ALAN LAMOTTE

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO EQUIAXIAL UTILIZANDO O MODELO
DO CAMPO DE FASES TRIDIMENSIONAL**

**São Paulo
2016**

ALAN LAMOTTE

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO EQUIAXIAL UTILIZANDO O MODELO
DO CAMPO DE FASES TRIDIMENSIONAL**

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

**São Paulo
2016**

ALAN LAMOTTE

**ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO EQUIAXIAL UTILIZANDO O MODELO
DO CAMPO DE FASES TRIDIMENSIONAL**

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

**Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Orientador: Prof. Marcelo de Aquino
Martorano**

**São Paulo
2016**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Lamotte, Alan

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO EQUIAXIAL UTILIZANDO O MODELO DO CAMPO DE FASES TRIDIMENSIONAL / A. Lamotte -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

78 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.modelo do campo de fase 2.simulação 3.modelos matemáticos 4.metal puro 5.estabilidade morfológica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da solidificação de metais puros utilizando o modelo de campo de fases. O modelo é utilizado para simular a solidificação com o intuito de obter a morfologia da interface sólido-líquido sob diversas condições de transferência de calor. Foram realizados testes de validação comparando as morfologias da interface sólido-líquido obtida com as morfologias apresentadas em trabalhos anteriores para os casos bi e tridimensionais. O modelo do campo de fases adotado consiste principalmente de duas equações diferenciais: uma para calcular a variável de campo de fases e outra para calcular o campo de temperaturas. As equações foram solucionadas numericamente para um oitavo do domínio devido a simetria do problema. Os cálculos do modelo indicam que um sólido esférico com um raio inicial menor que o raio crítico de nucleação refunde. Entretanto uma esfera de raio maior cresce. Quando o sólido inicial cresce em uma malha numérica relativamente grosseira, a forma do sólido desvia da forma esférica devido perturbações na interface sólido-líquido. Quando a malha é refinada, as perturbações não são detectadas; contudo, quando introduzidas artificialmente as perturbações crescem e distorcem o formato esférico.

Palavras-chave: campo de fase, simulação, modelos matemáticos, metal puro, estabilidade morfológica e interface.

ABSTRACT

This work presents a study of the solidification of pure metals using the phase field model. The model is used to simulate solidification in order to obtain the morphology of the solid-liquid interface under different heat transfer conditions. Validation tests were performed comparing the morphology of the solid-liquid interface with the morphologies obtained from previous works for two and three dimensional cases. The adopted phase-field model consisted mainly of two differential equations: one to calculate the field of phase variable and another for the temperature field. The equations were solved numerically in only one eighth of the domain owing to the symmetry of the problem. Model calculations show that a solid sphere with an initial radius smaller than the critical radius for nucleation shrinks, whereas a sphere with a larger radius grows. When it grows in a relatively coarse numerical mesh, the initial solid shape deviates from a sphere owing to perturbations at the solid-liquid interface. When the numerical mesh is refined, the growth of perturbations is not detected, but artificially introduced perturbations grow and distort the spherical shape.

Keywords: phase field, simulation, mathematical models, pure metal, morphological stability and interface.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Variável de fase em função da distância através de uma interface: (a) modelo do campo de fases e (b) modelo clássico. [6] 4
- Figura 2 – Gráfico esquemático da energia livre durante a formação de um embrião pelo raio do embrião. Seta indica aumento de ΔG_{tr} [20]..... 8
- Figura 3 – Exemplo de núcleo sólido crescendo em um substrato de TiB₂ [21] 11
- Figura 4 – Corte no plano XY de um núcleo esférico submetido a um harmônico Y₃ mostrando os planos nodais. [19] 13
- Figura 5 – Estabilidade da interface para dois instantes de tempo adimensionais durante o crescimento colunar de metal puro isotrópico variando-se apenas o valor do inverso do número de Stefan (K). [4] 20
- Figura 6 – Morfologia do crescimento equiaxial anisotrópico para dois valores de K (inverso do número de Stefan) em três instantes de tempo adimensionais diferentes. [4] 20
- Figura 7 – Crescimento de uma dendrita equiaxial em decantação no líquido. [38]. 21
- Figura 8 – Velocidade adimensional da ponta de dendrita ao longo do tempo adimensional apresentado por Wheeler. [40] 22
- Figura 9 – Velocidade da ponta de dendrita ao longo do tempo apresentado por Karma e Rappel. V_{tip} é a velocidade da ponta, D é a difusividade térmica, d_0 é o comprimento de capilaridade e τ_0 é o inverso da mobilidade definida igual a 1 e s é a força de anisotropia. [36]..... 22
- Figura 10 –Diagramas apresentando mapa morfológico em função do super-resfriamento e da força de anisotropia. As regiões coloridas representam a transição de morfologia. Três morfologias foram identificadas: dendrítica (den), celular (sw) e doublon, uma estrutura de transição entre o celular e dendrítico (db) [32]. (a) apresenta uma comparação entre os mapas morfológicos construídos a partir de simulações utilizando os modelos de Wheeler et al. [16] e o de Karma e Rappel [36]. (b) apresenta uma comparação os mapas morfológicos construídos a partir de simulações em duas e três dimensões utilizando apenas o modelo de Karma e Rappel [36]. 23
- Figura 11 – Resultados de simulações obtidos por Conti, Marinozzi e Marconi [42]
(a) Núcleo sólido para um tempo adimensional $t=0,03$ e super resfriamento

$\Delta=0,9$. (b) Núcleo sólido para um tempo adimensional $t=0,09$ e super resfriamento $\Delta=0,9$	25
Figura 12 – Resultados de simulações obtidos por Boettinger e Warren [43] (a-f) Sequência de tempos adimensionais iguais a 15, 18, 21, 23, 30 e 51 para o crescimento de uma superfície plana com velocidade de 0,5 cm/s. Cores em escala representando a concentração de soluto.	26
Figura 13 – Resultados de simulações obtidos por Zhiqiang e Sekerka [44] (a-f) Sequência de tempos adimensionais. Coalescência de perturbações de comprimento de onda menor que o comprimento de onda natural para uma superfície plana em crescimento direcional.	27
Figura 14 - Refino da malha, primeira coluna, modelo original de Kobayashi [4], segunda coluna, e modelo utilizado neste trabalho, terceira coluna. Foram comparados resultados para um tempo adimensional $t=0,002$	44
Figura 15 – Exemplo perfil da variável de fases ao longo de uma linha paralela ao eixo x na coordenada $y = 0,5$, através da interface sólido-líquido na ponta de uma dendrita para a malha 700^2 . Cada símbolo indica a posição de um nó da malha.	45
Figura 16 – Campo de temperaturas calculado pelo método do campo de fases para $t = 0,003$: (a) obtido a partir da implementação das equações de Kobayashi [4] e (b) apresentado por Kobayashi [4].....	47
Figura 17 – Comparação dos resultados da literatura [4], primeira coluna, com os resultados obtidos utilizando as equações originais de Kobayashi [4], segunda coluna, e com as equações do modelo utilizado neste trabalho, terceira coluna.	48
Figura 18 – Comparação de resultado obtido utilizando as equações propostas para malhas variando de 300^2 a 600^2 nós para um instante de tempo adimensional de 0,01.	49
Figura 19 – Comparação de resultado obtido utilizando as equações propostas para diversos tamanhos de núcleo inicial.	50
Figura 20 – Comparação entre os campos de temperatura calculados para três tamanhos de domínio diferentes (80, 152, 240), mantendo h constante e igual a 0,8.	52

