΔS_f é a variação de entropia de fusão. O modelo simula os estágios iniciais da solidificação, onde ainda não ocorreu a desestabilização da interface sólido-líquido para a formação de dendritas, portanto considerando os grãos como esferas sólidas.

Posteriormente, Quested e Greer (2004) estenderam o modelo de Greer et. al. (2000) e determinaram experimentalmente que uma distribuição log-normal é a que melhor se ajusta à distribuição de diâmetros de partículas inoculantes em uma liga Al-5%Ti-1%B. A distribuição log-normal utilizada está apresentada abaixo:

$$\frac{dn}{d(d_p)} = \left(\frac{\varepsilon_i n_o}{\sigma d_p \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[- \left(\frac{\ln(d_p) - \ln(d_o)}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (33)$$

onde d_o é a média geométrica dos diâmetros de partículas e σ é o desvio padrão da distribuição.

Neste trabalho, Quested e Greer (2004) estudaram o efeito de variáveis de processo, como taxa de resfriamento, quantidade de adição de inoculantes e composição da liga. Também foram estudados os efeitos de parâmetros relacionados à distribuição de diâmetros de partículas (diâmetro médio e desvio padrão), visando o desenvolvimento de inoculantes mais eficientes.

3.4 Efeito das variáveis de processo no tamanho de grão, microsegregação e curvas de resfriamento

Sarreal e Abbaschian (1986) estudaram o efeito da taxa de resfriamento na microsegregação de ligas Al-Cu e Al-Si. Eles determinaram a fração de eutético nas amostras solidificadas direcionalmente. Além disso, eles aplicaram modelos de difusão no sólido, super-resfriamento na ponta das dendritas e abaixamento da temperatura do eutético para explicar o comportamento observado durante os experimentos.

Eles verificaram que a intensidade da microsegregação aumenta com o aumento da taxa de resfriamento até certo valor (aproximadamente 180K/s) a partir do qual o comportamento inverso passa a ser observado, tanto para a liga Al-Cu quanto para a liga Al-Si. A explicação para este fenômeno é que, para taxas de resfriamento relativamente baixas (<100K/s), o aumento da taxa de resfriamento reduz a difusão na fase sólida. Isso tende a aumentar a fração de eutético. Neste caso o modelo de Scheil prevê resultados próximos ao observado experimentalmente.

Já para altas taxas de resfriamento, o aumento da taxa de resfriamento passa a suprimir a difusão de soluto na fase líquida, fazendo com que a composição média da fase líquida seja menor do que a prevista pelo diagrama de fases, fazendo com que, para uma dada temperatura, a fração de sólido primário seja maior do que o previsto pelo modelo de Scheil, que este assume que a difusão na fase líquida é ilimitada.

Outros trabalhos observaram este mesmo efeito. Eskin et. al. (2005) fizeram uma série de experimentos com ligas Al-Cu, com estrutura de grãos equiaxiais, solidificadas em diferentes taxas de resfriamento e entre outras constatações verificaram que existe um ponto de máximo na curva de fração de eutético em função da taxa de resfriamento, para várias composições da liga Al-Cu. Eles observaram também que o resfriamento lento após o término da solidificação provoca a homogeneização da liga, diminuindo o nível de microsegregação e causando a dissolução de parte do constituinte eutético.

A análise térmica é uma ferramenta muito utilizada para entender os fenômenos que ocorrem durante a solidificação. A partir dela é possível estimar a evolução da fração de sólido com o tempo, o momento no qual ocorre a coesão dendrítica, o início da solidificação eutética, o tamanho de grão final, entre outros. Apelian et. al. (1984) utilizaram a análise térmica para avaliar o efeito da adição de inoculantes e elementos modificadores do eutético nas curvas de resfriamento de ligas Al-Si. A medida em que adicionavam maiores quantidades de inoculantes, verificaram que a diferença entre a temperatura máxima obtida durante a recalescência (T_u) e a temperatura mínima (T_L) diminuía, para uma mesma taxa de resfriamento. Assim, observaram que esta diferença fornece uma maneira de estimar o tamanho de grão final da amostra solidificada: o tamanho de grão aumenta com o aumento de ($T_u - T_L$). A Figura 6 e a Figura 7, retiradas do trabalho de Apelian et. al. (1984) ilustram este fato.

Figura 6 – Curva de resfriamento representativa: A) Recalescência causada pela nucleação e crescimento dos grãos equiaxiais. B) Início da solidificação eutética. C) Fim da solidificação (APELIAN et. al., 1984).

Figura 7 – Correlação entre o tamanho de grão médio da amostra e a diferença entre a temperatura máxima e a mínima obtidas durante a recalcescência (T_L-T_u) (APELIAN et. al., 1984).

Han et. al. (2006) mostraram o efeito da adição de um novo inoculante Al-5%Ti-1%B no refino de grão de alumínio comercialmente puro. Eles utilizaram ultra-som de alta intensidade durante o preparo da liga mãe do inoculante, o que resultou no decréscimo do tamanho médio de partícula e em uma distribuição de tamanhos com desvio padrão menor. Foi verificado que o inoculante desenvolvido por eles provocou uma diminuição significativa do tamanho de grão das amostras, sendo que no limite de adição (saturação) o tamanho de grão utilizando o novo inoculante foi de $45\mu\text{m}$, comparado a $130\mu\text{m}$ obtido a partir de uma liga inoculante comercial.

Emadi e Whiting (2002) estudaram o efeito da taxa de resfriamento e da composição da liga Al-Si na estrutura de grãos final. Ainda foi utilizada a análise térmica de Fourier, que permitiu a obtenção da fração de sólido em função do tempo durante a solidificação utilizando-se as medidas de dois termopares inseridos no interior do metal. Eles observaram um efeito de refino de grão causado pelo aumento da taxa de resfriamento e também pelo aumento do teor de Si na liga, além de mudanças nas características das curvas de resfriamento, como o aumento do super-resfriamento máximo atingido em função do aumento do teor de silício na liga.

4 Metodologia

Um modelo matemático foi implementado para simular a solidificação isotérmica de grãos equiaxiais de uma liga binária. Na solidificação isotérmica, o campo de temperaturas é assumido uniforme no domínio, porém variável no tempo. Portanto, o modelo poder ser utilizado para simular a solidificação de uma região suficientemente pequena que resulte em gradientes de temperatura desprezíveis. As equações deste modelo foram construídas com base nas equações macroscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas, geralmente utilizadas para a modelagem de sistemas multifásicos.

Uma característica importante do modelo implementado é a consideração de diversas classes de grãos; cada classe consistindo de grãos que nuclearam em um pequeno intervalo de temperatura ou super-resfriamento. Portanto, grãos pertencentes a uma mesma classe apresentam tamanhos similares durante a solidificação, enquanto grãos de classes diferentes têm tamanhos diferentes. Até o momento, não existe um modelo determinístico para prever toda a solidificação dendrítica que considere separadamente os grãos de tamanhos diferentes. Na literatura existem dois tipos de modelos determinísticos disponíveis para a solidificação isotérmica: um que considera apenas o tamanho médio dos grãos, sem a possibilidade de modelar os detalhes de crescimento para tamanhos diferentes, e outro que considera tamanhos diferentes, porém não considera a morfologia dendrítica e não pode ser utilizado até o final da solidificação.

Neste item o modelo proposto no presente trabalho será descrito em detalhes. Posteriormente, os resultados deste modelo serão comparados com resultados de outros modelos e de experimentos disponíveis na literatura. Resultados importantes para as comparações do presente trabalho são aqueles obtidos através do modelo matemático para a solidificação equiaxial proposto por Lameiras e Martorano (2007). Este modelo tem diversas características semelhantes ao modelo proposto no presente trabalho, porém não se consideram classes diferentes de grãos com tamanhos diferentes; apenas o tamanho médio dos grãos é acompanhado. No presente trabalho, um algoritmo também foi implementado para solucionar as equações do modelo de Lameiras e Martorano (2007), permitindo uma comparação direta entre os seus resultados e aqueles obtidos a partir do modelo proposto. Objetivando uma maior clareza na interpretação dos resultados desta comparação, as equações do modelo de Lameiras e Martorano (2007) serão brevemente apresentadas também neste item.

Nos modelos determinísticos propostos para a previsão de detalhes da macroestrutura de grãos, como por exemplo o tamanho de grão equiaxial, um conceito essencial é o de envelope de grão, que será apresentado a seguir. Posteriormente serão apresentadas as hipóteses e o desenvolvimento das equações matemáticas pertinentes ao modelo desenvolvido.

4.1 Conceito de Envelope de Grão

O modelo matemático desenvolvido no presente trabalho para a solidificação de ligas binárias está baseado no conceito de envelope de grão, apresentado na Figura 8. A partir do envelope, definem-se quatro pseudofases: a fase sólido primário (s); a fase sólido eutético (e); a fase líquido interdendrítico (d) e a fase líquido extradendrítico (l). A fase líquido interdendrítico corresponde ao líquido presente no interior do envelope dendrítico, enquanto a fase líquido extradendrítico, ao líquido localizado externamente ao envelope.

A partir do envelope, definem-se quatro pseudofases: a fase sólido primário (s); a fase sólido eutético (e); a fase líquido interdendrítico (d) e a fase líquido extradendrítico (l). A fase líquido interdendrítico corresponde ao líquido presente no interior do envelope dendrítico, enquanto a fase líquido extradendrítico, ao líquido localizado externamente ao envelope.

Figura 8 - Conceito de envelope de grão aplicado às dendritas equiaxiais.

No presente modelo considera-se a nucleação dos grãos equiaxiais em diferentes super-resfriamentos. Desta forma, existe a possibilidade de diferentes grãos nuclearem em instantes diferentes e, portanto, atingirem tamanhos diferentes no mesmo instante de tempo. Por isso foram consideradas “classes” de núcleos/grãos, onde cada classe contém grãos que nuclearam em super-resfriamentos semelhantes e, conseqüentemente, em instantes de tempo relativamente próximos.

4.2 *Hipóteses Simplificadoras Principais do Modelo Matemático*

As equações de conservação macroscópicas foram obtidas integrando-se as equações microscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas dentro de cada uma das pseudo-fases localizadas no interior do domínio isotérmico. Este procedimento é análogo àquele conduzido por Wang e Beckermann (1993). No entanto, no presente modelo cada pseudo-fase presente dentro dos envelopes de cada uma das n classes de grãos será considerada uma pseudo-fase diferente. As equações de conservação microscópicas deverão ser integradas no interior de cada uma destas fases. A Figura 9 ilustra este conceito mostrando o domínio representado no modelo. No desenvolvimento das equações, serão assumidas as seguintes hipóteses:

1. Os transportes de calor e massa por convecção são desprezíveis, limitando a aplicação do modelo a solidificação de peças pequenas e médias.
2. O domínio de cálculo é assumido isotérmico, portanto no seu interior existe equilíbrio térmico entre todas as fases, mas a sua temperatura varia no tempo. Esta hipótese limita a escolha do tamanho do domínio, que deve ser suficientemente pequeno para que a temperatura seja aproximadamente uniforme, ou seja, para que os gradientes de temperatura sejam desprezíveis. Esta hipótese é idêntica à assumida nos modelos propostos por Maxwell e Hellawell (1975) e por Greer et al. (2000) para a previsão do tamanho médio de grão final.
3. A região isotérmica, que representa o domínio de cálculo do modelo, será considerada o volume elementar representativo (REV - "representative elementary volume") para o desenvolvimento das equações macroscópicas. Neste domínio estão: (a) todos os grãos, que são sempre assumidos equiaxiais (grãos colunares não foram considerados) e individualmente envoltos por um envelope imaginário esférico, e (b) o líquido externo aos envelopes, chamado de líquido extradendrítico (l). A hipótese de que todos os grãos são equiaxiais não é tão restritiva, pois na grande maioria das aplicações industriais desejam-se grãos equiaxiais, geralmente obtidos através da adição de refinadores ou inoculantes.
4. O domínio de cálculo (REV) é assumido ser um sistema fechado, ou seja, não troca massa com a vizinhança. Portanto, a composição média do sistema mantém-se constante.

5. Na fase líquida, considera-se a existência de partículas de substratos sobre as quais pode ocorrer a nucleação dos grãos. Considera-se que cada partícula pode causar a nucleação de no máximo um único grão. A partícula é ativada, ou seja, a nucleação ocorre sobre ela, quando um super-resfriamento crítico predefinido em relação à temperatura liquidus for atingido. No presente modelo, as partículas de substratos podem apresentar super-resfriamentos críticos diferentes, que são divididos em faixas. Após a nucleação, cada faixa estará associada a uma classe de grãos diferente, ou seja, os grãos que nucleiam em uma mesma faixa de super-resfriamento fazem parte da mesma classe i . No modelo proposto por Wang e Beckermann (1993) e estendido por Martorano et.al. (2003), assumiu-se a nucleação instantânea: todos os substratos são ativados em um único super-resfriamento. Segundo este modelo, o tamanho de grão não é afetado, por exemplo, pela taxa de resfriamento, pois o número de grãos nucleados será sempre igual para uma mesma quantidade de partículas de substratos.

6. Segundo o conceito de envelope, no interior de cada grão existem as seguintes pseudo-fases: sólido (s), eutético (e) e líquido interdendrítico (d). No presente modelo, as pseudo-fases localizadas no interior de classes de grão diferentes serão consideradas como pseudo-fases diferentes. Um subíndice será adicionado ao símbolo da pseudo-fase para indicar a classe, ou seja, s_i representa a pseudo-fase sólida da classe de grãos i . Desta forma, será possível considerar individualmente grãos de diferentes tamanhos crescendo durante a solidificação. Este tipo de estrutura de modelo também foi adotada por Maxwell e Hellawell (1975) e por Greer et al. (2000), porém estes autores consideraram que os grãos eram sempre globulíticos, limitando a aplicação de seus modelos aos instantes iniciais da solidificação.

7. Os envelopes de grão de cada classe são esféricos, tem o mesmo tamanho e estão imersos em um mesmo líquido extradendrítico (l) (Figura 9). O contato entre as pseudo-fases sólido (s) e líquido extradendrítico (l) é apenas pontual quando o sólido tem um formato dendrítico; porém, ocorre ao longo de toda a interface entre o envelope e o líquido, quando o grão é globulítico.

8. Quando o sólido presente no interior do envelope de grão for dendrítico, existe líquido interdendrítico. O líquido interdendrítico dentro de cada envelope (d) foi assumido ter composição uniforme, mas esta composição pode ser diferente para envelopes de grãos pertencentes a classes distintas. Esta hipótese considera que a

difusão de soluto neste líquido, que está presente entre os braços de dendrita, é suficientemente rápida para causar a homogeneização da concentração de soluto.

9. Existe equilíbrio termodinâmico local na interface entre a fase sólida (s) e o líquido interdendrítico (d) para cada envelope de grão. Desta forma, a concentração do sólido na interface sólido-líquido e a concentração do líquido interdendrítico estão relacionadas com a temperatura do sistema através da linha liquidus do diagrama de fases, que foi assumida ser linear.

10. A pseudo-fase eutético (e) nucleia na temperatura do eutético (não há super-resfriamento para a sua nucleação) para a liga considerada e tem sempre composição constante, igual à composição eutética dada no diagrama de fases. Considera-se que, se a fração interna da fase sólida (s) no interior do envelope for menor do que 1,0 (crescimento dendrítico), o eutético nucleia e cresce entre os braços de dendrita (Dahle et al. 2001; Nafisi et al., 2008; McDonald et al., 2004a; McDonald et al., 2004b). Neste caso, assim como a fase sólida (s), o eutético não apresenta interface com o líquido extradendrítico. Quando a fração interna de sólido (s) é igual a 1,0 (crescimento globulítico), o eutético nucleia ou cresce como uma camada esférica ao redor do glóbulo, localizada entre o sólido (s) e o líquido extradendrítico (l).

11. A velocidade de crescimento do eutético (e) na direção da fase sólida no interior do envelope é nula, o que significa que uma possível dissolução do eutético foi desprezada. Entretanto, a velocidade de crescimento do eutético na direção do líquido ocorre segundo uma equação cinética que é função do super-resfriamento local.

12. O calor específico e a densidade são constantes e têm o mesmo valor para todas as pseudo-fases do sistema.

Figura 9 - Desenho esquemático do domínio (volume elementar representativo V_o) adotado no presente modelo, indicando as classes de envelopes de grão e as pseudo-fases presentes: sólido (s_1), eutético (e_1) e líquido interdendrítico (d_1) da classe de grãos 1, imersa no líquido extradendrítico (l). Os envelopes pertencentes às classes 2, 3 e N também estão indicados.

4.3 Desenvolvimento das Equações Macroscópicas de Conservação

Neste item, as equações macroscópicas de conservação de massa, espécies químicas e energia serão desenvolvidas para uma fase genérica k . Nos próximos itens, elas serão aplicadas nas pseudo-fases assumidas para o presente modelo. As equações macroscópicas serão desenvolvidas integrando-se as equações microscópicas de conservação no interior de uma dada pseudo-fase presente no domínio, que no presente modelo coincide com um volume elementar representativo (REV) de volume V_o . As integrais das equações podem ser rearranjadas em uma forma mais conveniente após aplicação do teorema geral do transporte e do teorema de Gauss, resultando em equações chamadas de macroscópicas, que envolvem variáveis médias. Estas variáveis médias são definidas através dos operadores de média volumétrica. A média volumétrica simples ("volume averaging"), também conhecida como média superficial, de uma determinada grandeza escalar, vetorial ou tensorial (Ψ_k) sobre uma fase geral k é definida como (NI; BECKERMAN, 1991)

$$\langle \Psi_k \rangle = \frac{1}{V_o} \int_{V_k} \Psi_k dV \quad (34)$$

onde V_0 é o volume do REV, que coincide com o domínio assumido no modelo, e V_k é o volume da fase k no interior do REV. A média volumétrica intrínseca ("intrinsic volume averaging") da mesma grandeza é definida como

$$\langle \Psi_k \rangle^k = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \Psi_k dV \quad (35)$$

Estas duas médias estão relacionadas pela equação

$$\langle \Psi_k \rangle = \varepsilon_k \langle \Psi_k \rangle^k \quad (36)$$

onde ε_k é a fração volumétrica da fase k, definida como

$$\varepsilon_k = \frac{V_k}{V_0} \quad (37)$$

Estas médias surgem naturalmente nas equações de conservação macroscópicas após a integração das equações microscópicas correspondentes, seguida da aplicação do teorema geral do transporte (WHITAKER, 1968) e do teorema de Gauss, escritos respectivamente abaixo na notação do operador de média volumétrica definido anteriormente

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} \right\rangle = \frac{d\langle \Psi_k \rangle}{dt} - \frac{1}{V_0} \int_{A_{kj}} \Psi_k \vec{w}_k \cdot \vec{n}_k dA \quad (38)$$

$$\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{\Psi}_k \rangle = \frac{1}{V_0} \int_{A_{kj}} \vec{\Psi}_k \cdot \vec{n}_k dA + \frac{1}{V_0} \int_{A_b} \vec{\Psi}_k \cdot \vec{n}_k dA \quad (39)$$

onde $\vec{w}_k$ é o vetor velocidade da interface entre a fase k e uma outra fase em contato denominada de j; $\vec{n}_k$ é um versor normal a essa interface, com sentido apontando para fora da fase k; A_{kj} é a área total dessa interface no interior do REV de volume V_0 e A_b é a área formada pela porção do contorno do volume elementar representativo que corta a fase k.