Figura 21 – Campo de temperaturas calculado durante o crescimento equiaxial para diferentes espaçamentos entre nós da malha numérica (h) e número de nós da malha (N). Imagens de 1/8 de domínio e domínio completo.....	53
Figura 22 – (a) - resultado obtido a partir das equações propostas neste trabalho para refino de 0,8, $s = 0,04$, $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$, $\varepsilon^* = 1$, raio de núcleo inicial 2.....	54
Figura 23 – (a) - Gráfico da posição da ponta de dendrita pelo tempo adimensional.	55
Figura 24 – Resultado de simulações variando-se apenas o raio de núcleo inicial em um tempo adimensional $t=850$	56
Figura 25 – Resultado de simulação para o primeiro caso descrito na Tabela 2 com instantes de tempo variando de 0 a 0,8.	59
Figura 26 – Morfologia e perfil de temperatura resultante de simulação para o segundo caso descrito na Tabela 2 em diversos instantes de tempo (t).	61
Figura 27 – Evolução do raio adimensional máximo e mínimo do núcleo sólido com o tempo para a simulação 2 na Tabela 2. Também é mostrada a diferença entre esses dois raios normalizados pelo espaço entre nós.....	62
Figura 28 – Resultado de simulação para o último caso descrito na Tabela 2 com instantes de tempo variando de 0 a 60.	63
Figura 29 – Evolução do raio adimensional máximo e mínimo do núcleo sólido com o tempo para a simulação 3 na Tabela 2. Também é mostrada a diferença entre esses dois raios normalizados pelo espaço entre nós.....	64
Figura 30 – Resultado de simulação para o caso especial, nos instantes de tempo de 80 e 160.	65
Figura 31 – Evolução do raio adimensional máximo e mínimo do núcleo sólido com o tempo para a simulação 4 na Tabela 2. Também é mostrada a diferença entre esses dois raios normalizados pelo espaço entre nós.....	66

LISTA DE SÍMBOLOS

φ	Variável de fases
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔG_{tr}	Energia livre de transformação por mol de uma fase transformada
σ	Energia de interface entre duas fases (por unidade de área)
ρ	Densidade
MM	Massa molar
r	Raio
r_c	Raio crítico
W_{homo}	Ponto de máximo de ΔG durante a nucleação homogênea
n_e	Número de embriões
k	Constante de Boltzmann
N	Número de sítios por unidade de volume nos quais pode-se formar um embrião
n_s	Número de átomos na interface
p	Fator de probabilidade geométrica
ν	Frequência vibracional
E_a	Energia de ativação para um átomo atravessar a interface
n_c	Número de embriões com raio crítico
I	Taxa de formação de núcleos
L	Calor latente por mol
T_m	Temperatura de fusão
A	Área de interface
W_{hete}	Ponto de máximo de ΔG durante a nucleação heterogênea
S	Amplitude de harmônicos
θ	Ângulo da normal à interface em relação ao eixo x
ψ	Ângulo da normal à interface em relação ao plano XY
$Y_l(\theta, \psi)$	Equação harmônica normalizada com l planos nodais
ϑ	Velocidade local da interface
k_s	Condutividade térmica no sólido
k_l	Condutividade térmica no líquido
n	Normal à interface

T_{∞}	Temperatura do líquido distante do núcleo sólido
Γ_T	Constante de capilaridade
ε	Coeficiente de energia gradiente
f	Densidade de energia livre de Helmholtz
m	Mobilidade do campo de fases
G	Funcional de energia livre
$\frac{\delta G}{\delta \varphi}$	Derivada variacional do funcional de energia livre em relação ao campo de variável de fase
V	Volume do sistema
∇	Nabla
∇^2	Laplaciano
$\dot{a}$	Derivada parcial com o tempo de a
K	Constante adimensional relacionada ao calor latente de solidificação, ao calor específico e ao super-resfriamento do metal líquido, sendo o inverso do número de Stefan.
τ	Constante relacionada à mobilidade do campo de fases definida por Kobayashi
$\varepsilon(\theta)$	Função para o termo de energia gradiente associando uma constante com a anisotropia da energia de interface
w	Constante relacionada à densidade de energia livre
$\beta(T)$	Força motriz de solidificação
c	Concentração de soluto
R	Constante universal dos gases
v_m	Volume molar
W_A	Constante que define a barreira de energia entre as duas fases
η	Função de anisotropia
w_{ε}	Constante dependente da constante de energia gradiente
s	Força de anisotropia
δ_A	Espessura definida para a região da interface
μ	Constante cinética relacionada com a movimentação dos átomos através da interface sólido-líquido
f_0	Densidade de energia livre para um sistema de uma única fase pura

α	Difusividade térmica
Ste	Número de Stefan
E	Adimensional para o coeficiente de energia gradiente
i, j, k	Valores inteiros que representam coordenadas do nó do reticulado cúbico a ser calculado
$\varphi_{i,j,k}^t$	Variável de fases no passo de tempo previamente calculado
$\left(\frac{\partial f_0}{\partial \varphi}\right)_{i,j,k}^t$	Derivada da densidade de energia livre calculada para o nó de coordenadas i, j, k
h	Espaço entre nós
ϕ	Variável de fase que assume intervalo de $-1 \leq \phi \leq 1$
Δ	Super resfriamento adimensional usado por Singer
u	Temperatura adimensional dada por $u = C_p(T - T_0)/L$ usada por Singer
λ	Constante relacionada à mobilidade usada por Singer
$\tilde{\tau}$	Inverso da mobilidade dado por $\tilde{\tau} = 0,6267\lambda$ usado por Singer
R_c^*	Raio crítico de estabilidade morfológica adimensional

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE SÍMBOLOS	VI
1 INTRODUÇÃO	3
2 OBJETIVO	6
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 TEORIA DA NUCLEAÇÃO CLÁSSICA	7
3.1.1 Nucleação Homogênea	7
3.1.2 Nucleação Heterogênea	9
3.2 TEORIA DA NUCLEAÇÃO ATÉRMICA	10
3.3 INSTABILIDADES MORFOLÓGICAS DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO	11
3.4 MODELO DO CAMPO DE FASES	14
3.4.1 Modelo do Campo de Fases Aplicado na Solidificação de Metais	16
3.4.2 Simulações da Solidificação Dendrítica com o Modelo do Campo de Fases	19
3.4.3 Estudo de instabilidades utilizando o Modelo do Campo de Fases	24
4 METODOLOGIA	28
4.1 DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO DA VARIÁVEL DE FASE PARA METAIS PUROS	28
4.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE ENERGIA LIVRE PARA METAIS PUROS	30
4.3 EQUAÇÕES FINAIS DO MODELO DO CAMPO DE FASES	31
4.4 DISCRETIZAÇÃO E RESOLUÇÃO NUMÉRICA	35
4.5 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO DE KOBAYASHI E SIMULAÇÕES BIDIMENSIONAIS	36
4.6 ESTRATÉGIA DE SIMULAÇÕES	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS PUROS EM DOMÍNIO BIDIMENSIONAL	39
5.1.1 Condições iniciais e de contorno	39
5.1.2 Convergência da Solução Numérica – Teste de Refino de malha	40
5.1.3 Comparações com o modelo de Kobayashi	46
5.1.4 Análise de tamanho de núcleo inicial	50
5.2 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS PUROS EM DOMÍNIO TRIDIMENSIONAL	51
5.2.1 Condições iniciais e de contorno	51

5.2.2	<i>Determinação do tamanho do domínio</i>	52
5.2.3	<i>Convergência da solução numérica – Definição da malha de nós.....</i>	52
5.2.4	<i>Comparação com os resultados da literatura</i>	54
5.2.5	<i>Análise do efeito do tamanho do núcleo sólido inicial</i>	55
5.2.6	<i>Análise das instabilidades morfológicas.....</i>	56
6	CONCLUSÕES.....	67
7	REFERÊNCIAS.....	68
8	ANEXOS	74
8.1	A	74
8.2	B	77

1 INTRODUÇÃO

A solidificação de metais é um fenômeno existente em diversos processos da engenharia metalúrgica, como a fabricação de peças por fundição e o lingotamento contínuo de placas e tarugos. Consequentemente, existe um grande interesse em entender a evolução da microestrutura durante o processo de solidificação de um metal puro ou liga metálica, uma vez que esta determina as propriedades do produto final [1]. Uma maneira de se entender e estudar a evolução da microestrutura consiste na realização de simulações utilizando modelos matemáticos que representem o fenômeno de solidificação. Esta prática tem-se tornado econômica e atrativa com o avanço dos recursos computacionais, economizando tempo e gastos com experimentos. De uma maneira geral, a modelagem matemática consiste em propor equações que descrevam o fenômeno a ser estudado e resolvê-las a partir de técnicas analíticas ou numéricas, utilizando métodos como diferenças finitas, volumes finitos ou elementos finitos [2].