A aplicação destes teoremas sobre as equações de conservação microscópicas integradas no REV fornecerá equações diferenciais de conservação para a média de grandezas como a concentração de soluto e a temperatura, definidas genericamente como $\langle \Psi_k \rangle^k$. No caso do presente modelo, estas variáveis são funções apenas do tempo. Em problemas mais complexos, por exemplo, onde o domínio não pode ser assumido isotérmico, os chamados teoremas da média, que são extensões das Eqs. (38) e (39), devem ser utilizados (NI; BECKERMAN, 1991; GANESAN; POIRIER, 1990).

Esta estratégia será empregada a seguir para os três princípios de conservação mencionados. A equação chamada de microscópica e diferencial que representa a conservação de massa (equação da continuidade) é dada por

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = 0 \quad (40)$$

onde ρ_k é a densidade da fase k e t é o tempo. Integrando esta equação no interior do REV obtém-se

$$\frac{1}{V_o} \int_{V_k} \frac{\partial \rho_k}{\partial t} dV = 0 \quad (41)$$

Aplicando-se o teorema geral do transporte (Eq. (38)), utilizando-se a Eq. (36) e a hipótese de densidade constante, obtém-se a equação macroscópica de conservação final

$$\frac{d(\varepsilon_k \rho_k)}{dt} = \rho_k \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \vec{w}_k \cdot \vec{n}_k dA \quad (42)$$

Na interface entre as fases k e j, pode ser aplicada uma condição de contorno, também conhecida como condição de salto ("jump condition") definida abaixo para o caso de velocidade nula nas fases (SLATTERY, 1999)

$$[\rho_k \vec{w}_k - \rho_j \vec{w}_j] \cdot \vec{n}_k = 0 \quad (43)$$

Esta equação pode ser integrada ao longo de toda a interface entre estas duas fases para gerar, após rearranjo, a seguinte condição

$$\frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \rho_k \vec{w}_k \cdot \vec{n}_k dA + \frac{1}{V_o} \int_{A_{jk}} \rho_j \vec{w}_j \cdot \vec{n}_j dA = 0 \quad (44)$$

onde $A_{kj} = A_{jk}$. O primeiro termo é integrado ao longo da interface, mas do lado da fase k, enquanto o segundo termo é integrado do lado da fase j, lembrando que pode existir um salto na densidade quando se cruza a interface entre as fases.

A equação microscópica de conservação das espécies químicas para um sistema com velocidade nula é dada por

$$\frac{\partial(\rho_k C_k)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k = 0 \quad (45)$$

onde C_k é a fração em massa de soluto e $\vec{j}_k$ é o fluxo de soluto por difusão no interior da fase k. Após integração desta equação no interior do REV de forma análoga ao desenvolvimento da equação de conservação de massa, aplicam-se agora além do teorema geral do transporte (Eq. (38)) no primeiro termo, também o teorema de Gauss (Eq. (39)) no segundo termo,

resultando na equação macroscópica de conservação das espécies químicas final apresentada abaixo

$$\frac{d(\varepsilon_k \rho_k \langle C_k \rangle^k)}{dt} = \rho_k \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} C_k \vec{w}_k \bullet \vec{n}_k dA - \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \vec{j}_k \bullet \vec{n}_k dA \quad (46)$$

Nesta passagem, considerou-se também a hipótese listada anteriormente de que não existe transferência de massa através do contorno do REV (sistema fechado). A condição de contorno para a concentração das espécies químicas na interface entre as fases k e j está definida abaixo, considerando velocidade nula nas fases

$$\{[\rho_k C_k \vec{w}_k - \vec{j}_k] - [\rho_j C_j \vec{w}_j - \vec{j}_j]\} \bullet \vec{n}_k = 0 \quad (47)$$

Esta equação foi integrada ao longo da interface e rearranjada, resultando em

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \rho_k C_k \vec{w}_k \bullet \vec{n}_k dA - \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \vec{j}_k \bullet \vec{n}_k dA + \frac{1}{V_o} \int_{A_{jk}} \rho_j C_j \vec{w}_j \bullet \vec{n}_j dA \\ & - \frac{1}{V_o} \int_{A_{jk}} \vec{j}_j \bullet \vec{n}_j dA = 0 \end{aligned} \quad (48)$$

Finalmente, o princípio de conservação de energia pode ser enunciado através da equação diferencial microscópica abaixo

$$\frac{\partial(\rho_k h_k)}{\partial t} + \vec{\nabla} \bullet \vec{q}_k = 0 \quad (49)$$

onde h_k representa a entalpia da fase k por unidade de massa e $\vec{q}_k$ é o fluxo de calor por condução no interior da fase k. Esta equação foi integrada no interior do REV e o teorema geral do transporte e o teorema de Gauss foram aplicados, resultando na equação macroscópica de conservação da energia abaixo

$$\begin{aligned} & \frac{d(\varepsilon_k \langle \rho_k h_k \rangle^k)}{dt} = \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \rho_k h_k \vec{w}_k \bullet \vec{n}_k dA - \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \vec{q}_k \bullet \vec{n}_k dA \\ & - \frac{1}{V_o} \int_{A_b} \vec{q}_k \bullet \vec{n}_k dA \end{aligned} \quad (50)$$

O último termo ao lado direito desta equação representa o fluxo de calor que entra através da fase k para o interior do REV.

A condição de contorno envolvendo a conservação de energia, aplicada à interface entre as fases j e k, pode se escrita para o caso de velocidade nula nas fases como

$$\{[\rho_k h_k \vec{w}_k - \vec{q}_k] - [\rho_j h_j \vec{w}_j - \vec{q}_j]\} \bullet \vec{n}_k = 0 \quad (51)$$

Quando esta equação é integrada ao longo da interface entre as fases j e k, obtém-se a seguinte equação após rearranjo

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V_0} \int_{A_{kj}} \rho_k h_k \vec{w}_k \bullet \vec{n}_k dA - \frac{1}{V_0} \int_{A_{kj}} \vec{q}_k \bullet \vec{n}_k dA + \frac{1}{V_0} \int_{A_{jk}} \rho_j h_j \vec{w}_j \bullet \vec{n}_j dA \\ & - \frac{1}{V_0} \int_{A_{jk}} \vec{q}_j \bullet \vec{n}_j dA = 0 \end{aligned} \quad (52)$$

No próximo item, as equações de conservação macroscópicas desenvolvidas para uma fase geral k serão aplicadas no interior de cada pseudo-fase presente no interior do REV. As equações resultantes serão rearranjadas e simplificadas, resultando no sistema final de equações principais do modelo proposto.

4.4 Desenvolvimento das Equações Principais do Modelo

As Eqs. (42), (44), (46), (48), (50) e (52) foram aplicadas no interior de cada uma das pseudo-fases e nas interfaces entre as mesmas. Como descrito nas hipóteses do modelo, deve-se lembrar que cada classe de grãos possui, no interior de seus envelopes, as seguintes pseudo-fases: sólido, s_i ; eutético, e_i ; líquido interdendrítico, d_i ; sendo que o índice i indica a classe de grão correspondente. Todos os grãos de todas as classes estão imersos em uma única fase, chamada de líquido extradendrítico (l). Na aplicação das equações mencionadas, as pseudo-fases de classes diferentes são consideradas como pseudo-fases diferentes.

4.4.1 Equações da Conservação de Massa

A aplicação das Eqs. (42) e (44) em todas as pseudo-fases do sistema, em conjunto com as hipóteses de que as densidades de todas as fases são constantes e iguais a ρ e de que a interface sólido-eutético não se movimenta, após alguns rearranjos obtém-se o seguinte conjunto de equações

$$\frac{d(\rho \varepsilon_{s_i})}{dt} = \frac{\rho}{V_o} \int_{A_{sd_i}} \vec{w}_s \bullet \vec{n}_s dA \quad (53)$$

$$\frac{d(\rho \varepsilon_{e_i})}{dt} = \frac{\rho}{V_o} \int_{A_{ed_i}} \vec{w}_e \bullet \vec{n}_e dA \quad (54)$$

$$\frac{d(\rho \varepsilon_{g_i})}{dt} = \frac{\rho}{V_o} \int_{A_{dl_i}} \vec{w}_d \bullet \vec{n}_d dA \quad (55)$$

$$\frac{d(\rho \varepsilon_l)}{dt} = - \sum_{i=1}^N \left[\frac{\rho}{V_o} \int_{A_{dl_i}} \vec{w}_d \bullet \vec{n}_d dA \right] \quad (56)$$

onde N é o número total de classes de grãos e $\varepsilon_{gi} = \varepsilon_{si} + \varepsilon_{ei} + \varepsilon_{di}$ representa a fração volumétrica de grãos da classe i . As seguintes simplificações foram ainda consideradas de forma análoga às apresentadas por Wang e Beckermann (1993)

$$\frac{\rho}{V_0} \int_{A_{dl_i}} \bar{w}_d \bullet \bar{n}_d dA \approx \rho \frac{A_{dl_i}}{V_0} \bar{w}_{dl_i} = \rho S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \quad (57)$$

$$\frac{\rho}{V_0} \int_{A_{ed_i}} \bar{w}_e \bullet \bar{n}_e dA \approx \rho \frac{A_{ed_i}}{V_0} \bar{w}_{ed} = \rho S_{ed_i} \bar{w}_{ed} \quad (58)$$

onde S_{dl_i} é a concentração de área de interface entre os envelopes de grão da classe i e o líquido extradendrítico; $\bar{w}_{dl_i}$ é a velocidade média desta interface; S_{ed_i} é a concentração de área de interface entre o eutético e o líquido interdendrítico no interior dos grãos da classe i ; e $\bar{w}_{ed}$ é a velocidade média desta interface, que independe da classe de grãos, pois será escrita em função apenas do super-resfriamento no sistema.

Desta forma obtém-se as equações de conservação de massa que farão parte do modelo final

$$\frac{d\varepsilon_{e_i}}{dt} = S_{ed_i} \bar{w}_{ed} \quad (59)$$

$$\frac{d\varepsilon_{g_i}}{dt} = S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \quad (60)$$

$$\frac{d\varepsilon_l}{dt} = - \sum_{i=1}^N (S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i}) \quad (61)$$

Como $\sum_{i=1}^N (S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i}) = \sum_{i=1}^N \frac{d\varepsilon_{g_i}}{dt}$ e considerando que $\varepsilon_l + \sum_{i=1}^N \varepsilon_{g_i} = 1$, a Eq. (61) pode ser

substituída por

$$\varepsilon_l = 1 - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{g_i} \quad (62)$$

As velocidades $\bar{w}_{dl_i}$ e $\bar{w}_{ed}$ serão fornecidas por equações cinéticas descritas nos próximos itens. A Eq. (53) não será utilizada diretamente no conjunto final de equações, mas será empregada em algumas simplificações das equações de conservação das espécies químicas, desenvolvidas no próximo item.

4.4.2 Equações da Conservação das Espécies Químicas

As Eqs. (46) e (48) devem ser aplicadas em todas as pseudo-fases do sistema, a menos do eutético, pois segundo as hipóteses apresentadas anteriormente, a composição do eutético é constante e conhecida (obtida a partir do diagrama de fases). Desta forma, a aplicação da equação de conservação não resulta em informações novas, pois $\langle C_e \rangle^e$ é conhecido. Após aplicação das equações de conservação, as seguintes simplificações serão realizadas

$$\frac{1}{V_o} \int_{A_{dl_i}} C_d \vec{w}_d \bullet \vec{n}_d dA \approx \bar{C}_{dl_i} \left[\frac{1}{V_o} \int_{A_{dl_i}} \vec{w}_d \bullet \vec{n}_d dA \right] \quad (63)$$

$$\frac{1}{V_o} \int_{A_{ed_i}} C_e \vec{w}_e \bullet \vec{n}_e dA \approx \bar{C}_{ed_i} \left[\frac{1}{V_o} \int_{A_{ed_i}} \vec{w}_e \bullet \vec{n}_e dA \right] \quad (64)$$

$$\frac{1}{V_o} \int_{A_{sd_i}} C_s \vec{w}_s \bullet \vec{n}_s dA \approx \bar{C}_{sd_i} \left[\frac{1}{V_o} \int_{A_{sd_i}} \vec{w}_s \bullet \vec{n}_s dA \right] \quad (65)$$

onde $\bar{C}_{dl_i}$ representa a concentração de soluto na interface entre os líquidos inter e extradendrítico de cada classe. Como descrito nas hipóteses, o líquido interdendrítico é assumido ter composição homogênea, implicando em $\bar{C}_{dl_i} = \langle C_{d_i} \rangle^d$. Analogamente, a concentração na interface eutético-líquido interdendrítico, $\bar{C}_{ed_i}$, pode ser também escrita como $\bar{C}_{ed_i} = \langle C_{d_i} \rangle^d$, pois quando o eutético existir, ele terá composição média igual a do líquido em contato, que é o líquido interdendrítico. Finalmente, a concentração $\bar{C}_{sd_i}$ representa a concentração média do lado do sólido ao longo da interface sólido-líquido interdendrítico. Devido à hipótese apresentada de equilíbrio termodinâmico local nesta interface, pode-se escrever $\bar{C}_{sd_i} = k_o \langle C_{d_i} \rangle^d$, onde k_o é o coeficiente de partição de soluto.

Desta forma, após a aplicação das equações de conservação e substituição das aproximações dadas pelas Eqs. (57), (58), (63) e (64) e ainda considerando que não há fluxo de soluto no interior do eutético (hipótese discutida anteriormente), obtém-se o seguinte conjunto de equações de conservação

$$\frac{d(\epsilon_{s_i} \langle C_{s_i} \rangle^s)}{dt} = k_o \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\epsilon_{s_i}}{dt} - \frac{1}{\rho V_o} \int_{A_{sd_i}} \vec{j}_s \cdot \vec{n}_s dA \quad (66)$$

$$(1 - k_o) \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\epsilon_{s_i}}{dt} = \epsilon_{d_i} \frac{d\langle C_{d_i} \rangle^d}{dt} - \frac{1}{\rho V_o} \int_{A_{ld_i}} \vec{j}_l \cdot \vec{n}_l dA - \frac{1}{\rho V_o} \int_{A_{sd_i}} \vec{j}_s \cdot \vec{n}_s dA \quad (67)$$

$$\frac{d(\epsilon_l \langle C_l \rangle^l)}{dt} = - \sum_{i=1}^N \left[\langle C_{d_i} \rangle^d S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \right] - \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{\rho V_o} \int_{A_{ld_i}} \vec{j}_l \cdot \vec{n}_l dA \right] \quad (68)$$

Assim como suposto por Wang e Beckermann (1993), os termos envolvendo os fluxos por difusão na fase sólido e líquido extradendrítico foram aproximados por

$$-\frac{1}{V_o} \int_{A_{sd_i}} \vec{j}_s \cdot \vec{n}_s dA = \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} \rho \left(\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s \right) \quad (69)$$

$$-\frac{1}{V_o} \int_{A_{ld_i}} \vec{j}_l \cdot \vec{n}_l dA = \frac{S_{dl_i} D_l}{\delta_{dl_i}} \rho \left(\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l \right) \quad (70)$$

onde S_{sd_i} é a concentração de área de interface entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior dos grãos da classe i ; δ_{sd_i} é a espessura de difusão efetiva (teoria do filme fino) no sólido adjacente a esta interface; δ_{dl_i} é a espessura de difusão efetiva no líquido extradendrítico adjacente à interface entre o envelope e o líquido extradendrítico; D_s é o coeficiente de difusão no sólido e D_l é o coeficiente de difusão no líquido. Os cálculos das espessuras efetivas de difusão, δ_{sd_i} e δ_{dl_i} , serão mostrados posteriormente.

Substituindo as aproximações dadas pelas Eqs. (69) e (70) nas Eqs. (66), (67) e (68), obtém-se as equações finais de conservação das espécies químicas para o modelo proposto

$$\frac{d(\epsilon_{s_i} \langle C_{s_i} \rangle^s)}{dt} = k_o \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\epsilon_{s_i}}{dt} + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} \left(\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s \right) \quad (71)$$

$$(1 - k_o) \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\epsilon_{s_i}}{dt} = \epsilon_{d_i} \frac{d\langle C_{d_i} \rangle^d}{dt} + \frac{S_{dl_i} D_l}{\delta_{dl_i}} \left(\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l \right) + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} \left(\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s \right) \quad (72)$$

$$\frac{d(\varepsilon_l \langle C_l \rangle^l)}{dt} = - \sum_{i=1}^N \left[\langle C_{d_i} \rangle^d S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \right] + \sum_{i=1}^N \left[\frac{S_{dl_i} D_l}{\delta_{dl_i}} \left(\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l \right) \right] \quad (73)$$

Como discutido anteriormente, assumiu-se (lista de hipóteses) que o contato entre a fase sólida (s_i) de uma dada classe de grãos e o líquido extradendrítico (l) era apenas puntiforme quando a solidificação do grão era dendrítica. Esta hipótese foi utilizada no desenvolvimento da Eq. (72) a partir da Eq. (46), desprezando-se todas as integrais de superfície ao longo da interface entre estas duas fases ($A_{sl_i} = 0$). Entretanto, também discutido anteriormente, considerou-se que quando os grãos de uma determinada classe não apresentam líquido interdendrítico, ou seja, os envelopes têm fração interna de sólido unitária, o contato entre o sólido e o líquido interdendrítico ocorria ao longo de toda a interface com o envelope ($A_{sli} = A_{dli}$). Neste tipo de solidificação, onde os grãos são chamados de globulíticos (esferas completamente sólidas), tem-se $\varepsilon_{d_i} = 0$, implicando na eliminação da Eq. (72), que deve ser substituída simplesmente por $\varepsilon_{s_i} = \varepsilon_{g_i} - \varepsilon_{e_i}$.