Tratando-se da solidificação de materiais metálicos, uma alternativa de modelagem matemática consiste no uso do método de dois domínios, um domínio para a fase sólida e outro para a fase líquida, em que a interface sólido/líquido é considerada uma transição instantânea da fase líquida para a sólida, ou seja, a espessura desta interface é considerada nula. Modelos que utilizam este método são chamados de modelos clássicos. Utilizando-se deste método, a resolução das equações de transferência de calor e de massa resultantes em conjunto com as condições de contorno possibilitam a obtenção da morfologia, da velocidade e da evolução da interface com o tempo. Contudo, a solução através deste método é muito complexa mesmo para as situações mais comuns, como o caso de uma interface dendrítica [3]. Para estes casos um método mais simples e eficiente de se obter os resultados desejados é o método de domínio único, que representa o sistema completo contendo sólido e líquido utilizando um único domínio.

O modelo do campo de fases, do inglês “*phase-field*”, pode ser classificado como um método de domínio único e pode ser aplicado na solidificação e a outras transformações de fases, sendo considerado como uma alternativa para facilitar o acompanhamento de interfaces de geometria complexa. Segundo este modelo a transição entre uma fase para outra ocorre de forma contínua e gradual em uma

região reduzida, chamada de interface [4]. Este conceito é chamado de conceito de “interface difusa”. No modelo do campo de fases, cuja ideia central tem origem nos trabalhos de Cahn e Hilliard [5], assume-se um campo de uma variável denominada de “variável de fase” (ϕ) que assume valores diferentes para cada fase do sistema em cada ponto do domínio – têm-se um campo de ϕ . No caso de sistemas puros, esta variável pode ser um parâmetro que indique algum aspecto relacionado à ordenação dos átomos na fase.

Utilizando-se o modelo do campo de fases, ϕ varia suave e continuamente (função de classe C^1) através da interface sólido/líquido tornando-se diferenciável em qualquer ponto do domínio. Nos modelos clássicos, a interface tem espessura nula e ϕ varia abruptamente, não sendo diferenciável na posição da interface. A Figura 1 (a) e (b) demonstram uma comparação do perfil da variável de fases utilizando-se o modelo do campo de fases e o modelo clássico, respectivamente.

Figura 1 – Variável de fase em função da distância através de uma interface:
(a) modelo do campo de fases e (b) modelo clássico. [6]

Neste trabalho adota-se $\phi = 0$ para o líquido e $\phi = 1$ para o sólido. Os pontos do domínio em que o campo de fases assume valores intermediários entre 0 e 1 são pertencentes à interface, chamada difusa, e permitem identificar a sua posição e morfologia [7]. Assume-se que a interface para este caso seja determinada pelo lugar geométrico onde $\phi = 0,5$. Esta representação é interessante devido a variável de fase poder ser interpretada como o grau de organização dos átomos no sistema, sendo 1 a representação na forma cristalina (mais organizada e com menor entropia) e 0 a forma líquida (maior entropia). Logo a interface é uma zona de transição entre a “ordem” e a “desordem”.

As equações do modelo do campo de fases são construídas definindo-se um funcional que representa a energia livre total do sistema em função do campo de

fases, φ , do campo de concentração (para ligas) e do campo de temperaturas. O campo φ evoluirá de forma que a energia livre total do sistema decresça com o tempo, como requerido pela termodinâmica. Como resultado deste método, além das fases e suas morfologias, obtém-se o campo de temperatura e de concentração. O modelo do campo de fases é muito aplicado em estudos com domínios bi e tridimensionais [4] [8] [9] [10] [11] [12]. Também é possível aplicar o modelo no estudo do crescimento dendrítico de ligas metálicas multicomponentes [13] [14] [15] [16] [17] [18].

Apesar do modelo do campo de fases ter sido aplicado a uma diversa gama de problemas relacionados com a solidificação, praticamente inexitem trabalhos dedicados a analisar as particularidades do modelo em relação a desestabilização do núcleo sólido durante a solidificação. Este trabalho tem o intuito de explorar esta fronteira do conhecimento, utilizando do modelo para observação da desestabilização morfológica durante a solidificação de metais puros. A partir do entendimento do modelo e do uso de simulações objetiva-se investigar a possibilidade do modelo ser capaz de representar quantitativamente a teoria de instabilidade morfológica de Mullins e Sekerka [19]. Nesta teoria o núcleo sólido esférico de um metal puro deve desestabilizar acima de um raio crítico 7 vezes maior que o raio crítico de nucleação homogênea.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é implementar e validar um modelo matemático tridimensional baseado no modelo do campo de fases ("phase field") para estudar a solidificação equiaxial de um metal puro, examinando efeitos numéricos e físicos no crescimento dendrítico e na estabilidade do crescimento globulítico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A solidificação de metais envolve diversos fenômenos e teorias como a nucleação, inoculação, crescimento dendrítico, estabilidade morfológica da fase sólida, e outros. Neste item, algumas destas teorias e os trabalhos de pesquisa mais recentes relacionados ao presente trabalho serão revisados. Inicialmente, as teorias propostas para explicar a nucleação da fase sólida no interior do líquido serão apresentadas, incluindo aplicações na inoculação de ligas de alumínio. Posteriormente, as teorias propostas para explicar a morfologia do sólido em crescimento após a sua nucleação serão revisadas. Finalmente, o modelo do campo de fase será apresentado e suas aplicações na solidificação de metais indicadas.

3.1 TEORIA DA NUCLEAÇÃO CLÁSSICA

A teoria da nucleação clássica envolve a termodinâmica e a cinética do fenômeno de nucleação e tem sido aplicada na solidificação de metais. A teoria da nucleação pode ser usada para calcular o tamanho do raio crítico em que um embrião de uma determinada fase sólida é estável em uma matriz líquida. A nucleação pode ser homogênea, caso o núcleo seja formado no interior da matriz, ou heterogênea, caso o núcleo seja formado sobre um substrato. [20]

Tratando-se da solidificação de metais, foco deste trabalho, os embriões de uma fase sólida são formados por meio da movimentação térmica aleatória de átomos em uma matriz fundida. Ocorrem rearranjos locais em sua distribuição espacial e, se a fase líquida for instável termodinamicamente em relação à fase sólida que pode se formar, esses arranjos atômicos localizados (embriões) podem vir a se tornar um núcleo sólido. Contudo, a instabilidade termodinâmica do líquido não é condição suficiente para assegurar a formação de um núcleo com determinado tamanho.

3.1.1 Nucleação Homogênea

Considere a formação de um embrião esférico de raio r em temperatura e pressão constantes. A energia livre total do embrião de uma fase transformada

dependerá de duas componentes. Uma representando a mudança de potencial químico do volume transformado e outra da energia livre de interface entre a fase transformada e a matriz, como pode ser expresso na equação abaixo, [20]

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{MM} \Delta G_{tr} + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

onde, ΔG_{tr} é a energia livre de transformação por mol de uma determinada fase transformada, σ é a energia da interface entre as fases (por unidade de área), ρ é a densidade da fase transformada e MM é a massa molar da fase transformada.

Para uma dada reação, ΔG_{tr} é função da temperatura, sendo necessário um super resfriamento, $\Delta G_{tr} < 0$, para que a transformação ocorra. A Figura 2 apresenta um gráfico esquemático para a variação da energia livre na formação de um embrião em função do seu raio. Observa-se que, para valores de ΔG_{tr} menores que zero, há um ponto de máxima energia livre. Portanto, no caso de $\Delta G_{tr} < 0$, haverá um raio crítico, r_c , correspondente a um ponto de máximo para ΔG , W_{homo} , a partir do qual a energia livre do sistema passa a diminuir com o aumento do raio do embrião, que passa a ser chamado de núcleo. As equações abaixo representam o raio crítico e o ponto de máximo da energia livre, respectivamente,

$$r_c = -\frac{2\sigma MM}{\Delta G_{tr}^2 \rho^2} \quad (2)$$

$$W_{homo} = \Delta G(r_c) = \frac{16\pi\sigma^3 MM^2}{3\Delta G_{tr}^2 \rho^2} \quad (3)$$

Figura 2 – Gráfico esquemático da energia livre durante a formação de um embrião pelo raio do embrião. Setas indicam aumento de ΔG_{tr} [20]

Pode-se estimar o número de embriões de raio crítico por unidade de volume, n_c , usando argumentos termodinâmicos. Considere que o número de embriões para cada raio r possa ser calculado pela fórmula abaixo, [20]

$$n_e(r) = Ne^{-\Delta G(r)/kT} \quad (4)$$

onde, k é a constante de Boltzmann, $\Delta G(r)$ é a energia livre de um embrião de raio r e N é o número de sítios por unidade de volume nos quais pode-se formar um embrião (para solidificação pode-se considerar o número de átomos por unidade de volume, uma vez que cada átomo pode servir de sítio para formação do embrião). Assim, a taxa de formação de núcleos é dado pela taxa na qual os embriões de tamanho crítico crescem a partir da difusão de átomos pela interface, como dado abaixo, [20]

$$I = n_c n_s p v e^{-E_a/kT} \quad (5)$$

onde, n_s é o número de átomos na interface, p é o fator de probabilidade geométrica, v é a frequência vibracional, E_a é a energia de ativação para um átomo atravessar a interface e $n_c = n_e(r_c)$. Para a solidificação de metais puros pode-se fazer a seguinte aproximação,

$$\Delta G_{tr} \approx -\frac{L}{T_m}(T_m - T) \quad (6)$$

onde L é o calor latente por mol e T_m a temperatura de fusão. Assim, reajustando as equações

$$\ln\left(\frac{N}{n_c}\right) = \frac{16\pi\gamma^3 M M^2 T_M^2}{2L^2(T_M - T)^2 \rho^2 kT} \quad (7)$$

3.1.2 Nucleação Heterogênea

A nucleação homogênea é altamente improvável mesmo em super-resfriamentos elevados. Na nucleação heterogênea os embriões são formados em alguma interface já existente. Um exemplo é a interface entre algum tipo de substrato presente no líquido e o líquido.

Considere esta interface como uma superfície plana, onde uma calota esférica da fase transformada assume papel de embrião. No ponto triplo entre as fases envolvidas (substrato, embrião e matriz) temos um ângulo de contato θ determinado pelo equilíbrio das tensões superficiais de forma que, [20]

$$\sigma_{\beta s} - \sigma_{\alpha s} = -\sigma \cos(\theta) \quad (8)$$

onde, $\sigma_{\beta s}$ é a energia de interface entre o embrião e o substrato por área, $\sigma_{\alpha s}$ é a energia de interface entre o substrato e a matriz por área e σ é a energia de interface entre o embrião e a matriz por área. Pode-se descrever a variação da energia livre para a formação de um embrião como sendo, [20]

$$\Delta G = V_{\beta} \frac{\rho_{\beta}}{MM_{\beta}} \Delta G_{tr} + A_{\beta s}(\gamma_{\beta s} - \gamma_{\alpha s}) + A_{\alpha \beta} \gamma \quad (9)$$

onde, V_{β} é o volume do embrião, ρ_{β} é a densidade do embrião, MM_{β} é a massa molar do embrião, $A_{\beta s}$ é a área de interface entre o embrião e a superfície e $A_{\alpha \beta}$ é a área de interface entre o embrião.

Tratando matematicamente a Eq. (9) com equações para calota esférica, pode-se determinar o raio crítico como sendo o mesmo para o caso homogêneo. Contudo, observa-se que o ponto de máximo para ΔG , W_{hete} , a partir do qual a energia livre do sistema passa a diminuir com o aumento do raio do embrião pode ser determinada por, [20]

$$W_{hete} = W_{homo} fun(\theta) \quad (10)$$

onde, $fun(\theta)$ é a equação abaixo,

$$fun(\theta) = \frac{(2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2}{4} \quad (11)$$

Como $fun(\theta)$ normalmente assume valores menores ou iguais a 1, a barreira de energia para a nucleação é sempre menor ou igual a encontrada para o caso homogêneo. Esta diminuição na barreira de energia para nucleação possibilita uma taxa de nucleação maior.

3.2 TEORIA DA NUCLEAÇÃO ATÉRMICA

Uma proposta formulada por Greer [21] sugere que o tamanho do substrato é relevante para a nucleação. A teoria, chamada de teoria do crescimento livre, é determina se, durante a solidificação de um metal a partir de um inoculante de diâmetro d , o núcleo sólido formado vai ou não crescer a uma determinada temperatura fixa.

A teoria do crescimento livre, originalmente desenvolvida para inoculação de alumínio, considera o substrato inoculante como sendo um disco de diâmetro d . Assume-se que o embrião seja formado em uma das faces do substrato como sendo

uma calota esférica. Inicialmente o cristal recém-formado pode crescer lateralmente, mas ao atingir a borda do inoculante, ao invés de englobá-lo, o cristal sólido cessa seu crescimento lateral e passa a crescer de forma a diminuir o raio de curvatura da interface da interface com o líquido, como demonstrado na Figura 3. A suposição de que o crescimento de núcleo sólido não engloba a partícula pode ser questionada. A investigação deste mecanismo utilizando o modelo do campo de fases é o principal objetivo deste trabalho.

Figura 3 – Exemplo de núcleo sólido crescendo em um substrato de TiB_2 [21]

Considerando que o núcleo continue crescendo, ocorrerá uma diminuição do seu raio de curvatura. Este raio poderia diminuir até atingir o raio crítico para nucleação, cessando o crescimento. O núcleo só voltará a crescer com uma nova diminuição da temperatura. O fenômeno descrito ocorre se o diâmetro da partícula, d , for menor que duas vezes o raio crítico para a nucleação homogênea, sendo chamado de diâmetro crítico. Desta forma, controlando a distribuição de tamanho das partículas inoculantes, pode-se selecionar os núcleos que realmente crescerão para se transformarem em grãos. [22] [23].

3.3 INSTABILIDADES MORFOLÓGICAS DA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO

A teoria clássica que estuda a estabilidade das interfaces durante a solidificação é a teoria do super-resfriamento constitucional. [24] Instabilidades morfológicas de uma interface são perturbações, ondulações ou protuberâncias no

formato desta interface. Durante o crescimento equiaxial, no qual um núcleo sólido esférico é formado no interior do metal líquido, a extração de calor durante a solidificação é dada pela fase líquida. A formação de protuberâncias ou ondulações na superfície provoca um aumento do gradiente de temperatura na fase líquida próxima à perturbação. Como a extração de calor é dada pelo líquido o aumento do gradiente de temperatura no líquido próxima à perturbação promove um aumento da extração de calor no local. Por sua vez, uma maior extração de calor próxima à protuberância promove o aumento da velocidade de crescimento da interface no local, promovendo a propagação da perturbação.

A teoria do super-resfriamento constitucional está incompleta por não questionar a influência da capilaridade da perturbação em relação à estabilidade morfológica.

Em seus trabalhos, Mullins e Sekerka [19] estudaram o crescimento de perturbações na interface sólido-líquido de uma esfera crescendo no interior de um líquido super-resfriado. Nesta teoria, assumiu-se que o transporte de calor é regido pela equação de Laplace, que não há anisotropia da energia de interface sólido-líquido e que há equilíbrio local nesta interface.

No caso da solidificação, um núcleo sólido em crescimento foi considerado uma esfera sólida de metal puro e de raio R crescendo no interior de um líquido super-resfriado. É suposta a formação de protuberâncias que podem ser representadas matematicamente como uma oscilação harmônica sobre o raio do núcleo sólido em crescimento. A coordenada radial da superfície deste núcleo foi então representado pela equação abaixo, [19]

$$r = R + SY_l(\theta, \psi) \quad (12)$$

onde, S é a amplitude do harmônico, θ é o ângulo da normal à interface em relação ao eixo x , ψ é o ângulo da normal à interface em relação ao plano XY e $Y_l(\theta, \psi)$ é uma equação harmônica normalizada com l planos nodais. Planos nodais são planos em que ocorre uma mudança no raio de curvatura de uma superfície, assim como pontos nodais são pontos em que ocorre a mudança de curvatura em uma curva polinomial. Ou seja plano nodal é um plano que define a região de início de uma depressão ou protuberância em uma superfície. A Figura 4, representa um corte no plano XY de uma esfera submetida a um harmônico Y_3 mostrando os planos nodais.