4.4.3 Equação da Conservação da Energia

As Eqs. (50) e (52) foram aplicadas em todas as pseudo-fases do sistema. Estas equações foram então adicionadas com o objetivo de se obter a chamada equação para conservação da energia de mistura. Neste processo de adição, diversas integrais de superfície ao longo das interfaces entre as fases são canceladas utilizando-se a Eq. (52), permitindo simplificar a equação para o formato abaixo após considerar a densidade constante e igual para todas as fases

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^N \left(\rho \varepsilon_{s_i} \langle h_{s_i} \rangle^s \right) + \sum_{i=1}^N \left(\rho \varepsilon_{e_i} \langle h_{e_i} \rangle^s \right) + \sum_{i=1}^N \left(\rho \varepsilon_{d_i} \langle h_{d_i} \rangle^d \right) + \rho \varepsilon_l \langle h_l \rangle^l \right] = \\ = - \frac{1}{V_o} \int_{A_b} \vec{q}_b \cdot \vec{n}_b dA = \dot{Q} \end{aligned} \quad (74)$$

onde $\dot{Q}$ representa a taxa de entrada de calor com o tempo e por unidade de volume para o interior do REV a partir do meio externo. Na utilização do modelo, $\dot{Q}$ é fornecida geralmente através de algum tipo de medida externa que possibilite estimar esta troca de calor.

Além do equilíbrio térmico entre todas as fases presentes no interior do REV, as seguintes simplificações foram também utilizadas

$$d\left(\rho\langle h_{k_i}\rangle^k\right) \approx \rho c_{p_k} dT \quad (75)$$

$$\langle h_s \rangle^s = \langle h_{s_i} \rangle^s \approx \langle h_{e_i} \rangle^e \quad (76)$$

$$\langle h_{d_i} \rangle^d = \langle h_l \rangle^l \quad (77)$$

onde $\langle h_{k_i} \rangle^k$ é a entalpia média por unidade de massa da fase geral k , onde $k = s, e, d, l$, presente no interior da classe de grão i ; c_{p_k} é o calor específico da fase k e T é a temperatura (assumida uniforme) do sistema. A Eq. (75) é uma excelente aproximação termodinâmica para líquidos e sólidos; a Eq. (76) considera que as entalpias por unidade de massa das fases sólidas no interior de todas as classes de grãos são iguais, já que apresentam a mesma temperatura (o efeito da diferença de composição na entalpia foi desprezado), e ainda que a entalpia do eutético é aproximadamente igual à do sólido primário, ou seja, desprezam-se possíveis diferenças de entalpia entre o sólido primário e a segunda fase do eutético; a Eq. (77) considera, apesar de possíveis diferenças de composição entre os líquidos inter e extradendrítico, que estes apresentam a mesma entalpia quando estão na mesma temperatura.

Após utilização destas simplificações, a equação da energia de mistura final utilizada no presente modelo foi

$$\overline{\rho c_p} \frac{dT}{dt} - \rho \Delta H_f \frac{d(\varepsilon_s + \varepsilon_e)}{dt} = \dot{Q} \quad (78)$$

onde $\overline{\rho c_p} = \rho(\varepsilon_s c_{ps} + \varepsilon_e c_{pe} + \varepsilon_d c_{pd} + \varepsilon_l c_{pl})$ é o calor específico médio por unidade de volume; $-\Delta H_f = \langle h_s \rangle^s - \langle h_l \rangle^l$ é o calor latente de solidificação; $\varepsilon_s = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{s_i}$ é a fração volumétrica total de sólido e $\varepsilon_e = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{e_i}$ é a fração volumétrica total de eutético, ambos considerando todas as classes de grãos.

O termo $\dot{Q}$ na Eq. (78) representa a taxa de entrada de calor com o tempo e por unidade de volume para o interior do REV a partir do meio externo. Como mostra a Eq. (74), este termo está relacionado com o fluxo de calor no contorno do REV, $\vec{q}_b$, como indicado abaixo

$$\dot{Q} = -\frac{I}{V_o} \int_{A_b} \vec{q}_b \cdot \vec{n}_b dA \quad (79)$$

onde A_b é a área deste contorno. O fluxo de calor no contorno, $\vec{q}_b$, pode ser estimado com base em dados experimentais. Uma abordagem comumente utilizada é considerar que o fluxo de calor que existe imediatamente antes da solidificação é igual ao fluxo durante todo o período de solidificação. Logo, pode-se utilizar a taxa de resfriamento imediatamente antes da solidificação e calcular o fluxo, resultando na taxa dada pela equação abaixo

$$\dot{Q} = \overline{\rho c_p} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T=T_{liq}} = \overline{\rho c_p} R_{liq} \quad (80)$$

Um outro método para o cálculo desta taxa é a utilização das temperaturas medidas experimentalmente através de termopares inseridos no interior do metal (FRAS et. al., 1993). Estes termopares permitem o cálculo do fluxo, $\vec{q}_b$, através do contorno do REV, possibilitando o cálculo de $\dot{Q}$ após definição do volume do REV, V_θ , e de sua área de troca de calor, A_b .

A hipótese de equilíbrio termodinâmico local entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior de cada classe de grão i permite a utilização da linha liquidus do diagrama de fases para se correlacionar T e $\langle C_{d_i} \rangle^d$, como apresentado abaixo

$$\langle C_{d_i} \rangle^d = \frac{(T - T_f)}{m_l} + \left(\frac{2\Gamma}{m_l R_i} \right) \varphi \quad (81)$$

onde T_f é a temperatura de fusão do metal puro; m_l é a inclinação da linha liquidus do diagrama de fases, assumida linear no conjunto de hipóteses; Γ é o coeficiente de Gibbs-Thompson; R_i é o raio dos envelopes dos grãos da classe i , que será calculado nos próximos itens e φ é um fator que indica o tipo de solidificação da classe i : dendrítica ($\varphi = 0$), onde $\varepsilon_{d_i} > 0$, ou globulítica ($\varphi = 1$), onde $\varepsilon_{d_i} = 0$. O último termo à direita na Eq. (81) representa a correção do efeito de curvatura na linha liquidus do diagrama de fases, que representa um importante fator para a velocidade de crescimento dos grãos globulíticos.

4.5 *Resumo das Equações Principais do Modelo*

As equações principais do modelo foram desenvolvidas no item anterior. Estas equações foram construídas a partir dos princípios de conservação de massa, espécies químicas e energia e estão apresentadas na Tabela 1. Nesta tabela existem $5 + 6N$ equações, onde N representa o número de classes de grãos definido. As incógnitas calculadas a partir destas equações são T , ε_s , ε_l , ε_e , ε_{s_i} , ε_{d_i} , ε_{e_i} , ε_{g_i} , $\langle C_l \rangle^l$, $\langle C_{s_i} \rangle^s$ e $\langle C_{d_i} \rangle^d$, que representam um total de $5+6N$ incógnitas, fechando o problema matemático. As equações para os parâmetros S_{ed_i} , S_{dl_i} , S_{sd_i} , $\bar{w}_{ed}$, $\bar{w}_{dl_i}$, δ_{sd_i} , δ_{dl_i} e R_i dependem de alguns modelos específicos formulados na escala microscópica. Estes modelos serão descritos no próximo item.

Tabela 1 - Resumo das equações principais do presente modelo matemático.

Equação do Modelo Matemático	
$\frac{d\epsilon_{e_i}}{dt} = S_{ed_i} \bar{w}_{ed}$	(59)
$\frac{d\epsilon_{g_i}}{dt} = S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i}$	(60)
$\epsilon_l = l - \sum_{i=1}^N \epsilon_{g_i}$	(62)
$\epsilon_s = \sum_{i=1}^N \epsilon_{s_i}$	(82)
$\epsilon_e = \sum_{i=1}^N \epsilon_{e_i}$	(83)
$\epsilon_{d_i} = \epsilon_{g_i} - \epsilon_{s_i} - \epsilon_{e_i}$	(84)
$\frac{d(\epsilon_{s_i} \langle C_{s_i} \rangle^s)}{dt} = k \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\epsilon_{s_i}}{dt} + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s)$	(71)
para $\epsilon_{d_i} > 0$	
$(1-k) \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\epsilon_{s_i}}{dt} = \epsilon_{d_i} \frac{d\langle C_{d_i} \rangle^d}{dt} + \frac{S_{dl_i} D_l}{\delta_{dl_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l) + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s)$	(72)
para $\epsilon_{d_i} = 0, \quad \epsilon_{s_i} = \epsilon_{g_i} - \epsilon_{e_i}$	
$\frac{d(\epsilon_l \langle C_l \rangle^l)}{dt} = - \sum_{i=1}^N \left[\langle C_{d_i} \rangle^d S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \right] + \sum_{i=1}^N \left[\frac{S_{dl_i} D_l}{\delta_{dl_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l) \right]$	(73)
$\rho c_p \frac{dT}{dt} - \rho \Delta H_f \frac{d(\epsilon_s + \epsilon_e)}{dt} = \dot{Q}$	(78)
$\langle C_{d_i} \rangle^d = \frac{(T - T_f)}{m_l} + \left(\frac{2\Gamma}{m_l R_i} \right) \varphi$	(81)

4.6 Equações e Modelos Suplementares

No item anterior, as equações principais do modelo foram obtidas a partir da aplicação da técnica da média volumétrica e dos princípios de conservação de massa, energia e espécies químicas. Durante o desenvolvimento destas equações, os parâmetros S_{ed_i} , S_{dl_i} , S_{sd_i} , $\bar{w}_{ed}$, $\bar{w}_{dl_i}$, δ_{sd_i} , δ_{dl_i} e R_i surgiram devido à forma com que alguns termos das equações foram modelados. Neste item, modelos microscópicos e procedimentos serão propostos para o cálculo destes parâmetros, finalmente fechando o sistema de equações do presente modelo.

4.6.1 Concentrações de Área Interfacial

Nos modelos multifásicos, diversos termos envolvendo integrais de superfície são modelados utilizando aproximações que resultam no aparecimento de parâmetros que representam concentrações de área interfacial. No presente modelo, estes termos são S_{ed_i} , S_{dl_i} e S_{sd_i} , representando uma determinada quantidade de área interfacial por unidade de volume. Para o cálculo exato de cada uma destas concentrações interfaciais, seria necessário conhecer os detalhes de tamanho e morfologia de toda a microestrutura em cada instante de tempo. Como estas informações normalmente não estão disponíveis, adotam-se modelos microscópicos idealizados para o tamanho e formato das fases presentes na microestrutura. Os modelos utilizados neste trabalho estão apresentados a seguir.

A concentração de área interfacial entre a classe i de envelopes de grão e o líquido extradendrítico é dada por S_{dl_i} . Como discutido nas hipóteses principais, um modelo simples será utilizado para o cálculo de S_{dl_i} considerando que os envelopes são todos esféricos e que, para uma mesma classe de grãos i , têm o mesmo tamanho. Logo, quando o encontro entre os grãos não é contabilizado, esta concentração de área pode ser calculada por

$$S_{EXT_dl_i} = n_i 4\pi R_i^2 \quad (85)$$

onde $S_{EXT_dl_i}$ é concentração de área chamada de estendida, pois não se considera a sobreposição e encontro ("impingement") entre os envelopes; n_i é a densidade de número de envelopes ou grãos da classe i (número de grãos por unidade de volume) e R_i é o raio destes envelopes. Esta concentração deve ser corrigida para eliminar a sobreposição entre grãos. Se

os grãos forem assumidos estar distribuídos aleatoriamente no espaço, pode-se aplicar a correção de Avrami, resultando em

$$S_{dl_i} = \varepsilon_l S_{EXT_dl_i} = \varepsilon_l n_i 4\pi R_i^2 \quad (86)$$

onde ε_l é a fração de líquido extradendrítico. Durante o processo de solidificação, a fração de líquido extradendrítico (ε_l) diminui e o raio dos grãos da classe i (R_i) aumenta devido ao crescimento dos grãos. Geralmente no início da solidificação o aumento em R_i é mais acentuado do que a diminuição em ε_l , resultando em um crescente S_{dl_i} . No entanto, esta situação se inverte durante o processo, e S_{dl_i} passa a decrescer até atingir o valor 0, quando os grãos preenchem todo o espaço do líquido extradendrítico.

O parâmetro S_{ed_i} representa a concentração de área de interface entre o eutético da classe de grãos i e o seu líquido interdendrítico, considerando que os grãos crescem de forma dendrítica ($\varepsilon_{d_i} > 0$). No cálculo desta concentração, considerou-se (lista de hipóteses) que o eutético nucleia e cresce entre os braços de dendrita (DAHLE et. al. 2001; NAFISI et. al., 2008; MCDONALD et. al., 2004a; MCDONALD et. al., 2004b). Além disso, assumiu-se que o eutético se forma como um filme fino recobrendo completamente o braço dendrítico de sólido primário. Neste caso, pode-se calcular S_{ed_i} por

$$S_{ed_i} = 2 \frac{\varepsilon_{g_i}}{S_{II_i}} \quad (87)$$

onde ε_{g_i} é a fração de envelopes de grão da classe i e S_{II_i} é o espaçamento entre braços secundários de dendrita para os grãos desta mesma classe. No entanto, quando o crescimento da classe de grãos i não for dendrítico, mas globulítico ($\varepsilon_{d_i} = 0$), o eutético é assumido nuclear e crescer como uma camada esférica ao redor do envelope, como assumido por Gandin et. al. (2008). Neste caso, obviamente, $S_{dl_i} = S_{ed_i} = 0$, pois a fase líquido interdendrítico (d) não existe, mas S_{ed_i} deve ser substituído por S_{el_i} (concentração de área de interface entre eutético e líquido extradendrítico) na Eq. (59), sendo calculado por

$$S_{el_i} = \varepsilon_l n_i 4\pi R_i^2 \quad (88)$$

Durante o crescimento dendrítico de uma classe de grãos i , a concentração de área de interface entre sólido e líquido interdendrítico, S_{sd_i} , é calculada assumindo-se que o os

braços secundários de dendrita são plaquetas paralelas, com espaçamento S_{II_i} e contendo líquido interdendrítico entre estas plaquetas (WANG; BECKERMANN, 1993). Dessa forma seu cálculo é feito através da equação abaixo

$$S_{sd_i} = \frac{2(\varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{d_i})}{S_{II_i}} \quad (89)$$

O espaçamento entre braços secundários de dendrita da classe de grãos i , denominado S_{II_i} , é uma escala de tamanho importante da microestrutura bruta de solidificação, que é utilizada nas Eqs. (87) e (89). Kattamis et. al. (1967) mostraram que o espaçamento entre braços secundários de dendrita aumenta durante a solidificação devido ao fenômeno de coalescimento que sofre a microestrutura. Considerando este fenômeno, S_{II_i} foi calculado em função do tempo através de

$$S_{II_i} = S_{II_inicial} + A(t - t_{n_i})^a \quad (90)$$

onde $S_{II_inicial}$ é o espaçamento inicial, assumido nulo no presente trabalho; A e a são constantes empíricas que dependem do material e t_{n_i} é o instante de tempo onde ocorre o início da nucleação da classe de grãos i . No caso das ligas Al-Si, Bamberger et. al. (1987) obteve empiricamente $a = 0,43$ e A dependente do teor de Si, como dado na Tabela 2.

Tabela 2 – Constante A para cálculo do coalescimento de braços secundários em ligas Al-Si.
(BAMBERGER et. al., 1987).

Si, (% peso)	3,8	5,7	7,5	9,7
A	15,3	14	12,8	11,5

Os valores de A são para o espaçamento entre braços secundários S_{II_i} dado em μm e t medido em segundos.

4.6.2 Velocidades de Crescimento

Os parâmetros $\bar{w}_{dl_i}$ e $\bar{w}_{ed}$ são, respectivamente, a velocidade de crescimento do envelope dendrítico e a velocidade de crescimento do eutético. A velocidade de crescimento do envelope dendrítico foi assumida igual à da ponta do braço primário. Logo, esta velocidade foi calculada utilizando-se o conhecido modelo de Lipton et al. (1984), apresentado abaixo

$$\bar{w}_{dl_i} = \frac{4\sigma^* D_l m_l (k-1) \langle C_{d_i} \rangle^d}{\Gamma} \left(I_V^{-1}(\Omega_i) \right)^2 \quad (91)$$

onde $\sigma^* \approx 1/(4\pi^2)$ é a constante de estabilidade; Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson; I_V^{-1} é o inverso da função de Ivantsov, que pode ser aproximada por (WANG; BECKERMAN, 1994)

$$I_V^{-1}(\Omega_i) = 0.4567 \left(\frac{\Omega_i}{1 - \Omega_i} \right)^{1.195} \quad (92)$$

sendo que Ω_i é o super-resfriamento adimensional para a classe de grãos i . Este super-resfriamento é calculado para o crescimento equiaxial como

$$\Omega_i = \frac{\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l}{\langle C_{d_i} \rangle^d (1 - k)} \quad (93)$$

Como apresentado na lista de hipóteses do modelo, quando a fração de líquido interdendrítico para uma classe de grãos i for nula ($\varepsilon_{d_i} = 0$), estes grãos são chamados de globulíticos e o seu envelope é simplesmente uma esfera completamente sólida. Neste caso, não é correto utilizar a Eq. (91) para o cálculo de sua velocidade de crescimento. Portanto, como neste caso $\varepsilon_{g_i} = \varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{e_i}$, a Eq. (91) é descartada e a velocidade de crescimento do envelope, $\bar{w}_{dl_i}$, é calculada através da Eq. (60).

A velocidade de crescimento do eutético pode ser calculada pelo modelo de Magnin e Kurz (1987). No caso de ligas Al-Si, Grugel e Kurz (1987) aplicaram este modelo e obtiveram a seguinte equação

$$\bar{w}_{ed}(m/s) = 1.81 \times 10^{-5} (\Delta T_E) \quad (94)$$

onde $\Delta T_E = T_E - T$ representa o super-resfriamento para o crescimento do eutético e T_E é a temperatura da reação eutética. Catalina et. al. (2003) apresentaram uma revisão sobre diversos modelos de cálculo para a velocidade de crescimento de estruturas eutéticas irregulares, como é o caso do eutético Al-Si.

4.6.3 Espessuras Efetivas de Difusão

Nos modelos multifásicos, alguns termos das equações macroscópicas de conservação de soluto envolvem integrais de superfície do fluxo por difusão através da interface, para o interior da fase. No presente modelo, como apresentado nas Eqs. (69) e (70), estes termos foram modelados através da teoria do filme fino definindo-se duas espessuras efetivas de

difusão, a saber δ_{dl_i} e δ_{sd_i} , permitindo o cálculo aproximado dos fluxos difusivos necessários.