Figura 4 – Corte no plano XY de um núcleo esférico submetido a um harmônico Y_3 mostrando os planos nodais. [19]

A velocidade local de avanço da interface é calculada através de um balanço de energia representado por, [19]

$$\vartheta = \frac{-1}{L} \left(k_s \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_s + k_l \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_l \right) \quad (13)$$

onde, k_s a condutividade térmica no sólido, k_l é a condutividade térmica no líquido, n é a direção normal à interface e L é o calor latente de fusão.

A solução da equação de LaPlace fornece considerando a morfologia descrita pela Eq. (12) fornece as equações abaixo para o perfil de temperatura no líquido e no sólido respectivamente,

$$T_{\text{liquido}} = \frac{(T_m - T_\infty)R - 2T_m\Gamma_T}{r} + \frac{\{(T_m - T_\infty)R^l - T_m\Gamma_T R^{l-1}l(l+1)\}AY_l}{r^{l+1}} + T_\infty \quad (14)$$

$$T_{\text{sólido}} = T_m \left(1 - \frac{2\Gamma_T}{R} \right) - \frac{T_m(l+2)(l-1)\Gamma_T r^l}{R^{l+2}} AY_l \quad (15)$$

onde, R é o raio do núcleo sólido, T_∞ é a temperatura do líquido distante do núcleo sólido e Γ_T uma constante de capilaridade determinada pela equação abaixo,

$$\Gamma_T = \frac{\sigma}{L} \quad (16)$$

onde, γ é a energia de interface por área.

Substituindo as Eq. (14) e (15) na Eq. (13) e substituindo uma equação para o harmônico, pode-se determinar a variação da amplitude deste harmônico em função do tempo, $\dot{S} = \partial S / \partial t$, como determinado pela equação abaixo,

$$\dot{S}_l = \frac{(l-1)T_m k_l}{R^2 L} \left\{ \frac{T_m - T_\infty}{T_m} - \frac{\Gamma_T}{R} \left[(l+1)(l+2) + 2 + l(l+2) \frac{k_s}{k_l} \right] \right\} S \quad (17)$$

Se o termo entre colchetes for positivo, a amplitude da perturbação aumentará, significando que a esfera sólida é instável e sofrerá ramificações. Sendo o número de planos nodais mínimo para formação de protuberâncias em uma esfera igual a 2, pode-se determinar uma equação para o raio crítico de partícula, R_c , abaixo da qual a morfologia esférica é sempre estável, [19]

$$R_c = \frac{\Gamma_T \left[(l+1)(l+2) + 2 + l(l+2) \frac{k_s}{k_l} \right]}{(T_m - T_\infty)/T_m} = \frac{2\Gamma_T(7 + 4k_s/k_l)}{(T_m - T_\infty)/T_m} \quad (18)$$

Portanto, pode-se dizer que esfera sólida é estável até um determinado raio crítico dependente do super resfriamento e de propriedades do material como calor latente, condutividades térmicas e energia de interface.

3.4 MODELO DO CAMPO DE FASES

O modelo do campo de fases é um modelo criado para representar transformações de fases que envolvam interfaces. Pode ser usado para simular, além da solidificação, transformações em estado sólido [25], propagação de trincas [26], eletromigração [27], sinterização [28] e inclusive aplicações biológicas [29]. O modelo baseia-se na ideia de um campo que indica em cada ponto a fase existente. A variável representada por este campo é conhecida como a variável de fase, φ , e assume diferentes valores para cada fase [6].

A variável de fase varia suave e continuamente ao longo do sistema. Os valores intermediários assumidos por φ entre os valores determinados para cada fases são considerados pertencentes à região da interface. Desta forma, a interface denominada difusa é uma região do domínio com espessura finita. Uma vantagem importante desta abordagem é a maior facilidade para acompanhar a interface entre fases durante a transformação. As espessuras definidas para a região da interface dependem do fenômeno abordado e do grau de representação desejado. Na literatura pode-se encontrar que, para a solidificação, pode-se usar espessuras de 0,4 a 1 nm [30], caso se deseje um resultado mais preciso, ou interfaces mais espessas da ordem de 40 a 80 nm [31], no caso de análises qualitativas. Contudo, os resultados para espessuras de 0,4 a 1 nm [30] parecem estranhos pois são da

ordem do diâmetro atômico. Geralmente, durante a resolução numérica das equações em uma análise qualitativa, considera-se uma malha numérica equidistante que permita aproximadamente 10 nós na região da interface, ao longo de sua direção normal [32].

No modelo do campo de fases, usa-se esta variável de fase na construção de um funcional de energia livre, G , composto por diversos termos de acordo com o caso a ser estudado. Incluem-se termos relacionados à energia interna, energia de interface, energia de deformação elástica, energia relativa à magnetização e outros. Para a solidificação de metais puros, dois termos são considerados, a saber, o termo de densidade de energia livre de Helmholtz, f , e o termo de energia gradiente definido abaixo [33]

$$\frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \varphi|^2 \quad (19)$$

onde ε é o coeficiente de energia gradiente. Na solidificação, este termo está relacionado com a energia de interface, levando a constante ε a ser dependente da anisotropia do material quando a energia interfacial for anisotrópica. Para metais puros, o funcional de energia livre pode ser escrito como, [16]

$$F = \int_V \left(f(\varphi, T) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \varphi|^2 \right) dV \quad (20)$$

onde V é o volume do sistema.

A evolução de φ com o tempo foi postulada ocorrer segundo a equação abaixo, [16]

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -m \frac{\delta F}{\delta \varphi} \quad (21)$$

onde, m é denominada mobilidade e F é o funcional de energia livre. O termo $\frac{\delta F}{\delta \varphi}$ é a derivada variacional do funcional de energia livre em relação ao campo de variável de fase.

A equação de Cahn-Allen [34] rege a evolução do campo de fases com o tempo e é construída a partir do detalhamento dos termos da Eq. (21). A equação de Cahn-Allen [34] está apresentada abaixo,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = m \left(\varepsilon^2 \nabla^2 \varphi + \frac{\partial f(\varphi)}{\partial \varphi} \right) \quad (22)$$

3.4.1 Modelo do Campo de Fases Aplicado à Solidificação de Metais

O modelo do campo de fases pode ser aplicado à solidificação de metais puros e ligas metálicas. Um dos primeiros modelos elaborados para solidificação foi o apresentado por Ryo Kobayashi [4], dedicado à solidificação de metais puros hipotéticos, objetivando a observação e o estudo do crescimento de dendrítico.

O modelo considera a variável de fases como sendo um parâmetro de ordem que assume valor para a fase sólida igual a 1 e para a fase líquida igual 0. A mobilidade, m , é considerada constante. Contudo, considera-se que o coeficiente da energia gradiente, ε , depende da orientação da região interfacial, causando o aparecimento de uma anisotropia da energia da interface sólido-líquido.

No modelo de Kobayashi [4], a equação utilizada para representar a densidade de energia livre pode ser escrita como

$$f(T, \varphi) = w \int_0^\varphi \varphi(1 - \varphi)(\varphi - 0,5 - \beta(T))d\varphi \quad (23)$$

onde, w é uma constante relacionada à densidade de energia livre e $\beta(T)$ é uma função que causa a força motriz de solidificação.

As equações adimensionais utilizadas por Kobayashi [4] para o transporte de calor e a evolução do campo de fases, resolvidas em conjunto, são escritas abaixo respectivamente

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T + K \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \tau \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon(\theta) \frac{\partial \varepsilon(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon(\theta) \frac{\partial \varepsilon(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \nabla(\varepsilon(\theta)^2 \nabla \varphi) \\ & + w \varphi(1 - \varphi)(\varphi - 0,5 - \beta(T)) \end{aligned} \quad (25)$$

onde, K é uma constante adimensional relacionada ao calor latente de solidificação, ao calor específico e ao super-resfriamento do metal líquido, τ é uma constante relacionada à mobilidade do campo de fases, $\varepsilon(\theta)$ é uma função para o termo de energia gradiente, que depende de θ , o ângulo entre um versor normal à interface e o eixo x .