A espessura δ_{dl_i} , que representa a espessura do filme de difusão ao redor dos envelopes de grão, é utilizada para o cálculo do fluxo de soluto trocado entre os envelopes e o líquido extradendrítico. Para o seu cálculo utilizou-se o modelo de Martorano et. al. (2003), que realizaram um balanço de soluto ao redor do envelope de grão, obtendo a seguinte equação final

$$\frac{\delta_{dl_i}}{R_i} = \frac{3R_i e^{Pe}}{(R_f^3 - R_i^3)} \int_{R_i}^{R_f} \left(\int_{R_i}^r \frac{e^{-Pe \frac{r'}{R_i}}}{r'^2} dr' \right) r^2 dr \quad (95)$$

onde $Pe_i = w_{dl_i} R_i / D_l$ é o número de Peclet para a classe de grãos i ; R_f é a meia-distância de separação média entre os envelopes equiaxiais, dada por

$$R_f = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (96)$$

onde n é a densidade de número de grãos, considerando a somatória de todas as classes que surgiram até um dado o instante. Dessa maneira, nota-se que as primeiras classes a nuclearem terão uma meia-distância de separação maior, o que intuitivamente é esperado já que esta medida é um indicativo do tamanho de grão final daquela classe. Existe uma solução analítica fechada para a integral dada pela Eq. (95). Esta solução está apresentada na Eq. (97).

$$\frac{\delta_{dl_i}}{R_i} = \frac{R_i}{(R_f^3 - R_i^3)} \left[\left(\frac{R_f R_i}{Pe} + \frac{R_i^2}{R_f^2} - R_f^2 \right) e^{-Pe \left(\frac{R_f}{R_i} - 1 \right)} - \left(\frac{R_i^2}{Pe} + \frac{R_i^2}{Pe^2} - \frac{R_f^3}{R_i} \right) + \right. \quad (97)$$

$$\left. Pe \frac{R_f^3}{R_i} \left(e^{-Pe \left(\frac{R_f}{R_i} - 1 \right)} \frac{Iv \left(Pe \frac{R_f}{R_i} \right)}{Pe \frac{R_f}{R_i}} - \frac{Iv(Pe)}{Pe} \right) \right]$$

para $Pe < 10^{-5}$

$$\frac{\delta_{dl_i}}{R_i} = \left(1 - \frac{3}{2} R_i \frac{(R_f^2 - R_i^2)}{(R_f^3 - R_i^3)} \right)$$

Nas Eqs. (86), (88) e (95), foi utilizado R_i , o raio instantâneo dos envelopes de grão da classe i . Este raio pode ser calculado a partir da velocidade de crescimento dos envelopes como

$$R_i = \left(\frac{3\varepsilon_{gi}}{4\pi n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (98)$$

A espessura δ_{sd_i} representa a espessura de difusão no sólido adjacente à interface com o líquido interdendrítico, permitindo o cálculo do fluxo de difusão de retorno ("back-diffusion"), geralmente presente nos modelos para a formação da microsegregação em ligas metálicas. Esta espessura também foi calculada utilizando-se o modelo proposto por Wang e Beckermann (1994), que ajustado para o presente problema torna-se

$$\delta_{sd_i} = \frac{\varepsilon_{s_i}}{6(\varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{d_i})} S_{II_i} \quad (99)$$

4.6.4 Modelo para Nucleação de Grãos

Uma das principais características do presente modelo matemático é a sua capacidade de prever o tamanho de grão final. Alguns modelos precursores, como o de Wang e Beckermann (1993), consideraram a chamada nucleação instantânea, no qual a nucleação dos grãos ocorre sempre na mesma temperatura, ou seja, no mesmo super-resfriamento ΔT . No presente modelo, a aplicação desta idéia significaria utilizar uma única classe de grãos. Desta forma, todos os substratos seriam ativados ao mesmo tempo e, portanto, o tamanho de grão final já estaria definido pela quantidade de substratos assumida inicialmente no modelo, sem sofrer efeito da taxa de resfriamento.

A previsão do efeito da taxa de resfriamento no tamanho médio de grão somente é possível se os grãos nuclearem em super-resfriamentos diferentes. A melhor forma de considerar a nucleação em super-resfriamentos diferentes é assumir que as partículas de substrato para nucleação apresentam uma distribuição de super-resfriamentos na qual são ativadas. Logo, assim como proposto por Thevoz et al. (1989), assumiu-se uma distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação, $dn/d\Delta T$. A partir desta distribuição, pôde-se calcular a densidade de número de grãos total presentes em sistema que resfriou até o super-resfriamento ΔT pela equação

$$n(\Delta T) = \int_0^{\Delta T} \frac{dn}{d\Delta T} d\Delta T \quad (100)$$

ou obter a densidade de número de grãos em uma dada classe de grãos como

$$n_i = \int_{(i-1)\Delta T_c}^{i\Delta T_c} \frac{dn}{d\Delta T} d\Delta T \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (101)$$

onde i é a classe de grãos; N é o número total de classes e ΔT_c é o intervalo de super-resfriamento em que cada classe nucleia, que deve ser definido como dado de entrada. Estas equações implicam na relação

$$n = \sum_{i=1}^N n_i \quad (102)$$

A distribuição de super-resfriamentos para nucleação é definida por $dn/d\Delta T$, que foi assumida no presente trabalho como normal (Gaussiana) ou log-normal. A distribuição normal está apresentada abaixo

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \varepsilon_l \frac{n_o}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma}\right)^2\right] \quad (103)$$

onde n_o é a densidade de número de partículas de substratos para nucleação, representando também a máxima densidade de grãos possíveis de surgirem no sistema se for assumido (como no presente modelo) que sobre cada partícula pode nuclear no máximo um único grão; ΔT_n é o super-resfriamento médio para nucleação e ΔT_σ é o desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos.

A distribuição log-normal de super-resfriamentos também foi utilizada no presente trabalho e foi originalmente proposta por Greer et al. (2000). Nesta proposta, considerou-se que o super-resfriamento no qual um grão poderia nuclear e crescer livremente dependia do tamanho da partícula de substrato, como indica a equação abaixo

$$\Delta T = \left(\frac{4\gamma_{sL}}{\Delta S_f d_p} \right) \quad (104)$$

onde γ_{sL} é a energia interfacial por unidade de área entre o sólido que nucleia e o líquido no qual está imerso; ΔS_f é a variação de entropia durante a fusão por unidade de volume e d_p é o diâmetro da partícula de substrato. Para completar o modelo, Greer et al. (2000) assumiram que o tamanho das partículas de substrato seguem a uma distribuição log-normal, como indicado abaixo

$$\frac{dn}{d(d_p)} = \varepsilon_l \frac{n_o}{\sigma d_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\ln(d_p) - \ln(d_o)}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (105)$$

onde d_o é a média geométrica da distribuição e σ é o seu desvio-padrão. Note que, a partir de uma distribuição de tamanhos de partículas de substratos, tem-se através das Eqs. (104) e (105) uma distribuição de super-resfriamentos.

O fator ε_l , que representa a fração de líquido extradendrítico, multiplicando as distribuições dadas pelas Eqs. (103) e (105) não aparece nas distribuições definidas originalmente, mas foram introduzidas por que se assumiu a hipótese de que os grãos somente podem nuclear nos substratos que estão presentes no líquido extradendrítico. Segundo o presente modelo, somente no líquido extradendrítico é possível existir algum super-resfriamento para causar a nucleação. Desta forma, a nucleação sobre um determinado tipo de partícula de substrato que é ativada no super-resfriamento ΔT , somente ocorre quando $T_L(\langle C_l \rangle^l) - T \geq \Delta T$, onde $T_L(\langle C_l \rangle^l)$ é a temperatura *liquidus* do líquido extradendrítico, que tem concentração de soluto $\langle C_l \rangle^l$ e T é a temperatura do sistema.

Ao se assumir alguma distribuição de super-resfriamentos, é possível calcular a densidade total de número de grãos, n , e a densidade relativa à classe de grãos i , denominada n_i , utilizando as Eqs. (100) e (101), respectivamente. As densidades n e n_i são utilizadas em algumas equações suplementares do modelo, especificamente as Eqs. (85), (86), (88) e (96). O super-resfriamento na qual uma determinada classe de grãos i começa a nuclear é dado por $i\Delta T_c$ e também é necessário na Eq. (90) para definir o instante de tempo onde ocorre o início da nucleação desta classe (t_{N_i}).

4.7 Resolução das Equações do Modelo Proposto

O sistema de equações apresentado na Tabela 1 em conjunto com as equações suplementares apresentadas no item 4.6 foi solucionado numericamente através do método dos volumes finitos, na sua formulação explícita [PATANKAR,1980]. O algoritmo de resolução foi implementado completamente em linguagem de computador ANSI C, utilizando um compilador Borland C++ Builder, versão 4.0. O código foi executado em um computador pessoal com processador Intel (Core 2 duo) e com 2 Gb de memória RAM.

4.8 Descrição do Modelo Multifásico Médio

Neste subitem serão apresentadas brevemente as equações do modelo proposto por Lameiras e Martorano (2007), pois estas foram também solucionadas por um algoritmo implementado no presente trabalho. Este algoritmo permitiu a obtenção de diversos resultados que puderam ser comparados com os resultados do presente modelo, permitindo uma análise importante de seu comportamento.

O modelo proposto por Lameiras e Martorano (2007) também assume o conceito de envelope de grão descrito no item 4.1 e apresenta diversas características semelhantes ao modelo proposto no presente trabalho. A principal diferença é a consideração apenas do tamanho médio de grão, sem acompanhar individualmente cada classe de grão de tamanho diferente, como foi feito no presente modelo. Desta forma, o presente modelo pode fornecer mais detalhes sobre a macroestrutura de grãos final. Outra diferença está relacionada com a modelagem da formação do eutético. No modelo de Lameiras e Martorano (2007), o eutético foi assumido nuclear e crescer na temperatura da reação eutética obtida no diagrama de fases binário.

No presente modelo a nucleação do eutético foi assumida ocorrer na temperatura do eutético, porém considerou-se o super-resfriamento necessário ao seu crescimento. Finalmente, a última diferença, que pode ser importante para determinadas ligas em certas condições de solidificação, está na consideração da difusão de soluto na fase sólida: no modelo de Lameiras e Martorano (2007) assumiu-se que a difusão na fase sólida era desprezível (modelo de Scheil), enquanto no presente modelo esta difusão foi considerada.

As principais equações do modelo proposto por Lameiras e Martorano (2007) estão apresentadas na Tabela 3. Na descrição destas equações, foram utilizados os símbolos equivalentes àqueles empregados no presente trabalho. Dois parâmetros extras foram definidos neste modelo: o raio médio dos grãos durante o crescimento, $\bar{R}$, e a concentração de área estendida entre envelopes e o líquido extradendrítico, S_{ld_ext} . Maiores detalhes sobre este modelo matemático podem ser encontrados na literatura (LAMEIRAS; MARTORANO, 2007; LAMEIRAS, 2006).

Tabela 3 - Resumo das equações principais apresentadas no modelo de Lameiras e Martorano (2007).

Equação do Modelo Matemático para Tamanho Médio de Grão

$$\frac{d\varepsilon_g}{dt} = S_{dl} \bar{w}_{dl} \quad (106)$$

$$\varepsilon_l = 1 - \varepsilon_g \quad (107)$$

$$\varepsilon_d = \varepsilon_g - \varepsilon_s - \varepsilon_e \quad (108)$$

$$\text{para } \varepsilon_d > 0$$

$$(1-k) \langle C_d \rangle^d \frac{d\varepsilon_s}{dt} = \varepsilon_d \frac{d\langle C_d \rangle^d}{dt} + \frac{S_{dl} D_l}{\delta_{dl}} (\langle C_d \rangle^d - \langle C_l \rangle^l) + \frac{S_{sd} D_s}{\delta_{sd}} (\langle C_d \rangle^d - \langle C_s \rangle^s) \quad (109)$$

$$\text{para } \varepsilon_d = 0, \quad \varepsilon_s = \varepsilon_g$$

$$\frac{d(\varepsilon_l \langle C_l \rangle^l)}{dt} = -\langle C_d \rangle^d S_{dl} \bar{w}_{dl} + \frac{S_{dl} D_l}{\delta_{dl}} (\langle C_d \rangle^d - \langle C_l \rangle^l) \quad (110)$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} - \rho \Delta H_f \frac{d(\varepsilon_s + \varepsilon_e)}{dt} = \dot{Q} \quad (111)$$

$$\frac{d(n\bar{R})}{dt} = \bar{w}_{ld_i} n \quad (112)$$

$$\frac{dS_{ld_ext}}{dt} = 8\pi \bar{w}_{ld_i} n \bar{R} \quad (113)$$

$$S_{ld_ext} = \varepsilon_l S_{ld_ext} \quad (114)$$

$$\bar{R} = \left[\frac{3(1-\varepsilon_l)}{4\pi n} \right]^{1/3} \quad (115)$$

$$\langle C_d \rangle^d = \frac{(T - T_f)}{m_l} \quad (116)$$

5 Resultados e discussão

Após a implementação, o presente modelo foi comparado aos resultados obtidos pelo modelo desenvolvido por Wang e Beckermann (1993) para simular a solidificação equiaxial dendrítica. Posteriormente foi realizada uma comparação com o modelo multigrãos desenvolvido por Quested e Greer (2004) para prever o tamanho de grão em ligas inoculadas em função da quantidade de partículas de inoculante, composição da liga e taxa de resfriamento. A seguir, foi realizada uma simulação visando comparar os resultados obtidos pelo presente modelo com os resultados obtidos pelo modelo multifásico médio desenvolvido por Lameiras e Martorano (2007). Em seguida, foi realizada uma análise paramétrica do presente modelo, visando analisar o efeito de algumas variáveis de processo no tamanho de grão final. Por fim, foram realizadas comparações com resultados de trabalhos experimentais obtidos por outros autores.

5.1 Simulação da Solidificação Equiaxial Dendrítica

O presente modelo é uma evolução do modelo desenvolvido por Wang e Beckermann (1993), consagrado na literatura e que serviu de base para diversos outros trabalhos (MARTORANO et.al., 2003; LAMEIRAS; MARTORANO, 1997; GANDIN et.al., 2008). Por isso, foi realizada uma simulação visando comparar os resultados obtidos pelos dois modelos.

O objetivo desta simulação é avaliar se os resultados obtidos pelo presente modelo apresentam concordância com os resultados obtidos por Wang e Beckermann (1993) e assim avaliar se o presente modelo é capaz de simular a solidificação equiaxial dendrítica.

O sistema modelado consiste de uma liga Al-5%Si que solidifica isotermicamente a partir de sua temperatura *liquidus*. Um fluxo de calor constante foi assumido sair do sistema, permitindo calcular o termo $\dot{Q}$ que aparece na equação da energia (Eq. (78)) a partir da taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação (Eq. (80)), ou seja, $R_{liq} = 45$ K/s. Foi considerado também que a nucleação é instantânea e ocorre com super-resfriamento nulo. Foram realizadas simulações para 3 diferentes densidades de núcleos (n_0): $2,4 \cdot 10^{11}$, $2,4 \cdot 10^8$ e $2,4 \cdot 10^5 \text{ m}^{-3}$. As propriedades termofísicas utilizadas nesta simulação estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados utilizados na comparação com o modelo de Wang e Beckermann (1993)

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
C_o	Concentração inicial de soluto (Si)	5,0	%peso
D_l	coeficiente de difusão do silício na fase líquida	3.10^{-9}	m^2/s
Γ	coeficiente de Gibbs-Thomson	$0,9.10^{-7}$	m.K
m_l	inclinação da linha liquidus	-7,7	K/%peso
k_o	coeficiente de partição	0,117	-
T_f	temperatura de fusão do metal puro	933	K
T_e	temperatura do eutético	850	K
ΔH_f	calor latente de solidificação	$9,50.10^8$	J/m^3
$\overline{\rho c_p}$	calor específico volumétrico	$2,35.10^6$	$J.m^{-3}.K^{-1}$

As curvas de resfriamento são apresentadas na forma adimensional, onde a temperatura e o tempo adimensionais foram definidos, respectivamente, como:

$$T^* = \frac{(T_0 - T_M)}{(T_0 - T_e)} \quad (117)$$

$$t^* = \frac{R_{liq} c_p t}{L} \quad (118)$$

onde T_0 é a temperatura inicial (temperatura *liquidus*) e T_e é a temperatura eutética. Os resultados obtidos através do presente modelo foram comparados aos resultados obtidos por Wang e Beckermann (1993) sob as mesmas condições. A comparação entre as curvas de resfriamento adimensionais está apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Curvas de resfriamento calculadas pelo modelo implementado comparadas com os resultados de Wang e Beckermann (1993) para diversas densidades de número de grãos equiaxiais n_0 .

Como pode ser visto no gráfico, praticamente não existe diferença entre as curvas obtidas pelo modelo de Wang e Beckermann (1993) e aquelas obtidas utilizando o modelo desenvolvido neste trabalho. Observa-se o efeito da densidade de núcleos nas curvas de resfriamento, em particular sobre a amplitude da recrescência, que é a diferença entre a temperatura máxima e a temperatura mínima obtidas durante a recrescência, que apresenta uma estreita relação com a estrutura de grãos final em processos reais.

5.2 Simulação da Solidificação Equiaxial Globulítica

Neste item, os resultados do presente modelo serão comparados com os do modelo multigrãos desenvolvido por Quested e Greer (2004) para estudar o efeito das variáveis de processo no tamanho de grão final. O sistema modelado por Quested e Greer é composto de alumínio comercialmente puro inoculado por partículas de TiB_2 presentes em uma liga-mãe de Al-5%Ti-1%B. O sistema apresenta diversos elementos de liga em concentrações relativamente pequenas, mas foi simplificado por um sistema binário Al-Ti, considerando alguns ajustes. Para isso, estes autores determinaram a distribuição de tamanhos de partículas de TiB_2 na liga-mãe. Estes tamanhos foram representados em uma distribuição log-normal dada pela Eq. (105), reescrita abaixo

$$\frac{dn}{d(d_p)} = \left(\frac{\varepsilon_l n_o}{\sigma d_p \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[- \left(\frac{\ln(d_p) - \ln(d_o)}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (105)$$

O modelo de Quested e Greer (2004) não simula o crescimento dendrítico, apenas o crescimento globulítico típico do início da solidificação. Além disso, não considera os mecanismos que param o crescimento dos grãos, como o encontro (“impingement”), ou a interação entre campos de soluto; portanto, este modelo não pode simular o crescimento dos grãos até o final da solidificação. Desta forma, este modelo tem o objetivo principal de prever apenas o número de grãos efetivamente nucleados. Com este objetivo, Quested e Greer (2004) utilizaram o modelo cinético proposto por Maxwell e Helawell (1975), que considera o sistema isotérmico e o líquido externo aos envelopes de grão com composição uniforme, igual à composição inicial (troca de soluto com o envelope foi desprezada). Os dados utilizados nesta simulação estão apresentados na Tabela 5 e os resultados na Figura 11.

Tabela 5 – Dados utilizados na comparação com o modelo de Quested e Greer (2004)

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
R_{liq}	Taxa de resfriamento	3,5	K/s
C_o	Concentração inicial de soluto (Ti)	$6,5 \cdot 10^{-3}$	% peso
D_l	Coeficiente de difusão do titânio no líquido	$2,52 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,42 \cdot 10^{-7}$	m.K
m_l	Inclinação da linha liquidus	37,0	K/% peso
k_o	Coeficiente de partição	10,1	-
T_f	Temperatura de fusão do metal puro	933	K
ΔH_f	Calor latente de solidificação	$9,5 \cdot 10^8$	J/m^3
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$2,58 \cdot 10^6$	$J \cdot m^{-1} K^{-1}$
d_o	Média geométrica dos tamanhos de partícula	0,681	μm
σ	Desvio padrão da distribuição	0,876	-
n_o	Densidade máxima de partículas	$7,3 \cdot 10^{13}$	m^{-3}
N	Número de classes de grãos	200	-
Δt	Passo de tempo	0.001	s

Figura 11 – Curvas de resfriamento calculadas pelo modelo implementado comparadas com os resultados de Quested e Greer (2004) . A curva é dada pelo super-resfriamento ΔT em função do tempo.

Pode-se observar pelas curvas de resfriamento que o presente modelo atinge um super-resfriamento ligeiramente maior antes da recalescência. Isso ocorre devido ao modelo de Quested e Greer (2004) utilizar o modelo de crescimento de grão proposto por Maxwell e Helawell (1975), que prevê velocidades maiores do que o modelo utilizado neste trabalho. A Figura 12 mostra a velocidade de crescimento dos grãos pertencentes à primeira classe de grãos a nuclear.

Figura 12 – Comparação entre a velocidade de crescimento da primeira classe de grãos a nuclear

Com uma menor velocidade de crescimento dos grãos, o sistema atinge um super-resfriamento maior já que a taxa de liberação de calor latente é menor. Quando o sistema atinge super-resfriamentos maiores, um número maior de classes de grãos são ativadas, o que pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 – Evolução da densidade de núcleos calculadas pelo modelo implementado comparado com os resultados de Quested e Greer (2004).

Como a densidade de núcleos ativados calculada pelo presente modelo é maior, logo o tamanho de grão médio final ($TG_{\text{médio}}$) será menor do que o obtido pelo modelo de Quested e Greer (2004), como pode ser observado na Tabela 6. Esta tabela contém também o instante de tempo onde se tem a temperatura mínima da recalescência ($t_{\text{recalescência}}$), o super-resfriamento máximo alcançado ($\Delta T_{\text{máx}}$) e a densidade de núcleos final (n).

Tabela 6 – Resultados obtidos na comparação com o modelo de Quested e Greer (2004)

	Presente Modelo	Quested-Greer
$t_{\text{recalescência}}$ (s)	0,073	0,07
$\Delta T_{\text{máx}}$ (K)	0,222	0,215
n (m⁻³)	4,62x10 ¹¹	4,39x10 ¹¹
$TG_{\text{médio}}$ (μm)	102	104

Neste caso, o tamanho de grão médio final foi calculado a partir da densidade final de número de grãos (n), através da equação (GREER et. al., 2000).

$$TG_{\text{médio}} = \left(\frac{0,5}{n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (119)$$

Diante dos resultados obtidos, o presente modelo foi considerado válido para simular os instantes iniciais da solidificação de ligas metálicas binárias, onde a solidificação é globulítica.

5.3 Comparação com Modelo Multifásico Médio

Neste subitem será realizada uma comparação com os resultados obtidos por Lameiras e Martorano (2007), que desenvolveram um modelo matemático para simular a solidificação equiaxial e avaliar o efeito das variáveis de processo no tamanho de grão médio final. Neste modelo os grãos de tamanhos diferentes não foram considerados individualmente em classes diferentes, como proposto no presente trabalho. O modelo desenvolvido por estes autores acompanha apenas o tamanho médio dos grãos ou envelopes de grão. Além disso, a difusão de soluto no sólido foi desprezada.

Nesta simulação foi considerada a distribuição normal (Gaussiana) de super-resfriamentos para nucleação proposta por Thévoz, Desbiolles e Rappaz (1989), como descrito pela Eq. (103), reescrita abaixo

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\varepsilon_l n_o}{\sqrt{2\pi} \Delta T_\sigma} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (103)$$

A Tabela 7 apresenta os dados utilizados nesta simulação e a Figura 14 e a Figura 15 mostram a comparação das curvas de resfriamento obtidas pelo presente modelo e pelo modelo médio. Observa-se que os resultados obtidos pelos dois modelos são praticamente idênticos. A evolução da fração de sólido total ($\varepsilon_s + \varepsilon_e$) pode ser vista na Figura 16.

Tabela 7 – Dados utilizados na comparação com o modelo de Lameiras Jr.

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
R_{liq}	Taxa de resfriamento	1,0	K/s
C_o	Concentração inicial de soluto (Si)	3,0	%peso
D_l	Coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$	m^2/s
D_s	Coeficiente de difusão do silício no sólido	0,0	m^2/s
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$0,9 \times 10^{-7}$	m.K
m_l	Inclinação da linha liquidus	-7,7	K/%peso
k_o	Coeficiente de partição	0,117	-
T_f	Temperatura de fusão do metal puro	933	K
ΔH_f	Calor latente de solidificação	$9,50 \times 10^8$	J/m^3
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$	$J.m^{-3}.K^{-1}$
ΔT_n	Super-resfriamento médio para nucleação	3,0	K
ΔT_σ	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos	1,0	-
n_o	Densidade máxima de partículas	$1,0 \times 10^7$	m^{-3}
N	Número de classes de grãos	200	-
Δt	Passo de tempo	0.001	s

Figura 14 – Comparação entre as curvas de resfriamento obtidas pelo presente modelo e as obtidas utilizando o modelo médio.

Figura 15 – Detalhe da curva de resfriamento na região da recalescência.

Figura 16 – Evolução da fração de sólido total prevista pelo presente modelo e pelo modelo médio.

Pode ser visto que a evolução de sólido total é igual para os dois modelos. Observa-se na Figura 16 uma mudança na inclinação da curva de fração de sólido total em função do tempo. Este ponto indica o início da solidificação eutética. A partir deste ponto, o presente modelo continua calculando a fração de sólido primário simultaneamente ao cálculo da fração de eutético.

O modelo médio neste ponto interrompe o cálculo da fração de sólido primário e passa a considerar que todo o sólido que se forma a partir deste ponto é eutético. O modelo médio considera que o eutético se forma e cresce exatamente na temperatura eutética conforme o calor é extraído, fixando a temperatura do sistema no valor da temperatura eutética da liga.

Por outro lado, o presente modelo considera que o eutético cresce segundo a Eq.(94) e não está diretamente associada à extração de calor. Desta forma, quando o calor é extraído, pode ocorrer tanto crescimento eutético como um aumento no super-resfriamento do sistema.

Apesar da diferença no equacionamento para o cálculo da evolução da fração de eutético, nota-se que os resultados obtidos pelos dois modelos são iguais. A Figura 17 mostra em detalhe somente a evolução da fração de eutético.

Figura 17 – Evolução da fração de eutético prevista pelo presente modelo e pelo modelo médio.

A Figura 18 apresenta a evolução da densidade de núcleos ativados para os dois modelos. Como mostrado, a densidade de grãos final obtida pelos dois modelos é praticamente a mesma, portanto, o tamanho de grão médio final previsto pelos dois modelos deverá ser praticamente o mesmo.

Figura 18 – Evolução da densidade de núcleos calculadas pelo presente modelo comparadas com os resultados obtidos pelo modelo médio.

A Figura 19 mostra a evolução do raio de grão médio calculado pelos dois modelos. Neste ponto é interessante notar que o raio de grão médio ($\bar{R}$) calculado pelo modelo médio é dado por:

$$\bar{R} = \left(\frac{3(1 - \varepsilon_l)}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (120)$$

enquanto que para o presente modelo, é possível calcular o raio dos grãos de cada classe de grãos (R_i)

$$R_i = \left(\frac{3\varepsilon_{gi}}{4\pi n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (121)$$

e o raio médio é dado por:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i R_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (122)$$

Figura 19 – Evolução do raio médio dos grãos calculada pelo presente modelo comparada com os resultados obtidos pelo modelo médio.

Observa-se que o raio médio de grão final previsto pelos dois modelos é de aproximadamente 3000 μm . Ao se calcular o raio médio de grãos utilizando a equação deduzida por Greer et. al. (2000) (Eq.(119)) obtém-se o valor de 1915 μm . Essa diferença se

deve ao fato de que a Eq.(119) nos dá o valor do tamanho de grão médio ($TG_{médio}$) medido pelo comprimento do intercepto linear médio ($\bar{l}$), em uma seção bidimensional da estrutura. A relação entre o intercepto linear médio e o diâmetro de grão médio ($\bar{D}$) não é imediata, sendo que depende da geometria do grão, assumido por Greer et.al. (2000) como sendo um tetracaidecaedro, mas principalmente depende da distribuição de tamanhos de grão na amostra. Considerando a distribuição log-normal utilizada por Greer et.al. (2000), tem-se a seguinte relação:

$$\bar{l} = \frac{\bar{D}}{1,686} \quad (123)$$

Pela Figura 19 observamos que o valor máximo do raio médio é atingido mais rapidamente nos cálculos realizados pelo presente modelo. Isso ocorre devido à diferença no cálculo de área interfacial entre os envelopes e o líquido extradendrítico nos dois modelos (Figura 20).

Figura 20 – Evolução da área total de envelope (S_e) calculada pelo presente modelo comparada com os resultados obtidos pelo modelo médio.

Como pode ser visto, o modelo médio prevê que a concentração de área de envelopes atinge valores maiores, e principalmente decresce a uma taxa menor. A Figura 20 ilustra também a evolução da fração de grãos prevista pelos dois modelos. Nota-se que a fração de

grãos prevista pelo presente modelo atinge o valor unitário mais rapidamente. Isso quer dizer que neste instante, todo o sistema será composto pela fase sólido primário (ε_s) e líquido interdendrítico (ε_d), assim a área interfacial de envelopes atinge o valor zero.

Isso ocorre porque em ambos os modelos foi aplicada a correção de Avrami para corrigir a sobreposição e encontro ("impingement") entre os envelopes, que consiste em multiplicar a concentração de área interfacial estendida pela fração de líquido extradendrítico ($\varepsilon_l = 1 - \varepsilon_g$). A Eq.(86) reescrita abaixo define a concentração de área interfacial para o presente modelo para cada.

$$S_e = \sum S_{dl_i} = \varepsilon_l \sum S_{EXT_dl_i} = \varepsilon_l \sum n_i 4\pi R_i^2 \quad (86)$$

A razão para o decréscimo mais lento da concentração de área interfacial de envelopes prevista pelo modelo médio é que o modelo médio prevê uma fração de líquido extradendrítico residual que permanece até o fim da solidificação eutética.

A diferença entre as frações de grãos previstas pelos dois modelos é causada pela diferença de velocidade de crescimento dos grãos nos instantes iniciais da solidificação. O presente modelo prevê velocidades maiores de crescimento, devido ao menor enriquecimento em soluto pelo líquido extradendrítico. O modelo médio, por prever no início da solidificação concentração de área interfacial de envelopes maior, faz com que o líquido extradendrítico seja enriquecido em soluto mais rapidamente. Essa pequena diferença na concentração do líquido extradendrítico nos instantes iniciais da solidificação leva a maiores velocidades de crescimento dos grãos, conforme Eq.(91), o que leva à diminuição da fração de líquido extradendrítico, que por sua vez leva à diminuição da concentração de área interfacial de envelopes, como mostra a Eq. (86). A Figura 21 ilustra a diferença entre a composição do líquido extradendrítico $\langle C_l \rangle^l$ calculada pelos dois modelos.

Figura 21 – Concentração do líquido extradendrítico em função do tempo calculada pelo presente modelo comparada com os resultados obtidos pelo modelo médio.

O salto no valor da concentração do líquido extradendrítico apresentado na curva do presente modelo ocorre no momento em que a fração deste líquido torna-se praticamente nula. Neste momento a composição do líquido extradendrítico passa a ser calculada como sendo igual à do líquido interdendrítico.

Diante do exposto acima, pode ser visto que existem algumas diferenças entre os dois modelos, porém as diferenças concentram-se no modelo microscópico (velocidade de crescimento dendrítico, área de envelopes, rejeição de soluto dos envelopes para o líquido externo). Entretanto, pouca diferença existe no tamanho de grão final, nas curvas de resfriamento e na curva de evolução da fração de sólido previstos por estes modelos.

Uma diferença entre o presente modelo e o modelo multifásico médio é a sua capacidade de prever a distribuição de tamanhos de grão final, assim como acompanhar a evolução desta distribuição. A Figura 22 e a Figura 23 mostram a evolução da distribuição de tamanhos de grão prevista para esta simulação, para os instantes iniciais e finais da solidificação respectivamente.

Figura 22 – Evolução da distribuição de tamanhos de grão com o tempo para os instantes iniciais da solidificação.

Figura 23 – Evolução da distribuição de tamanhos de grão com o tempo para os instantes finais da solidificação.

A Figura 22 mostra a rápida mudança no perfil de tamanhos de partículas no início da solidificação, enquanto a nucleação de novos grãos ainda está ocorrendo. A Figura 23 mostra

que, após estabelecido o perfil de distribuição de tamanhos de grão este pouco se altera, pois o presente modelo considera que, após ocorrida a transição do crescimento globulítico para o crescimento dendrítico, a velocidade de crescimento dos grãos será a mesma, dada pela Eq.(91).

5.4 *Análise paramétrica do modelo proposto*

Neste item será realizada uma análise paramétrica do modelo implementado. Serão avaliados os efeitos das variáveis de processo (taxa de resfriamento, composição da liga e quantidade de inoculante) e também o efeito do tipo de inoculante (super-resfriamento médio para nucleação) no tamanho de grão e no comportamento do modelo em geral. Será considerada a distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação proposta por Thévoz, Desbiolles e Rappaz [1989], dada pela Eq.(103)). Serão conduzidas diversas simulações, onde as variáveis que não estiverem sendo alteradas serão mantidas nos valores indicados na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados de referência para a análise paramétrica.

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
R_{liq}	Taxa de resfriamento	2,0	K/s
C_o	Concentração inicial de soluto (Si)	3,0	%peso
D_l	coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$	m^2/s
Γ	coeficiente de Gibbs-Thomson	$0,9 \times 10^{-7}$	m.K
m_l	inclinação da linha liquidus	-7,7	K/%peso
k_o	coeficiente de partição	0,117	-
T_f	temperatura de fusão do metal puro	933	K
ΔH_f	calor latente de solidificação	$9,50 \times 10^8$	J/m ³
$\overline{\rho c_p}$	calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$	J.m ⁻³ .K ⁻¹
ΔT_n	Super-resfriamento médio para nucleação	3,0	K
ΔT_σ	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos	1,0	-
n_o	Densidade máxima de partículas	$2,4 \times 10^8$	m ⁻³
N	Número de classes de grãos	200	-
Δt	Passo de tempo	0.001	s

5.4.1 Análise do efeito da taxa de resfriamento

Neste item será avaliado o efeito da variação da taxa de resfriamento no comportamento do modelo e assim obter a previsão do tamanho de grão médio final. As taxas de resfriamento no líquido, imediatamente antes do início da solidificação (R_{liq}) serão definidas como $R = 0,5$ e $R = 8,0$ K/s possibilitando a utilização da Eq. (80) para o cálculo de $\dot{Q}$. As demais condições serão mantidas de acordo com a Tabela 8. A Figura 24 e a Figura 25 mostram o detalhe das curvas de resfriamento na região da recalescência e a evolução da densidade de núcleos ativados, respectivamente.

Figura 24 – Curvas de resfriamento calculadas para diferentes valores de taxa de resfriamento (R_{liq}).

Observa-se pela Figura 24 que, com o aumento da taxa de resfriamento, o máximo super-resfriamento atingido antes da recalescência é maior, fazendo com que um número maior de núcleos seja ativado, como pode ser visto na Figura 25.

Figura 25 – Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes valores de taxa de resfriamento

Com o presente modelo é possível acompanhar a evolução do tamanho de cada classe de grãos, assim é possível verificar o efeito da variação da taxa de resfriamento na evolução

do tamanho de grão de grãos que nuclearam em valores diferentes de super-resfriamento. O tamanho de grão instantâneo de cada classe de grãos será calculada pela Eq.(121), reescrita abaixo.

$$R_i = \left(\frac{3\epsilon_{g_i}}{4\pi n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (121)$$

A Figura 26 mostra a evolução do tamanho de grão de três diferentes classes, nucleadas em valores de super-resfriamento (ΔT_c) diferentes. Observa-se que, o aumento da taxa de resfriamento levou a tamanhos de grão menores para todas as classes de grãos, sendo que o tamanho de grão médio caiu de 5000 μm para 4300 μm quando a taxa de resfriamento foi alterada de $R_{\text{liq}}=0,5\text{K/s}$ para $R_{\text{liq}}=8,0\text{K/s}$. Este resultado está consistente, pois sabe-se que um aumento na taxa de resfriamento leva a estruturas de grão mais refinadas. Este efeito já foi observado em outros trabalhos (AGUIAR, 2007; LAMEIRAS, 2006), porém não com a possibilidade de avaliar o crescimento de cada grão separadamente.

A Figura 26 mostra também que, para a taxa de resfriamento $R_{\text{liq}}=8,0\text{K/s}$ a diferença entre o tamanho de grão dos grãos nucleados em diferentes valores de super-resfriamento é menor. Isso ocorre pois, quanto maior a taxa de resfriamento, menor será o intervalo de tempo para nucleação, como pode ser visto pela Figura 31. Neste caso, para a taxa de resfriamento $R_{\text{liq}}=8,0\text{K/s}$, o intervalo de tempo para nucleação foi de aproximadamente 1,0 segundo, enquanto que para a taxa de resfriamento $R_{\text{liq}}=0,5\text{K/s}$ este intervalo foi de aproximadamente 6,0 segundos. Isso mostra que taxas de resfriamento mais elevadas levam a uma estrutura de grãos mais homogênea.

a)

b)

Figura 26 –Evolução do tamanho de grão de três classes distintas: a) $R_{liq}=0,5K/s$; b) $R_{liq}=8,0K/s$.