O modelo desenvolvido por Wheeler, Boettinger e McFadden [16] é uma boa evolução do modelo desenvolvido por Kobayashi [4] para o caso de ligas metálicas

com mais de uma fase. Para construção da densidade de energia livre, utiliza-se uma equação para metais puros, Eq. (23), para cada componente do sistema e constrói-se a equação da densidade de energia livre total como descrito abaixo

$$f(c, \varphi, T) = cf_B(\varphi, T) + (1 - c)f_A(\varphi, T) + \frac{RT}{v_m} [c \ln(c) + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (26)$$

onde, f_B é a densidade de energia livre para uma fase B pura, f_A é a densidade de energia livre para uma fase A pura, c é a concentração de soluto, R é a constante universal dos gases e v_m é o volume molar, assumido constante. Neste modelo está-se considerando que a mistura é uma solução ideal.

O campo de temperatura foi assumido constante ou calculado pela Eq. (24). A anisotropia da energia interfacial foi desconsiderada, assumindo-se a mobilidade e o termo de energia gradiente constantes. Uma equação para previsão do campo de concentrações construída também a partir do modelo de interface difusa foi também incorporada e está apresentada abaixo,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = m_2 \nabla \left(c(1 - c) \nabla \frac{\delta G}{\delta c} \right) \quad (27)$$

onde, m_2 é uma constante positiva e $\frac{\delta G}{\delta c}$ é a derivada variacional do funcional de energia livre em relação à concentração.

Boettinger, Warren, Beckermann e Karma [35] propuseram uma equação para o cálculo da densidade de energia livre, para ser utilizada com o modelo de Wheeler, Boettinger e McFadden [16], que é mais adequada para representação de ligas metálicas. A densidade de energia livre foi construída definindo-se duas funções, $g(\varphi)$ e $p(\varphi)$. Essas funções foram usadas para definir a equação de densidade de energia livre de uma mistura binária A-B contendo duas fases. Para o componente A definiu-se

$$\begin{aligned} f_A(\varphi, T) &= (1 - p(\varphi))f_A^S(T) + p(\varphi)f_A^L(T) + W_A g(\varphi) \\ &= f_A^S(T) + p(\varphi)(f_A^L(T) - f_A^S(T)) + W_A g(\varphi) \end{aligned} \quad (28)$$

onde, W_A é uma constante que define a barreira de energia entre as duas fases e f_A^S , f_A^L são a densidade de energia livre para o componente A puro em estado sólido e líquido, respectivamente. Uma equação análoga deve escrita para o componente B. Finalmente a densidade de energia livre da mistura é dada por

$$\begin{aligned} f(\varphi, c, T) &= (1 - c)f_A(\varphi, T) + cf_B(\varphi, T) + RT[(1 - c) \ln(1 - c) + c \ln(c)] \\ &\quad + c(1 - c)[\Omega_S(1 - p(\varphi)) + \Omega_L p(\varphi)] \end{aligned} \quad (29)$$

onde Ω_S e Ω_L são parâmetros que permitem considerar algum desvio em relação ao comportamento de solução ideal.

Adicionalmente, Wang et al. [8] propuseram funções $g(\varphi)$ e $p(\varphi)$ de modo que $p(\varphi) = \frac{\int_0^\varphi g(\varphi)d\varphi}{\int_0^1 g(\varphi)d\varphi}$, $p(\varphi = 0) = 0$, $p(\varphi = 1) = 1$ e $\frac{\partial p(\varphi)}{\partial \varphi} = \frac{\partial^2 p(\varphi)}{\partial \varphi^2} = 0$, para $\varphi = 0$ e $\varphi = 1$.

No modelo de Karma e Rappel [36] para solidificação de metais puros, a anisotropia da interface sólido-líquido foi considerada em um domínio tridimensional. Desta vez, além da constante de energia gradiente, a mobilidade do campo de fases também foi assumida depender da orientação da interface sólido-líquido. Neste caso, a equação do campo de fases torna-se

$$\tau \eta^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} - w_\varepsilon^2 \nabla_a^2 \varphi \right) \quad (30)$$

onde τ é uma constante dependente da mobilidade do campo de fases, η é uma função de anisotropia, w_ε é a parte constante do coeficiente que multiplica a energia gradiente e $\nabla_a^2 \varphi$ é dado por,

$$\nabla_a^2 \varphi = \nabla(\eta^2 \nabla \varphi) + \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \right) \quad (31)$$

onde, φ_i é a derivada parcial da variável de fases em relação a i (x, y ou z). O parâmetro de anisotropia é dado por

$$\eta = (1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} \frac{\varphi_x^4 + \varphi_y^4 + \varphi_z^4}{|\nabla \varphi|^4} \right) \quad (32)$$

onde s é a força de anisotropia. Desta forma, uma maior força de anisotropia proporciona uma maior variação da energia de interface em função de sua orientação relativa ao reticulado cristalino. Neste modelo, uma equação análoga à proposta por Boettinger, Warren, Beckermann e Karma [33] para a densidade de energia livre foi utilizada, porém adotou-se que a variável de fase seria igual a -1 para o líquido e 1 para o sólido.

Nestes modelos, pode-se calcular a constante para a barreira de energia entre as fases, W_A , e a constante de energia gradiente, ε , em função de parâmetros físicos utilizando as equações abaixo [33]

$$\varepsilon = \sqrt{6\delta_A \sigma} \quad (33)$$

$$W_A = 3 \frac{\sigma}{\delta_A} \quad (34)$$

onde δ_A é a espessura definida para a região da interface e σ é a energia da interface sólido-líquido por unidade de área.

A mobilidade, m , pode ser calculada por [33]

$$m = \frac{\mu T_m}{6\delta_A L} \quad (35)$$

onde μ é a constante cinética relacionada com a movimentação dos átomos através da interface sólido-líquido.

3.4.2 Simulações da Solidificação Dendrítica com o Modelo do Campo de Fases

Um dos primeiros trabalhos de aplicação do modelo do campo de fases na solidificação dendrítica foi apresentado por Kobayashi [4]. Utilizando este modelo, que foi implementado para um domínio bidimensional, Kobayashi [4] apresentou resultados de crescimento dendrítico que mostram as morfologias colunar e equiaxial em concordância qualitativa com as morfologias observadas experimentalmente. Na Figura 5 observa-se a interface de solidificação para o caso colunar de um metal isotrópico. Observa-se um aumento da amplitude das perturbações na interface com o aumento do valor de K , definido como o inverso do número de Stefan e, portanto, representando a importância do calor latente liberado na solidificação. Na Figura 6 observa-se a solidificação de um metal puro anisotrópico em crescimento equiaxial. Variando apenas o valor de K , observa-se uma mudança na morfologia. Kobayashi adota tempo adimensional como sendo o valor de tempo multiplicado pelo quadrado de um tamanho característico dividido pela difusividade térmica.

Figura 5 – Estabilidade da interface para dois instantes de tempo adimensionais durante o crescimento colunar de metal puro isotrópico variando-se apenas o valor do inverso do número de Stefan (K). [4]

Figura 6 – Morfologia do crescimento equiaxial anisotrópico para dois valores de K (inverso do número de Stefan) em três instantes de tempo adimensionais diferentes. [4]

O modelo do campo de fases também foi usado para simular a solidificação de ligas metálicas. Warren e Boettinger [37] mostraram que o modelo pode ser usado na observação do crescimento dendrítico de ligas e seus padrões de microsegregação. Apesar de trabalharem em um domínio bidimensional e de considerarem o meio isotérmico, as simulações mostraram morfologias dendríticas também em concordância qualitativa com as observações experimentais. O modelo do campo de fases também possibilitou o estudo de morfologias de crescimento dendrítico na presença do escoamento do líquido. Tong et al. [38] implementaram um modelo bidimensional de campo de fases para simular uma dendrita equiaxial

em decantação no líquido e mostraram que o escoamento relativo do metal líquido modifica a velocidade de crescimento das pontas de dendrita resultando em uma morfologia diferenciada, como mostra a Figura 7.