A Figura 26 mostra a mudança na inclinação das curvas de evolução de tamanho de grão com o tempo. Esta mudança de inclinação se deve à diminuição da fração de líquido extradendrítico, que corrige o raio de grãos por meio da correção de Avrami, como ilustra a Figura 27.

Figura 27 –Evolução da fração de líquido extradendrítico; $R_{liq}=0,5K/s$

A Figura 28 mostra que nos instantes iniciais da solidificação ocorre um ponto de inflexão, que marca o ponto onde inicia-se a recalescência. Isso ocorre porque o aumento da temperatura do sistema causa a diminuição da concentração do líquido interdendrítico, já que uma das hipóteses do presente modelo é a de que a composição do líquido interdendrítico é a composição de equilíbrio, dada pelo diagrama de fases. Assim a velocidade de crescimento dos envelopes, que é proporcional à diferença entre as concentrações dos líquidos interdendrítico e extradendrítico ($\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l$) diminui com o aumento de temperatura ocorrido durante a recalescência. A Figura 29 mostra a diferença entre as composições dos líquidos interdendrítico e extradendrítico.

Figura 28 –Detalhe das curvas de evolução do tamanho de grão; $R_{liq}=0,5K/s$

Figura 29 –Concentração dos líquidos interdendrítico e extradendrítico para $R_{liq}=0,5K/s$.

5.4.2 *Análise do efeito da composição da liga*

Neste item será avaliado o efeito da variação da concentração média de soluto na liga. Sabe-se que o aumento da concentração média de soluto provoca uma diminuição da velocidade de crescimento (MAXWELL e HELLAWELL, 1975; GREER et. al, 2000), sendo que este efeito é medido pelo chamado fator de restrição ao crescimento, GRF (“growth restriction factor”), dado por

$$GRF = m_l (k_o - 1)C_o \quad (124)$$

Com o aumento da concentração inicial de soluto na liga, a difusão deste soluto passa a limitar o crescimento dos grãos, fazendo com que um maior super-resfriamento seja atingido antes que este grão ocupe o líquido extradendrítico. Logo, este líquido atinge um super-resfriamento maior, resultando na ativação de um maior número de substratos (aumentando o número de núcleos). Um maior número de núcleos representa um menor tamanho médio de grão final.

Nesta simulação, serão avaliadas duas composições iniciais (1% Si e 9% Si), enquanto os demais parâmetros serão mantidos iguais aos da Tabela 8. A Figura 30 mostra o efeito da variação da composição inicial na densidade de núcleos ativados. A Figura 30 mostra o efeito de refino da estrutura causado pela variação da composição da liga. A Figura 31 mostra o efeito na velocidade de crescimento da primeira classe de grãos a nuclear. Com isso, o aumento da concentração de soluto na liga de 1%Si para 9%Si provocou uma diminuição do tamanho de grão médio final de 1,95mm para 1,28mm, coerente com os resultados disponíveis na literatura.

Figura 30 – Curvas da densidade de núcleos calculada para diferentes composições (C_0) da liga.

Figura 31 – Velocidade de crescimento da primeira classe de grãos a nuclear para diferentes composições da liga. Al-Si.

5.4.3 Análise do efeito da quantidade de inoculante

Neste item será avaliado o efeito da quantidade de inoculante adicionada ao banho líquido. Sabe-se que o aumento desta quantidade leva a uma estrutura de grãos mais refinada e modificações nas curvas de resfriamento, como confirmado por vários autores (WANG; BECKERMANN, 1993; GREER et. al., 2000; QUESTED; GREER, 2004).

Segundo o presente modelo, a quantidade de inoculante pode ser alterada variando-se o parâmetro n_o , definido nas equações Eq. (103) que determina a densidade total de número de partículas de inoculante ou a densidade máxima de grãos, pois assumiu-se que apenas um grão poderia nuclear sobre uma partícula (hipótese 13). Os demais parâmetros foram mantidos iguais aos da Tabela 8. A Figura 32 mostra as curvas de resfriamento obtidas nesta simulação.

Figura 32 – Curvas de resfriamento em função da densidade máxima de núcleos

Pode-se observar que o aumento da adição de inoculante levou a recalescência a ocorrer mais cedo e em uma temperatura maior. Isso ocorre porque a adição de inoculantes faz com que um maior número de núcleos seja ativado para um mesmo valor de super-resfriamento. Esses núcleos passam a crescer e a fração de sólido evolui mais rapidamente do que comparado com um nível menor de adição de inoculantes. Desta forma o calor latente é liberado em uma taxa maior em instantes anteriores, causando o aumento da temperatura e portanto a formação da recalescência mais cedo. A Figura 33 mostra a evolução da fração de sólido no início da solidificação para os dois casos. A Figura 33 mostra que a taxa de

liberação de calor latente é muito maior no início da solidificação para a liga cuja densidade máxima de núcleos é $n_o = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3}$ do que na liga cuja densidade máxima de núcleos é $n_o = 2,4 \cdot 10^6 \text{ m}^{-3}$.

Figura 33 – Evolução da fração de sólido em função da densidade máxima de núcleos

5.5 Efeito simultâneo das variáveis

Neste item será estudado o efeito combinado da alteração de duas variáveis simultaneamente sobre o tamanho de grão final da amostra. Assim como no sub-item anterior, serão alterados os valores das variáveis em estudo para cada caso e as demais serão mantidas iguais às mostradas na Tabela 8.

5.5.1 Efeito da quantidade de inoculantes sob diferentes taxas de resfriamento

Neste item será avaliado o efeito do aumento da quantidade de inoculante, medido neste caso pela densidade máxima de núcleos n_0 . Como esperado, o aumento da adição de inoculantes provoca a diminuição do tamanho médio de grão para todas as taxas de resfriamento estudadas. Entretanto observa-se que com o aumento da adição de inoculante estabelece-se um patamar, configurando a saturação da amostra.

Observa-se que, para taxas de resfriamento superiores a 1,0 K/s, o aumento desta taxa praticamente não tem efeito sobre o refino de grão. Na realidade, durante as simulações foi observado que para taxas de resfriamento acima de 5K/s, atinge-se um determinado valor de super-resfriamento que causa a ativação de praticamente todos os substratos presentes no líquido. Pode-se observar também que o patamar de tamanho de grão mínimo é atingido em tamanhos de grão menor quanto maior for a taxa de resfriamento. A Figura 34 e a Figura 35 mostram os resultados obtidos.

Figura 34 – Efeito da adição de inoculantes para diferentes condições de solidificação

Figura 35 – Efeito de refino de grão causado pelo aumento da taxa de resfriamento para diferentes níveis de adição de inoculantes

Existe uma correlação empírica utilizada na indústria de fundição que relaciona o tamanho de grão à diferença entre a temperatura máxima (T_u) e mínima (T_L) obtida durante a recalescência. Observa-se experimentalmente que o tamanho de grão final é proporcional a

esta diferença (APELIAN et. al., 1984). Logo, o presente modelo foi utilizado para verificar esta relação, que foi obtida para diversas taxas de resfriamento, variando-se a adição de inoculante. A Figura 36 mostra os resultados obtidos, confirmando as observações experimentais.

Estes resultados mostram que, para fins práticos, seria melhor trabalhar com taxas de resfriamentos maiores, pois o tamanho da recalescência ($T_u - T_L$) seria mais sensível ao tamanho de grão, facilitando a sua previsão. Por outro lado, taxas de resfriamento maiores implicam em uma maior extração de calor, resultando em maiores gradientes de temperatura no interior das amostras. Estes gradientes acentuados poderiam inviabilizar a análise térmica, pois a solidificação começaria em instantes diferentes para regiões diferentes da amostra, tornando muito complexa a interpretação das curvas de resfriamento.

Figura 36 – Relação entre o tamanho de grão da amostra e a diferença entre a temperatura máxima e a mínima durante a recalescência.

5.5.2 Efeito da composição da liga sob diferentes taxas de resfriamento

Neste item será avaliado o efeito da concentração de soluto na liga sobre o tamanho de grão final, em diferentes taxas de resfriamento. Como visto anteriormente, o teor de soluto da liga diminui a velocidade de crescimento dos grãos, diminuindo a taxa de liberação de calor latente e assim permitindo que maiores super-resfriamentos sejam atingidos. Com isso um maior número de núcleos é ativado, diminuindo o tamanho de grão. Figura 37 mostra os resultados obtidos nesta simulação.

Figura 37 – Efeito do teor de soluto da liga no tamanho de grão para diferentes taxas de resfriamento

Pode-se observar que, conforme mostrado anteriormente, o aumento do teor de soluto causa um refino da estrutura de grãos, porém, para taxas de resfriamento acima de 1K/s atinge-se o tamanho de grão mínimo, indicando que o número máximo de substratos foi ativado. Nota-se uma semelhança muito grande neste comportamento com aquele observado anteriormente para diferentes adições de inoculante (Figura 34). Para taxas de resfriamento baixas observa-se que a composição da liga desempenha um papel mais importante no refino da estrutura de grãos.

5.5.3 Efeito da taxa de resfriamento para diferentes tipos de inoculante

Nesta simulação, foi avaliado o efeito da taxa de resfriamento em função do tipo de inoculante, que foi alterado variando-se o super-resfriamento médio para nucleação (ΔT_n). A Figura 38 mostra os resultados obtidos. Observa-se que o efeito da taxa de resfriamento é mais pronunciado para valores maiores de ΔT_n , o que é esperado, pois atinge-se maiores super-resfriamentos em maiores taxas de resfriamento, aumentando a quantidade dos substratos ativados quando o ΔT_n é maior. Para valores muito baixos de ΔT_n , mesmo uma taxa de resfriamento relativamente baixa faria com que uma grande parcela dos substratos fosse ativada, diminuindo a relevância da taxa de resfriamento no refino da estrutura de grãos. Desta forma, este resultado mostra que quando um inoculante comercial é adicionado, onde se tem $\Delta T_n \sim 0$, a taxa de resfriamento teria um papel menor no refino de grão.

Figura 38 – Efeito da taxa de resfriamento no tamanho de grão para diferentes tipos de inoculante.

5.6 Comparação com resultados experimentais

Nesta seção serão realizadas simulações visando reproduzir resultados experimentais obtidos por diversos autores. Em todas as simulações realizadas visando comparar os resultados obtidos pelo presente modelo com os resultados experimentais foi necessário ajustar um ou mais dados de entrada, seja a taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação (R_{liq}) ou os parâmetros que definem a distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação (ΔT_n , ΔT_σ e n_0).

Os ajustes feitos na distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação, dado que a taxa de resfriamento foi fornecida, foram realizados com base na tentativa e erro, até que os resultados obtidos de tamanho de grão em função da composição da liga ou em função da taxa de resfriamento fossem o mais próximo possível dos resultados obtidos experimentalmente.

Existem infinitas combinações dos três parâmetros que definem a distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação (ΔT_n , ΔT_σ e n_0) que levam a um mesmo resultado de tamanho de grão em função da taxa de resfriamento ou em função da composição da liga. Neste trabalho foi utilizado o critério de escolha dos parâmetros de maneira que os resultados do super-resfriamento máximo atingido durante o período de nucleação dos grãos em cada

simulação fossem coerentes com os valores observados experimentalmente ou previstos por modelos anteriores.

Nos casos em que a taxa de resfriamento também não foi fornecida, foram utilizadas informações sobre o aparato utilizado para a solidificação das amostras, por exemplo, para solidificação em coquilha foi definida a taxa de resfriamento $R_{liq}=1,5K/s$ e para solidificação em molde de areia foi adotado o valor de $R_{liq}=0,75K/s$.

5.6.1 Análise do teor de soluto no tamanho de grão de ligas inoculadas

Como visto na análise paramétrica, o aumento do teor de soluto da liga leva ao refino do tamanho de grão. Neste item serão comparados os resultados obtidos pelo presente modelo com os resultados experimentais obtidos por Johnsson (1995), que estudou o efeito do aumento do teor de silício no tamanho de grão em ligas Al-Si inoculadas com partículas de TiB_2 provenientes de uma liga mãe Al-5%Ti-1%B.

A taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação foi monitorada por Johnsson (1995) e o valor foi mantido constante no valor de $R_{liq}=1,0K/s$. Nesta simulação foi necessário ajustar os parâmetros da distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação, cuja equação está rerepresentada abaixo

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\varepsilon_i n_o}{\sqrt{2\pi} \Delta T_\sigma} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (103)$$

Os parâmetros ajustados (ΔT_n , ΔT_σ e n_o) estão definidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Johnsson (1995).

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
R_{liq}	Taxa de resfriamento	1,0	K/s
D_l	Coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$	m^2/s
D_s	Coeficiente de difusão do silício no sólido	$2,0 \times 10^{-12}$	m^2/s
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$	m.K
m_l	Inclinação da linha liquidus	-6,60	K/%peso
k_o	Coeficiente de partição	0,11	-
T_f	Temperatura de fusão do metal puro	933	K
ΔH_f	Calor latente de solidificação	$9,5 \times 10^8$	J/m ³
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$	J.m ⁻³ .K ⁻¹
S_{II_i}	Distância entre braços secundários	(*)	μm
ΔT_n	Super-resfriamento médio para nucleação	3,2	K
ΔT_σ	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos	1,2	K
n_o	Densidade máxima de partículas	$9,0 \times 10^{12}$	m ⁻³
N	Número de classes de grãos	200	-
Δt	Passo de tempo	$1,0 \times 10^{-4}$	s

*Valor dado pela Eq. (90) e Tabela 2

Nestas simulações, o valor máximo de super-resfriamento atingido durante o intervalo de tempo no qual a nucleação ocorre variou de 0,5 a 1,1K, com o aumento do teor de silício da liga de 0,5% para 9%. Estes resultados estão coerentes com o observado experimentalmente para ligas Al-Si inoculadas com partículas de TiB₂ (ARANGO, 2009).

A Figura 39 mostra os resultados obtidos pelo presente modelo comparados com os resultados experimentais obtidos por Johnsson (1995).

Figura 39 – Efeito do teor silício no tamanho de grão

Nos resultados experimentais observa-se que existe um ponto de mínimo na curva tamanho de grão *versus* teor de Si por volta do valor de 3% Si em massa. O presente modelo não prevê este efeito, sendo que para valores crescentes do teor de silício na liga o presente modelo prevê tamanhos de grão cada vez menores, como mostrado na Figura 39 e como já foi observado em simulações anteriores.

Conforme visto anteriormente, o aumento do teor de soluto na liga provoca uma diminuição da velocidade de crescimento dos grãos, fazendo com que seja atingido um valor maior de super-resfriamento, ativando uma fração maior das partículas de inoculante disponíveis. Este efeito já foi previsto por outros modelos (MAXWELL e HELLAWELL, 1975; GREER et. al, 2000) e é medido pelo fator de restrição ao crescimento, GRF (“growth restriction factor”), dado por

$$GRF = m_l (k_o - 1)C_o \quad (124)$$

Ainda não se sabe o motivo desta mudança de comportamento observada experimentalmente. Uma das hipóteses é a de que o silício em excesso prejudica a ativação das partículas de inoculante, reagindo com estas. Este efeito é conhecido na literatura como “envenenamento” por silício.

No caso do presente modelo, isso representaria uma alteração na curva de distribuição de super-resfriamentos para nucleação, de modo que só seria possível modelar este efeito conhecendo exatamente o mecanismo de atuação do silício nas partículas de TiB₂.

5.6.2 Análise da taxa de resfriamento na microsegregação.

Neste item foi realizada uma comparação entre os resultados obtidos pelo presente modelo com os resultados experimentais obtidos por Eskin et. al. (2005), que estudaram o efeito do teor de Cu e da taxa de resfriamento no tamanho de grão, no espaçamento entre os braços secundários e na microsegregação em ligas Al-Cu não inoculadas.

Foram realizadas duas séries de simulações: a primeira o sistema modelado corresponde a uma liga Al-2,12%Cu, que foi escolhida para determinar os parâmetros da distribuição normal de super-resfriamentos dada pela Eq.(103) reapresentada abaixo.

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left(\frac{\varepsilon_l n_o}{\sqrt{2\pi} \Delta T_\sigma} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (103)$$

A segunda série de simulações foi realizada utilizando a mesma distribuição de super-resfriamentos para nucleação determinada na primeira série, porém neste caso o sistema consiste de uma liga Al-1,86%Cu, que logo após o término da solidificação foi temperada para evitar a homogeneização e conseqüente dissolução das partículas de segunda fase presentes no eutético.

Em seu trabalho Eskin et. al. (2005) definiram o que chamaram de taxa de resfriamento total (R_{total}), dada por

$$R_{total} = \frac{\Delta T_{sol}}{\Delta t_{sol}} \quad (125)$$

onde ΔT_{sol} é o intervalo de temperaturas no qual a solidificação ocorre e Δt_{sol} é o intervalo de tempo durante o qual a solidificação ocorre.

Durante as simulações foi observado que a taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação (R_{liq}) e a taxa de resfriamento total apresentam a seguinte relação:

$$R_{liq} \cong 4.0 R_{total} \quad (126)$$

A Tabela 10 mostra os dados utilizados nesta simulação.

Tabela 10 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Eskin et. al. (2005)

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
C_o	Concentração inicial de soluto (Cu)	2,12 e 1,86	%peso
D_l	Coefficiente de difusão do cobre no líquido	$5,0 \times 10^{-9}$	m^2/s
D_s	Coefficiente de difusão do cobre no sólido	$5,0 \times 10^{-13}$	m^2/s
Γ	Coefficiente de Gibbs-Thomson	$2,41 \times 10^{-7}$	m.K
m_l	Inclinação da linha liquidus	-3,37	K/%peso
k_o	Coefficiente de partição	0,17	-
T_f	Temperatura de fusão do metal puro	933	K
ΔH_f	Calor latente de solidificação	$1,02 \times 10^9$	J/m^3
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$3,4 \times 10^6$	$J.m^{-3}.K^{-1}$
S_{II_i}	Distância entre braços secundários	(*)	μm
ΔT_n	Super-resfriamento médio para nucleação	4,5	K
ΔT_σ	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos	1,3	-
n_o	Densidade máxima de partículas	$3,0 \times 10^9$	m^{-3}
N	Número de classes de grãos	200	-
Δt	Passo de tempo	$0.001/R_{liq}$	s

*Valores dados pela Eq.(90).

O valor do espaçamento entre os braços secundários das dendritas instantâneo, S_{II_i} , dado em μm , foi calculado para cada classe de grãos pela Eq. (90) reescrita abaixo.

$$S_{II_i} = S_{II_inicial} + A(t - t_{n_i})^a \quad (90)$$

No caso das ligas Al-Cu, o valor do expoente $a = 0,39$ foi tirado de Bamberger et. al. (1987). O fator $A=16,4$ foi obtido por meio de ajuste dos resultados experimentais de espaçamento entre braços secundários obtidos por Eskin et. al. (2005) ao final da solidificação.

A Figura 40 mostra os resultados da variação do tamanho de grão médio em função da taxa de resfriamento total, obtidos na primeira série de simulações.

Figura 40 – Tamanho de grão em função da taxa de resfriamento total

A Figura 40 mostra uma boa aderência entre os resultados obtidos pelo presente modelo e os resultados experimentais. Foi verificado que, utilizando a distribuição normal de super-resfriamentos definida pelos parâmetros (ΔT_n , ΔT_σ e n_0) apresentados na Tabela 10, o valor do super-resfriamento máximo obtido durante a nucleação dos grãos variou de 2,5K para 8,3K, respectivamente para a mínima e a máxima taxa de resfriamento utilizada. Como neste caso não são adicionados inoculantes à liga, os valores de super-resfriamento obtidos foram considerados coerentes com o que se observa experimentalmente.

Após a determinação da distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação que melhor se ajustou aos resultados experimentais, foi conduzida a segunda série de simulações, visando reproduzir os resultados de fração de eutético de não-equilíbrio em função da taxa de resfriamento total obtidos por Eskin et. al. (2005). Neste caso, como o teor de cobre na liga (1,86% Cu) está abaixo do limite de solubilidade (5,65% Cu) a fração de eutético prevista pela regra das alavancas de equilíbrio é nula.

A Figura 41 mostra a comparação entre a variação da fração de eutético obtida em função da taxa de resfriamento total obtida experimentalmente e a prevista pelo presente modelo. Também está indicada a fração de eutético máxima teórica, prevista pelo modelo de Scheil.

Figura 41 – Fração de eutético em função da taxa de resfriamento total

Pode-se observar que os resultados experimentais mostram uma variação maior da fração de eutético em função da taxa de resfriamento total do que o previsto pelo presente modelo.

Os resultados experimentais indicam um ponto de máximo na curva de fração de eutético em função da taxa de resfriamento total em torno do valor de $R_{total} = 1,0\text{K/s}$. O presente modelo prevê que o ponto de máximo da curva ocorre em torno do valor de $R_{total} = 50,0\text{K/s}$, que corresponde a uma taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação de $R_{liq} = 200,0\text{K/s}$. A Figura 42 mostra em detalhe o ponto de máximo na curva obtida pelo presente modelo.

Sarreal e Abbaschian (1986) estudaram o efeito da taxa de resfriamento na microsegregação de ligas Al-Cu e Al-Si. Eles verificaram que o ponto de máximo na curva de fração de eutético em função da taxa de resfriamento ocorre em torno do valor de $R_{liq} = 180,0\text{K/s}$. Porém, os resultados obtidos por Sarreal e Abbaschian (1986) foram para solidificação colunar, enquanto que os resultados obtidos pelo presente modelo são para solidificação equiaxial.

Figura 42 – Detalhe da curva de fração de eutético em função da taxa de resfriamento total obtida pelo presente modelo.

Sabe-se que para taxas de resfriamento relativamente baixas (até 100 K/s, considerando a taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação), o aumento da taxa de resfriamento leva ao aumento da fração de eutético, pois quanto maior for a taxa de resfriamento, menos relevante a difusão na fase sólida se torna. Já o decréscimo na fração de eutético não pode ser explicado por este fenômeno.

Quando as taxas de resfriamento são muito elevadas, a difusão no sólido pode ser totalmente desprezada e a difusão na fase líquida passa a ser restrita. Isso faz com que a composição média do líquido seja menor do que o previsto pelo diagrama de fases, assim para uma dada temperatura a fração de sólido primário é maior do que a prevista pelo modelo de Scheil, que assume que a difusão no líquido é ilimitada, ou seja, assume que sua composição é dada pelo diagrama de fases.

A discrepância entre os resultados obtidos pelo presente modelo e os resultados experimentais podem ser atribuídos a fatores como: existência de super-resfriamento para nucleação do eutético; distribuição de super-resfriamentos para nucleação; hipóteses do modelo (Propriedades físicas constantes, linearização do diagrama de fases, etc.).

5.6.3 Análise da quantidade de inoculante no tamanho de grão final (HAN)

Han et. al. (2006) mostraram o efeito da adição de um novo inoculante Al-5%Ti-1%B no refino de grão de alumínio comercialmente puro. Através de uma técnica de preparo da liga mãe contendo as partículas de inoculante (TiB_2) utilizando ultra-som de alta intensidade eles obtiveram uma redução do tamanho médio de partículas de inoculante e um desvio padrão da distribuição de tamanhos de partícula de TiB_2 menor. A Figura 43, retirada do trabalho de Han et. al. (2006) ilustra a comparação entre a distribuição de tamanhos de partículas do inoculante produzido por eles em seu trabalho e um inoculante comercial.

Figura 43 – Distribuição de tamanhos de partículas de TiB_2 para o novo inoculante e o inoculante convencional (HAN et. al., 2006)

O presente modelo foi utilizado para tentar reproduzir os resultados experimentais obtidos por Han et. al. (2006).

Primeiramente, foi definida uma distribuição log-normal de tamanhos de partículas de inoculante, dada pela Eq. (105), rerepresentada abaixo

$$\frac{dn}{d(d_p)} = \varepsilon_l \frac{n_o}{\sigma d_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\ln(d_p) - \ln(d_o)}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (105)$$

Os parâmetros d_o e σ , que definem o formato da distribuição foram ajustados de maneira que mais se aproximassem da distribuição de tamanhos de partículas apresentada por Han et. al. (2006) (Figura 43) para o novo inocumante. Os parâmetros d_o e σ estão disponíveis na Tabela 11. A Figura 44 ilustra a distribuição de tamanhos de partículas de inoculante utilizado nas simulações.

Figura 44 – Distribuição de tamanhos de partículas de TiB_2 obtida por Han et. al. (2006), modelada como uma distribuição log-normal.

A densidade máxima de núcleos, n_o foi calculada analogamente ao método utilizado por Quested e Greer (2004) e o valor obtido também está disponível na Tabela 11.

Nesta série de simulações, o sistema consiste basicamente de uma liga Al-Ti, sendo que o titânio dissolvido provem do excesso de titânio (titânio não ligado às partículas de TiB_2) da liga mãe do inoculante e pode ser calculado assumindo que todo o boro disponível no inoculante Al-5%Ti-1%B está na forma de partículas de TiB_2 . O valor obtido para uma adição de 0,1% em peso de inoculante corresponde a $3,0 \cdot 10^{-3}$ % Ti (em peso).

Como o sistema Al-Ti é peritético e o presente modelo foi desenvolvido para simular sistemas eutéticos, foi realizada uma conversão do teor de titânio dissolvido para um teor de silício dissolvido. Para isso utilizou-se a definição do fator de restrição ao crescimento (GRF – Growth Restriction Factor), reapresentada abaixo.

$$GRF = \sum m_l (k_o - 1) C_o \quad (124)$$

Assim, o procedimento adotado foi converter o fator de restrição ao crescimento causado pelo titânio em solução para um teor de silício. A concentração de silício utilizada nos cálculos, para cada 0,1% de adição de inoculante é dada por:

$$C_{o(Si)} = \frac{m_{l(Ti)} (k_{o(Ti)} - 1) \cdot 3,0 \cdot 10^{-3}}{m_{l(Si)} (k_{o(Si)} - 1)} \quad (127)$$

Tabela 11 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Han et. al. (2006)

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
R_{liq}	Taxa de resfriamento	1,5	K/s
D_l	Coeficiente de difusão de silício no líquido	$2,52 \times 10^{-9}$	m^2/s
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,42 \times 10^{-7}$	m.K
$m_{l(Si)}$	Inclinação da linha liquidus para Al-Si	-7,0	K/%peso
$m_{l(Ti)}$	Inclinação da linha liquidus para Al-Ti	37,0	K/%peso
$k_{o(Si)}$	Coeficiente de partição para Al-Si	0,11	-
$k_{o(Ti)}$	Coeficiente de partição para Al-Ti	10,1	-
T_f	Temperatura de fusão do metal puro	933	K
ΔH_f	Calor latente de solidificação	$9,5 \times 10^8$	J/m ³
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$2,58 \times 10^6$	J.m ⁻¹ K ⁻¹
d_o	Média geométrica dos tamanhos de partícula	0,50	μm
σ	Desvio padrão da distribuição	0,90	-
n_o	Densidade máxima de partículas	$1,80 \times 10^{13}$	m ⁻³ /ppt inoc
N	Número de classes de grãos	2500	-
Δt	Passo de tempo	0.001	s

A taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação não foi fornecida, sendo que a informação disponível no trabalho de Han et. al. (2006) é de que a peça foi solidificada em coquilha. Como descrito anteriormente, a taxa de resfriamento adotada para a solidificação em coquilha foi de $R_{liq}=1,5K/s$.

Em função da distribuição de tamanhos de partículas utilizada nesta simulação ser muito estreita, foi necessário utilizar um número maior de classes de grãos. Como o principal objetivo desta simulação é avaliar a distribuição final de tamanhos de grão obtida, não foi considerada a difusão de soluto na fase sólida.

A Figura 45 mostra o resultado do tamanho de grão médio em função da quantidade de inoculantes adicionada.

Figura 45 – Tamanho de grão em função da adição de inoculante adicionada.

Observa-se que a concordância entre os resultados foi razoável. Isso é um resultado esperado, pois neste caso a distribuição de tamanhos de partículas foi dada.

Neste trabalho, Han et. al. mediram a distribuição de tamanho de grão final obtida. O presente modelo é capaz de monitorar o crescimento individual dos grãos, assim é possível obter a distribuição final de tamanhos de grão, como mostrado na Figura 46.

Figura 46 – Distribuição de tamanhos de grãos em função da adição do novo inoculante. a) 0,1% de adição; b) 0,5% de adição; c) 1,5% de adição; d) 2,5% de adição;

O resultado obtido por Han et. al. (2006) está apresentado na Figura 47, retirada de seu trabalho.

Figura 47 – Distribuição de tamanhos de grãos em função da adição do novo inoculante (HAN et. al., 2006). a) 0,1% de adição; b) 0,5% de adição; c) 1,5% de adição; d) 2,5% de adição;

Observa-se que a adição de maiores quantidades de inoculante fez com que a distribuição de tamanhos de grão ficasse mais estreita, em concordância com os resultados experimentais obtidos por Han et. al. (2006). Esse resultado ilustra o principal avanço do presente modelo, que é a possibilidade de determinar a distribuição de tamanhos de grão final.

5.6.4 *Análise da taxa de resfriamento e composição da liga por análise térmica*

Neste item, o presente modelo foi utilizado para simular os experimentos de Emadi e Whiting (2002). Em seu trabalho Emadi e Whiting estudaram o efeito da taxa de resfriamento e da composição da liga Al-Si sobre a densidade final de grãos, espaçamento de braços secundários e o ponto de coerência dendrítica. Além disso, eles aplicaram a análise térmica de Fourier aos dados das curvas de resfriamento obtidas por eles para avaliar a evolução da fração de sólido com o tempo.

Em seus experimentos Emadi e Whiting (2002) não adicionaram inoculantes à liga. Assim como nas simulações anteriores, neste caso foi necessário ajustar uma distribuição de super-resfriamentos para nucleação. O critério para ajuste da distribuição normal de super-resfriamentos dada pela Eq.(103) reescrita abaixo foi à obtenção dos resultados de densidade de grãos final em função da taxa de resfriamento que mais se aproximassem dos resultados obtidos por Emadi e Whiting (2002), para a liga Al-3%Si.

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\varepsilon_l n_o}{\sqrt{2\pi} \Delta T_\sigma} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (103)$$

Os parâmetros que definem a distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação (ΔT_n , ΔT_σ e n_o), assim como as demais propriedades estão apresentados abaixo.

Tabela 12 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Emadi e Whiting (2002)

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
Γ	Coefficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$	m.K
T_f	Temperatura de fusão do metal puro	933	K
L	Calor latente de solidificação	$9,5 \times 10^8$	J/m ³
ΔT_n	Super-resfriamento médio para nucleação	6,0	K
ΔT_σ	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos	2,0	K
n_o	Densidade máxima de partículas	$1,2 \times 10^8$	m ⁻³
N	Número de classes de grãos	200	-
Δt	Passo de tempo	$1,0 \times 10^{-4}$	s

Nestas simulações foram utilizados os seguintes parâmetros obtidos do trabalho de Gandin (2000).

Tabela 13 – Coeficiente de partição de soluto (k_o) e inclinação da linha *liquidus* (m_l) do diagrama de fases Al-Si (GANDIN, 2000)

	3%Si	7%Si	9%Si
k_o	-600	-650	-700
m_l	0,12	0,13	0,14

Na aplicação da análise térmica de Fourier, o calor específico volumétrico do sistema e a difusividade térmica são calculados ponderando as propriedades referentes às fases sólido e líquido pelas frações de cada uma no sistema. Nesta simulação a mesma metodologia foi aplicada, sendo que o calor específico volumétrico do sistema, $\overline{\rho c_p}$, foi calculado em função das frações volumétricas das fases líquidas e sólidas e dos calores específicos volumétricos do líquido ($\overline{\rho c_{pl}}$) e do sólido ($\overline{\rho c_{ps}}$), conforme segue

$$\overline{\rho c_p} = (\varepsilon_s + \varepsilon_e) \rho c_{ps} + (\varepsilon_l + \varepsilon_d) \overline{\rho c_{pl}} \quad (128)$$

onde os calores específicos volumétricos de cada uma das fases são calculados em função da temperatura pelas seguintes relações (GANDIN, 2000)

$$\overline{\rho c_{pl}} = 2,86.10^6 - 304,31T \quad (129)$$

$$\overline{\rho c_{ps}} = 2,16.10^6 + 960,0T \quad (130)$$

Os coeficientes de difusão do silício no alumínio, tanto em fase líquida como em fase sólida também foram calculados em função da temperatura conforme segue

$$D_l = 2,08.10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-25740}{RT}\right) \quad (131)$$

$$D_s = 2,02.10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{-136000}{RT}\right) \quad (132)$$

onde D_l é o coeficiente de difusão do silício no alumínio líquido, D_s é o coeficiente de difusão do silício no alumínio sólido.

Entre os resultados obtidos por Emadi e Whiting (2002), está o valor do super-resfriamento máximo atingido antes da recalescência em função da taxa de resfriamento, para diversos valores de teor de Si. Obviamente, quanto maior o valor do super-resfriamento atingido, maior será o número de núcleos ativados e menor será o tamanho de grão médio. A Figura 48 ilustra os resultados obtidos na simulação utilizando o presente modelo e os resultados experimentais obtidos por Emadi e Whiting (2002).

Figura 48 – Super-resfriamento máximo em função da taxa de resfriamento e do teor de soluto. a) Emadi e Whiting (2002); b) Presente modelo.

A Figura 48 mostra que os resultados de super-resfriamentos obtidos por Emadi e Whiting (2002) são mais altos do que o previsto pelo presente modelo para taxas de resfriamento maiores do que 1,5K/s, sendo que para a liga Al-6%Si o valor máximo de super-

resfriamento foi de 13,5 K, para taxa de resfriamento de 3,0 K/s. Em seu trabalho Emadi e Whiting (2002) consideraram os valores obtidos elevados em comparação com outros resultados obtidos experimentalmente por outros autores.

Os resultados obtidos pelo presente modelo, embora não tenham representado quantitativamente os resultados experimentais obtidos por Emadi e Whiting (2002), representaram qualitativamente os resultados experimentais, reproduzindo o comportamento geral observado experimentalmente. Além disso, os resultados obtidos para o super-resfriamento máximo obtido em função da taxa de resfriamento e da composição da liga estão em linha com resultados experimentais obtidos para ligas Al-Si não inoculadas (ARANGO, 2009), mostrando que o ajuste da distribuição normal de super-resfriamentos levou a resultados comparáveis a resultados obtidos experimentalmente.

O super-resfriamento máximo atingido durante o intervalo de tempo em que ocorre a nucleação aumenta com o aumento da taxa de resfriamento e com o aumento do teor de Si na liga, ativando um número maior de núcleos. A Figura 49 mostra a densidade de grãos em função da taxa de resfriamento e da composição da liga.

Figura 49 – Densidade de grãos em função da taxa de resfriamento e do teor de soluto. a) Emadi e Whiting (2000); b) Presente modelo.

Observa-se novamente que o comportamento das curvas previstas pelo presente modelo segue o observado experimentalmente, sendo que nota-se que a densidade de núcleos prevista pelo presente modelo, para as condições simuladas, é maior do que a obtida por Emadi e Whiting (2002) experimentalmente. Isso quer dizer que o tamanho de grão médio das amostras obtidas experimentalmente é maior do que o previsto pelo presente modelo.

Emadi e Whiting (2002) não adicionaram inoculantes à liga. Isso faz com que não haja uma distribuição de super-resfriamentos para nucleação bem definida, sendo que os resultados

obtidos experimentalmente sejam dependentes de fatores que não podem ser controlados, por exemplo, a nucleação de grãos em partículas exógenas. Isso faz com que seja impossível encontrar uma distribuição de super-resfriamentos que reproduza fielmente os resultados obtidos experimentalmente. Este fato explica a diferença nos resultados previstos e nos obtidos experimentalmente.

Emadi e Whiting (2002) utilizaram a análise térmica de Fourier para determinar a evolução da fração de sólido e o efeito da taxa de resfriamento nas curvas para uma liga Al-7%Si. A Figura 50 mostra a comparação entre os resultados obtidos utilizando o presente modelo e os obtidos por Emadi e Whiting (2002).

Figura 50 – Fração de sólido em função do tempo para liga Al-7%Si. a) Emadi e Whiting (2002); b) Presente modelo.