Figura 7 – Crescimento de uma dendrita equiaxial em decantação no líquido. [38]

Ainda em domínios bidimensionais, McFadden et al. [39] introduziram uma anisotropia tanto na mobilidade da interface como no coeficiente da energia gradiente. No trabalho foi mostrado que a energia livre de interface e a espessura da interface difusa têm a mesma anisotropia enquanto o coeficiente cinético tem anisotropia caracterizada pelo produto da espessura de interface com a mobilidade intrínseca do campo de fases.

Considerando metais puros com energia de interface sólido-líquido anisotrópica, Wheeler, Murray e Schaefer [40] apresentaram resultados de dendritas crescendo em um domínio bidimensional. Foi mostrado nos seus resultados que a ponta de dendrita apresentou uma aceleração inicial elevada seguida pela sua desaceleração gradual até atingir uma velocidade constante, como observado na Figura 8. Após um determinado instante, ocorre a diminuição da velocidade de crescimento devido à proximidade com a parede do domínio definido.

Figura 8 – Velocidade adimensional da ponta de dendrita ao longo do tempo adimensional apresentado por Wheeler. [40]

Considerando a solidificação de metais puros e um domínio tridimensional, Karma e Rappel [36] simularam o crescimento dendrítico. O modelo, que apresenta anisotropia no coeficiente de energia gradiente e na mobilidade do campo de fases, mostrou resultados para a velocidade da ponta da dendrita em função do tempo (Figura 9). Os resultados foram semelhantes aos obtido por Wheeler et al. [40]. Karma e Rappel [36] estudaram ainda detalhes dos efeitos da temperatura e da curvatura na ponta de dendrita.

Figura 9 – Velocidade da ponta de dendrita ao longo do tempo apresentado por Karma e Rappel. V_{tip} é a velocidade da ponta, D é a difusividade térmica, d_0 é o comprimento de capilaridade e τ_0 é o inverso da mobilidade definida igual a 1 e s é a força de anisotropia. [36]

Singer et al. [32] construíram diagramas das morfologias dendríticas calculadas pelo modelo do campo de fases em função do super-resfriamento e da força de anisotropia. Singer et al. [32] utilizaram dois modelos de campo de fases distintos, o de Wheeler et al. [16] e o de Karma e Rappel [36]. Os resultados dos dois modelos foram qualitativamente semelhantes (Figura 10), porém quantitativamente diferentes.

Figura 10 –Diagramas apresentando mapa morfológico em função do super-resfriamento e da força de anisotropia. As regiões coloridas representam a transição de morfologia. Três morfologias foram identificadas: dendrítica (den), celular (sw) e doublon, uma estrutura de transição entre o celular e dendrítico (db) [32]. (a) apresenta uma comparação entre os mapas morfológicos construídos a partir de simulações utilizando os modelos de Wheeler et al. [16] e o de Karma e Rappel [36]. (b) apresenta uma comparação os mapas morfológicos construídos a partir de simulações em duas e três dimensões utilizando apenas o modelo de Karma e Rappel [36].

Ferreira et al. [31] simularam a solidificação de níquel puro utilizando o modelo do campo de fases em um domínio bidimensional proposto por Kim et al [41]. A mobilidade foi considerada anisotrópica e foi introduzido um termo extra à equação do campo de fases chamado "ruído". Este termo utiliza de uma função que gera números aleatórios entre 0 e 1 para a variável de fases. O intuito é representar as

oscilações de energia no fluido para a obtenção de morfologias dendríticas mais realísticas. Os resultados foram semelhantes aos de Kobayashi [4], mas a espessura de interface foi de 80 nm, considerada grosseira para se obter simulações mais realísticas [30].

3.4.3 Estudo de instabilidades utilizando o Modelo do Campo de Fases

Um dos primeiros estudos sobre instabilidades utilizando o modelo do campo de fases foi desenvolvido por Conti, Marinozzi e Marconi [42], que estudaram instabilidades crescendo em um núcleo sólido cilíndrico em um metal fundido puro super resfriado. É mostrado que o crescimento se torna instável morfologicamente quando o raio excede um raio crítico que decresce em função do super resfriamento.

Nas simulações bidimensionais, Figura 11, a frente solidificação se torna instável além de um tamanho crítico que é menor conforme o super resfriamento aumenta. Tal fenômeno é também evidenciado no modelo de Mullins e Sekerka [19]. Por outro lado o estudo de Conti, Marinozzi e Marconi [42] mostra que o comprimento de onda das perturbações diminui com o aumento do super resfriamento. Sendo assim uma esfera inicial muito grande, sem fontes de perturbação deve se manter estável.

Na época de seu desenvolvimento não haviam recursos suficientes para explorar os resultados com simulações tridimensionais. O presente trabalho apresenta os resultados para o caso tridimensional, evidenciando o mesmo fenômeno e mostrando que os erros de truncamento e de discretização oriundos de uma malha relativamente grosseira são as fontes de perturbação do sistema. Caso a malha for mais refinada as fontes de perturbação numérica não são suficientes para desestabilizar a esfera. Contudo, a introdução de uma perturbação artificial de comprimento de onda maior ou igual ao comprimento de onda de estabilidade marginal resulta na desestabilização da forma esférica.

(a)

(b)

Figura 11 – Resultados de simulações obtidos por Conti, Marinozzi e Marconi [42]
(a) Núcleo sólido para um tempo adimensional $t=0,03$ e super resfriamento $\Delta=0,9$.
(b) Núcleo sólido para um tempo adimensional $t=0,09$ e super resfriamento $\Delta=0,9$.

Outros trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de estudar a estabilidade de superfícies planas durante uma solidificação direcional. Boettinger e Warren [43] estudaram o caso de uma liga metálica solidificando a alta velocidade. No estudo foram analisados os padrões de morfologia e a segregação de soluto. É mostrada a perda da estabilidade da superfície plana que adquire a estrutura de crescimento celular, Figura 12. É evidenciado que o raio da ponta, a temperatura na ponta, o espaçamento e a profundidade das células são determinados em função da velocidade de solidificação, que por sua vez é dependente do super resfriamento.

Figura 12 – Resultados de simulações obtidos por Boettinger e Warren [43] (a-f) Sequência de tempos adimensionais iguais a 15, 18, 21, 23, 30 e 51 para o crescimento de uma superfície plana com velocidade de 0,5 cm/s. Cores em escala representando a concentração de soluto.

Seguindo o mesmo tema Zhiqiang e Sekerka [44] estudam a solidificação direcional de uma liga metálica adotando o princípio de produção de entropia local positiva, que resulta nas equações de campo de fases, composição e temperatura. Na interface sólido-líquido é introduzido uma perturbação formada por uma série de Fourier. São observados quais os comprimentos de onda contidos na série sobrevivem para um determinado super resfriamento. O estudo resultou que o formato da interface assume uma senoidal quando as condições de crescimento se estabiliza. Células permanentes com diferentes comprimentos de onda podem ser obtidas variando-se o formato original da interface e o super resfriamento. Se o comprimento de onda inicial desviar do comprimento de onda natural, é observada a decomposição ou coalescência de células, Figura 13.

Figura 13 – Resultados de simulações obtidos por Zhiqiang e Sekerka [44] (a-f) Sequência de tempos adimensionais. Coalescência de perturbações de comprimento de onda menor que o comprimento de onda natural para uma superfície plana em crescimento direcional.

Ambos os trabalhos citados para o caso da solidificação direcional mostram que dependendo das condições de solidificação existe um comprimento de onda estável para as perturbações na superfície, até o crescimento se tornar dendrítico.