Observa-se pela Figura 50 que as curvas de evolução da fração de sólido em função do tempo obtidas pelo presente modelo para as taxas de resfriamento de 1,2 e 2,2 K/s são muito semelhantes às obtidas pela análise de Fourier apresentada por Emadi e Whiting (2002) para seus resultados experimentais. A curva para a taxa de resfriamento de 0,3 K/s apresentou um tempo total de solidificação de aproximadamente o dobro do obtido por Emadi e Whiting (2002). Essa diferença está provavelmente associada a imprecisões na análise de Fourier, já que nesta análise as propriedades físicas do sistema (difusividade térmica das fases sólida e líquida e calor latente de solidificação) são ajustadas internamente durante a análise e não obtidas a partir de valores publicados na literatura. Imprecisões nas leituras dos termopares podem provocar grandes flutuações nestes valores e assim alterar a evolução da fração de sólido prevista.

5.6.5 *Análise da previsão do tamanho de grão por meio da análise térmica*

Apelian et al. (1984) utilizaram a análise térmica para avaliar o efeito da adição de inoculantes nas curvas de resfriamento de ligas Al-Si. À medida em que adicionavam maiores quantidades de inoculantes, verificaram que a diferença entre a temperatura máxima obtida durante a recalescência (T_u) e a temperatura mínima (T_L) diminuía. Assim, observaram que esta diferença fornece uma maneira de estimar o tamanho de grão final da amostra solidificada.

Em seu trabalho, Apelian et al. (1984) estudaram a solidificação de uma peça de geometria complexa, com regiões apresentando taxas de resfriamento distintas. Eles selecionaram duas regiões da peça e mediram as curvas de resfriamento obtidas para diversos ensaios com diferentes quantidades de inoculante. Conforme adicionavam uma quantidade maior de inoculante, a diferença entre a temperatura máxima durante a recalescência (T_u) e a temperatura mínima (T_L) diminuía. Como o aumento na adição de inoculante resulta em um tamanho de grão menor, o tamanho de grão final de uma amostra poderia ser estimado a partir da diferença destas temperaturas ($T_u - T_L$).

O presente modelo foi utilizado para tentar reproduzir a correlação obtida por Apelian et al. (1984) entre o tamanho de grão final e a diferença de temperaturas mencionada. Para realizar esta simulação, foi necessário estimar a taxa de resfriamento nos experimentos, pois esta não foi fornecida. Apenas foi mencionado pelos autores que a parte superior da peça apresentava uma taxa de resfriamento típica da solidificação em molde de areia, enquanto a parte inferior apresentava uma taxa de resfriamento típica de moldes metálicos (coquilhas). Assim foram definidas as taxas de resfriamento de 0,75 e 1,5K/s para a parte superior e inferior da peça, respectivamente.

Novamente, foi necessário ajustar uma distribuição normal de super-resfriamentos para nucleação, definida pelos parâmetros ΔT_n , ΔT_σ e n_0 na Eq.(103) reescrita abaixo

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\varepsilon_l n_0}{\sqrt{2\pi} \Delta T_\sigma} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (103)$$

Neste caso, foi necessário apenas estimar os parâmetros ΔT_n e ΔT_σ , pois nestas simulações o valor de n_0 será alterado para se obter a correlação. O ajuste dos parâmetros ΔT_n e ΔT_σ , foi feito por tentativa-e-erro, de maneira que os resultados obtidos de tamanho de grão em função de ($T_u - T_L$) mais se aproximassem dos resultados experimentais.

Foi verificado pelas curvas de resfriamento que os valores de super-resfriamento atingidos foram compatíveis com o previsto por outros modelos (MARTORANO et.al., 2003) e outros resultados experimentais (ARANGO, 2009). Os valores variaram de 6,6K para 1K, com o aumento da adição de inoculantes para a taxa de resfriamento de 1,5K/s. Os demais parâmetros e propriedades utilizados nestas simulações estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados utilizados na comparação com os resultados de Apelian, Sigworth e Whaler (1984)

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
C_o	Concentração inicial de soluto (Si)	7,5	%peso
D_l	Coeficiente de difusão no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$	m^2/s
D_s	Coeficiente de difusão no sólido	0,0	m^2/s
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$	m.K
m_l	Inclinação da linha liquidus	-6,50	K/%peso
k_o	Coeficiente de partição	0,13	-
T_f	Temperatura de fusão do metal puro	933	K
ΔH_f	Calor latente de solidificação	$9,5 \times 10^8$	J/m^3
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$	$J.m^{-3}.K^{-1}$
ΔT_n	Super-resfriamento médio para nucleação	3,6	K
ΔT_σ	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos	1,7	K
N	Número de classes de grãos	200	-
Δt	Passo de tempo	0,001	s

A Figura 51 ilustra os resultados obtidos e a comparação com os resultados experimentais obtidos por Apelian et al. (1984). Pode ser visto pela Figura 51 que, apesar das curvas obtidas pelo presente modelo não estarem inteiramente dentro da faixa determinada pelas duas curvas experimentais, nota-se que o comportamento é semelhante.

Figura 51 – Tamanho de grão em função da diferença máxima de temperaturas obtida na recalcência

Considerando que as taxas de resfriamento nos ensaios de Apelian et al. (1984) tiveram que ser estimadas e que a dispersão dos dados experimentais foi relativamente grande (Figura 52), os resultados obtidos pelo presente modelo foram considerados satisfatórios.

Figura 52 – Correlação entre o tamanho de grão médio da amostra e a diferença entre a temperatura máxima e a mínima obtidas durante a recalcência (T_L-T_u) (APELIAN et.al., 1984).

6 Conclusões

As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados apresentados:

- 1) O modelo matemático proposto pode ser utilizado durante todo o período de solidificação, tanto para o caso da solidificação dendrítica como da globulítica, acompanhando individualmente o crescimento de grãos com tamanhos diferentes.
- 2) O modelo matemático desenvolvido foi comparado com um modelo multifásico que acompanha apenas o tamanho médio de grão, sem considerar individualmente os grãos como no presente modelo, mostrando curvas de resfriamento e tamanho de grão médio semelhantes. No entanto, observam-se diferenças significativas na área específica da interface entre os grãos e o líquido externo a estes grãos, bem como na concentração de soluto neste líquido externo.
- 3) Os resultados do presente modelo apresentam uma boa concordância com resultados experimentais e resultados de modelos anteriores relativos aos efeitos da taxa de resfriamento e da adição de inoculantes no tamanho de grão final.
- 4) A adição de partículas de inoculantes à liga faz com que a liberação de calor latente devido à solidificação ocorra mais cedo, o que causa um deslocamento na recalescência para temperaturas maiores.
- 5) O efeito de refino da estrutura de grãos por meio do aumento do teor de soluto é mais pronunciado para taxas de resfriamento menores do que 1K/s no caso da solidificação de ligas Al-Si.
- 6) O efeito de refino de grão por meio do aumento da taxa de resfriamento é mais pronunciado quanto maior for o valor do super-resfriamento crítico para nucleação heterogênea sobre os substratos.
- 7) O modelo desenvolvido é capaz de prever a diminuição do tamanho de grão médio com o aumento do teor de Si de 0 até 3% em ligas Al-Si. No entanto, o modelo não é capaz de

prever o aumento do tamanho de grão observado experimentalmente para um aumento no teor de Si acima de 3%.

- 8) Os resultados obtidos pelo presente modelo na previsão da fração de eutético em função da taxa de resfriamento não apresentam uma boa aderência quantitativa aos resultados obtidos experimentalmente para ligas Al-Cu. Entretanto, o comportamento qualitativo foi mostrado corretamente pelo modelo.
- 9) O modelo desenvolvido apresenta resultados próximos aos resultados experimentais para previsão do tamanho de grão médio e da distribuição de tamanhos de grão final em uma amostra de alumínio comercialmente puro inoculado com adições de 0,1 a 2,5% (massa) de Al-5%Ti-1%B.
- 10) As curvas de evolução da fração de sólido com o tempo durante a solidificação obtidas para diferentes taxas de resfriamento para a liga Al-7%Si apresentam boa aderência aos resultados obtidos por meio da análise térmica de Fourier aplicada aos dados experimentais de Emadi e Whiting (2002).
- 11) Os resultados obtidos pelo presente modelo mostram qualitativamente a dependência do efeito do teor de soluto no super-resfriamento máximo atingido na curva de resfriamento antes da recalescência para ligas Al-Si.
- 12) Os resultados obtidos pelo presente modelo mostram a correlação utilizada em aplicações industriais entre a diferença máxima de temperatura durante a recalescência e o tamanho médio de grão final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGUIAR, D.T., **Modelo Matemático Determinístico para Previsão da Estrutura de Grãos Bruta de Solidificação**. 2007. 80p. Trabalho de Formatura – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [2] APELIAN, D.; SIGWORTH, G.K.; WHALER, K.R. Assessment of grain refinement and modification of al-si foundry alloys by thermal analysis. **Transactions AFS**, v. n. p. 297-307, 1984.
- [3] ARANGO, J. M. R., **Análise Térmica de Ligas Al-Si com Adição de Inoculante** 2009. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [4] BAMBERGER, M.; WEISS, B.Z.; STUPEL, M.M. Heat-flow and dendritic arm spacing in chill-cast al-si alloys. **Materials Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 49-56, 1987.
- [5] DAHLE, A.K.; NOGITA, K.; ZINDEL, J.W.; MCDONALD, S.D.; HOGAN, L.M. Eutectic nucleation and growth in hypoeutectic al-si alloys at different strontium levels. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 32, n. 4, p. 949-960, 2001.
- [6] DUSTIN, I.; KURZ, W. Modeling of Cooling Curves and Microstructures During Equiaxed Dendritic Solidification. **Zeitschrift for Metallkunde**, v. p. 471-478, 1986.
- [7] EMADI, D.; WHITING, V. Determination of solidification characteristics of al-si alloys by thermal analysis. **Transactions AFS**, v. n. p. 285-296, 2002.
- [8] ESKIN, D.; DU, Q.; RUVALCABA, D.; KATGERMAN, L. Experimental study of structure formation in binary al-cu alloys at different cooling rates. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 405, n. 1-2, p. 1-10, 2005.
- [9] FARAJI, M.; WRIGHT, J.P.; KATGERMAN, L. In-situ observation of the nucleation kinetics and the mechanism of grain refinement in al-si alloys (part i). **Materials Letters**, v. 64, n. 9, p. 1016-1018, 2010.
- [10] FRAS, E.; KAPTURKIEWICZ, W.; BURBIELKO, A.; LOPEZ, H. F. A new concept in thermal analysis of casting. **AFS Transactions**, v. 101, p. 505- 511, 1993.
- [11] FLEMINGS, M. C. **Solidification Processing**, Nova Iorque: McGraw-Hill, 1974.
- [12] GANDIN, Ch.-A., From constrained to unconstrained growth during directional solidification, **Acta Materialia**, v. 48, p. 2483-2501, 2000.

- [13] GANDIN, Ch.-A.; MOSBAH, S.; VOLKMANN, Th.; HERLACH, D.M., Experimental and numerical modeling of equiaxed solidification in metallic alloys, **Acta Materialia**, v. 56, p. 3023-3035, 2008.
- [14] GANESAN, S.; POIRIER, D. R. Conservation of Mass and Momentum for the Flow of Interdendritic Liquid during Solidification. **Metallurgical Transactions B**, v. 21B, p. 173-181, 1990.
- [15] GREER, A. L. et. al. Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2823-2835, 2000.
- [16] GREER A. L. Grain Refinement of Alloys by Inoculation of Melts. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 361, p.479-495, 2003.
- [17] GRUGEL, R.; KURZ, W. Growth of interdendritic eutectic in directionally solidified al-si alloys. **Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 18, n. 6, p. 1137-1142, 1987.
- [18] HAN, Y.F.; SHU, D.; WANG, J.; SUN, B.O. Microstructure and grain refining performance of al-5ti-1b master alloy prepared under high-intensity ultrasound. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 430, n. 1-2, p. 326-331, 2006.
- [19] JOHANSSON, M. Grain-refinement of aluminum studied by use of a thermal analytical technique. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 1, p. 107-121, 1995.
- [20] KOLENDA, Z.; DONIZAK, J.; BOCARDO, J.C.E. Least-squares adjustment of mathematical model of heat and mass transfer processes during solidification of binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 30, n. 3, p. 505-513, 1999.
- [21] KORI, S.A.; MURTY, B.S.; CHAKRABORTY, M. Development of an efficient grain refiner for al-7si alloy and its modification with strontium. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 283, n. 1-2, p. 94-104, 2000.
- [22] KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite Growth in Eutectic Alloys: The Coupled Zone. **International Metals Reviews**, v. 5 e 6, p. 177-204, 1979.
- [23] KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification.**, Aedermannsdorf: Trans Tech Publications Third Edition, 1989.
- [24] LAMEIRAS JÚNIOR, F. **Efeito da Nucleação de Grãos nas Previsões do Modelo Multifásico para a Solidificação Equiaxial.** 2006. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

- [25] LAMEIRAS, F. Jr.; MARTORANO, M.A., Modelo Matemático para a Solidificação Equiaxial em Ligas Binárias. **Publicatio UEPG Ciências Exatas e da Terra**, v. 13, n. 2, p.17-29, 2007.
- [26] LEE, Y.C.; DAHLE, A.K.; STJOHN, D.H.; HUTT, J.E.C. The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in hypoeutectic al-si alloys. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 259, n. 1, p. 43-52, 1999.
- [27] LIPTON, J.; GLICKSMAN, M.E; KURZ, W., **Materials Science Engineering**, v. 65, p. 57-63, 1984.
- [28] MCDONALD, S.D.; DAHLE, A.K.; TAYLOR, J.A.; STJOHN, D.H. Eutectic grains in unmodified and strontium-modified hypoeutectic aluminum-silicon alloys. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 35A, n. 6, p. 1829-1837, 2004a.
- [29] MCDONALD, S.D.; NOGITA, K.; DAHLE, A.K. Eutectic nucleation in al-si alloys. **Acta Materialia**, v. 52, n. 14, p. 4273-4280, 2004b.
- [30] MAGNIN, P.; KURZ, W. An analytical model of irregular eutectic growth and its application to fe-c. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 5, p. 1119-1128, 1987.
- [31] MARTORANO, M. A.; BECKERMANN, C.; GANDIN, Ch.-A. A Solutal Interaction Mechanism for the Columnar-to-Equiaxed Transition in Alloy Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1657-1674, 2003.
- [32] MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. Simple model for grain refinement during solidification. **Acta Metallurgica**, v. 23, n. 2, p. 229-237, 1975.
- [33] MONDOLFO, L.F.; BARLOCK, J.G. Effect of superheating on structure of some aluminum alloys. **Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy**, v. 6, n. p. 565-572, 1975.
- [34] MURTY, B.S.; KORI, S.A.; CHAKRABORTY, M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. **International Materials Reviews**, v. 47, n. 1, p. 3-29, 2002.
- [35] NI, J.; BECKERMANN, C. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena during Solidification, **Metallurgical Transactions B**, v. 22B, p. 349-361, 1991.
- [36] OLDFIELD, W. A qualitative Approach to Casting Solidification: Freezing of Cast Iron, **Transactions of the ASM**, v. 59, p. 945-961, 1966.
- [37] PATANKAR, S. V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**, Minnesota: Taylor & Francis, 1980.

- [38] POIRIER, D. R.; GEIGER, G. H. **Transport Phenomena in Materials Processing**, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Society, 1994.
- [39] QUESTED, T.E.; GREER, A.L. The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys. **Acta Materialia**, v. 52, n. 13, p. 3859-3868, 2004a.
- [40] QUESTED, T.E.; GREER, A.L. The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys (vol 52, pg 3859, 2004). **Acta Materialia**, v. 52, n. 17, p. 5233-5233, 2004b.
- [41] RAPPAZ, M. Modeling of Microstructure Formation in Solidification Processes. **International Materials Reviews**, vol. 34, p. 93-122, 1989.
- [42] RAPPAZ, M., STEFANESCU, D. M., Modeling of Microstructural Evolution, **Computer Applications in Metal Casting**, 1988, p. 883-891.
- [43] RAPPAZ, M.; THÉVOZ, Ph. Solute Diffusion Model for Equiaxed Dendritic Growth, **Acta Metallurgica**, vol. 35, p. 1487-1497, 1987.
- [44] RAPPAZ, M.; THÉVOZ, Ph. Solute Diffusion Model for Equiaxed Dendritic Growth: Analytical Solution. **Acta Metallurgica**, vol. 35, p. 2929-2933, 1987.
- [45] RAPPAZ, M.; THÉVOZ, Ph.; JIE, Z.; GABATHULER, J.-P.; LINDSCHEID, H. et. al. Micro-/Macroscopic Modelling of Equiaxed Solidification. **Computer Simulation of Solidification**, v. 35, p. 277-285, jun. 1986.
- [46] SARREAL, J.A.; ABBASCHIAN, G.J. The effect of solidification rate on microsegregation. **Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 17, n. 11, p. 2063-2073, 1986.
- [47] SHEWMON, P. G., **Transformations in metals**, Nova Iorque: McGraw-Hill, 1994.
- [48] SLATTERY, J.C. **Advanced transport phenomena**. Cambridge, U.K. ; New York, Cambridge University Press, 1999.
- [49] SPITTLE, J.A.; SADLI, S. Effect of alloy variables on grain-refinement of binary aluminum-alloys with al-ti-b. **Materials Science and Technology**, v. 11, n. 6, p. 533-537, 1995.
- [50] SRITHARAN, T.; LI, H. Influence of titanium to boron ratio on the ability to grain refine aluminium-silicon alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 63, n. 1-3, p. 585-589, 1997.
- [51] STEFANESCU, D. M. Methodologies for Modeling of Solidification Microstructure and Their Capabilities. **ISIJ International**, v. 35, p. 637-650, 1995.

- [52] THÉVOZ, Ph.; DESBIOLLES, J. L.; RAPPAZ, M. Modeling of Equiaxed Microstructure Formation in Casting. **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, p. 311-321, 1989.
- [53] WANG, C.Y.; BECKERMAN, C. A multiphase solute diffusion model for dendritic alloy solidification. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 24, n. p. 2787-2802, 1993.
- [54] WANG, C. Y.; BECKERMAN, C. Prediction of Columnar to Equiaxed Transition during Diffusion-Controlled Dendritic Alloy Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25A, p. 1081-1093, 1994.
- [55] WANG, Q.; LI, Y.X.; LI, X.C. Grain refinement of al-7si alloys and the efficiency assessment by recognition of cooling curves. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 34A, n. 5, p. 1175-1182, 2003.
- [56] WHITAKER, S., **Introduction to Fluid Mechanics**, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1968.
- [57] XU, H.; XU, L.D.; ZHANG, S.J.; HAN, Q. Effect of the alloy composition on the grain refinement of aluminum alloys. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 2191-2196, 2006.