4 METODOLOGIA

Neste item será apresentado o método utilizado para o desenvolvimento, aplicação e análise de um modelo do campo de fases tridimensional para simular a o crescimento equiaxial e a desestabilização da interface sólido-líquido que promove o aparecimento da estrutura dendrítica. Apesar das equações diferenciais principais deste modelo terem sido propostas por Karma e Rappel [36], o seu desenvolvimento será apresentado em detalhes, seguida da metodologia para sua resolução numérica. Finalmente, serão apresentadas as condições de solidificação utilizadas para aferir o modelo matemático construído.

4.1 DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO DA VARIÁVEL DE FASE PARA METAIS PUROS

A energia livre total de um sistema que consiste de uma mistura de fases sólida e líquida de um metal puro pode ser representada pelo funcional abaixo,

$$F = \int_V \left(f_0(\varphi, T) + \frac{(\varepsilon\eta)^2}{2} |\nabla\varphi|^2 \right) dV = \int_V f(\varphi, T) dV \quad (36)$$

onde V é o volume do sistema; T é a temperatura; f_0 é a densidade de energia livre calculada em um ponto do sistema que se apresenta sólido ou líquido com temperatura T ; φ representa a variável de fases, sendo que no líquido $\varphi = 0$, no sólido $\varphi = 1$ e na região interfacial $0 < \varphi < 1$; $|\nabla\varphi|^2$ é o quadrado do módulo do gradiente de φ , que quando multiplicado pelo coeficiente $\frac{(\varepsilon\eta)^2}{2}$ resulta na chamada energia gradiente proposta por Cahn e Hilliard [45]; ε é a parte constante do coeficiente da energia gradiente; η é uma função que define a anisotropia da energia da interface sólido-líquido e f é a densidade de energia livre em um ponto do sistema, que pode ser sólido, líquido ou estar na região da interface.

Neste trabalho, para descrever a anisotropia da energia da interface sólido-líquido utilizou-se o coeficiente η , proposto originalmente por Karma e Rappel [36] para uma anisotropia cúbica., definido pela equação (32) como

$$\eta = (1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} \frac{\varphi_x^4 + \varphi_y^4 + \varphi_z^4}{|\nabla\varphi|^4} \right) \quad (32)$$

O modelo do campo de fases foi construído para minimizar a energia livre total F do sistema ao longo do tempo. Para tanto, adota-se a equação (21) repetida abaixo, chamada de equação da variável de fase ou equação de Allen-Cahn [34], como a equação que rege a evolução da variável de fase com o tempo, permitindo simular a transformação de fases

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -m \frac{\delta F}{\delta \varphi} \quad (21)$$

onde m é a mobilidade, ou a facilidade com que φ varia com o tempo.

Em certas ocasiões, a mobilidade é considerada anisotrópica, como adotado por Karma e Rappel [36], mas pode também ser considerada constante (isotrópica), como adotado por Kobayashi [4]. Neste trabalho, a mobilidade será considerada uma propriedade anisotrópica nas simulações tridimensionais, porém será assumida constante (isotrópica) nas simulações bidimensionais, que foram comparadas aos resultados de Kobayashi [4]. No caso anisotrópico, considerou-se $m = m_0/\eta$ para manter a consistência com o modelo de Karma e Rappel [36], onde m_0 é a parte constante da mobilidade e onde $\eta = 1$ no caso isotrópico (bidimensional).

A derivada variacional [46] em coordenadas retangulares pode ser escrita em coordenadas retangulares de um domínio tridimensional como,

$$\frac{\delta F}{\delta \varphi} = \frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_z} \right) \quad (37)$$

onde $\frac{\partial f}{\partial \varphi}$ pode ser desenvolvido como segue,

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = \frac{\partial f_0}{\partial \varphi} + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\eta^2 |\nabla \varphi|^2) = \frac{\partial f_0}{\partial \varphi} \quad (38)$$

O segundo termo à direita na Eq. (37) pode ser desenvolvido como,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi_x} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varphi_x} + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi_x} (\eta^2 |\nabla \varphi|^2) \right) = \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi_x} (\eta^2 |\nabla \varphi|^2) \right) \\ &= \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(2\eta |\nabla \varphi|^2 \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} + 2\eta^2 \varphi_x \right) \\ &= \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\eta |\nabla \varphi|^2 \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial x} (\eta^2 \varphi_x) \end{aligned} \quad (39)$$

Lembrando que f_0 não é função de φ_x . Os outros termos da Eq. (37) podem ser desenvolvidos analogamente. Assim, a derivada variacional do funcional de energia livre pode ser escrito em funções de derivadas parciais como na equação abaixo,

$$\frac{\delta F}{\delta \varphi} = \frac{\partial f_0}{\partial \varphi} - \varepsilon^2 \left(\nabla(\eta^2 \nabla \varphi) + \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \right) \right) \quad (40)$$

Utilizando a definição

$$\nabla_a^2 \varphi \equiv \nabla(\eta^2 \nabla \varphi) + \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \right) \quad (41)$$

a equação do campo de fases, Eq. (21), pode ser finalmente escrita como,

$$\frac{1}{M} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = - \frac{\partial f_0}{\partial \varphi} + \varepsilon^2 \nabla_a^2 \varphi \quad (42)$$

Esta equação estará completa a partir da definição da densidade de energia livre (f_0) como descrito no próximo item.

4.2 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE ENERGIA LIVRE PARA METAIS PUROS

A densidade de energia livre para o metal puro, $f_0(\varphi, T)$, foi construída como proposto por Boettinger et al. [33] e adaptada como no modelo de Wang et al. [8]. As seguintes etapas foram consideradas na construção da função densidade:

1 – Definiram-se 2 funções, $g(\varphi)$ e $p(\varphi)$, de modo que $p(\varphi) = \frac{\int_0^\varphi g(\varphi) d\varphi}{\int_0^1 g(\varphi) d\varphi}$, como proposto por Wang et al. [8]. Estas funções são utilizadas para definirem uma barreira de energia entre o sólido e o líquido e para realizarem uma a interpolação entre as energias do sólido e do líquido na região interfacial, quando estas duas fases estão em contato. A forma específica das funções depende dos possíveis valores assumidos por φ em cada uma das fases, mas não devem afetar o resultado final quando a interface é suficientemente fina, geralmente da ordem de 1 nm. Neste trabalho $0 \leq \varphi \leq 1$, sendo que 0 representa o líquido e 1 representa o sólido. As funções adotadas foram [8]

$$g(\varphi) = \varphi^2(1 - \varphi)^2 \quad (43)$$

$$p(\varphi) = \varphi^3(6\varphi^2 - 15\varphi + 10) \quad (44)$$

2 – Foram obtidas as densidades de energia livre do líquido puro e sólido puro, definidas respectivamente como $f^L(T)$ e $f^S(T)$.

3 – Utilizando as funções g e p , finalmente construiu-se a função densidade de energia livre como,

$$\begin{aligned}
f_0(\varphi, T) &= p(\varphi)f^S(T) + (1 - p(\varphi))f^L(T) + Wg(\varphi) \\
&= f^L(T) + p(\varphi)(f^S(T) - f^L(T)) + Wg(\varphi)
\end{aligned} \tag{45}$$

onde, W é uma constante que define a barreira de energia entre as duas fases.

No caso de metais puros, pode-se adotar,

$$f^S(T) - f^L(T) = \frac{L(T - T_m)}{T_m} \tag{46}$$

Desta forma, a equação final para densidade de energia livre a ser utilizada neste trabalho pode ser escrita como sendo,

$$f_0(\varphi, T) = f^L(T) + \varphi^3(6\varphi^2 - 15\varphi + 10) \frac{L(T_m - T)}{T_m} + W\varphi^2(1 - \varphi^2) \tag{47}$$

Logo,

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varphi} = \frac{dp}{d\varphi} \frac{L(T_m - T)}{T_m} + W \frac{dg}{d\varphi} \tag{48}$$

onde $\frac{dg}{d\varphi} = \varphi(\varphi - 1)(4\varphi - 2)$, e $\frac{dp}{d\varphi} = 30 g(\varphi)$, finalmente resultando em

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varphi} = 30 \varphi^2(1 - \varphi)^2 \frac{L(T_m - T)}{T_m} + W\varphi(\varphi - 1)(4\varphi - 2) \tag{49}$$

4.3 EQUAÇÕES FINAIS DO MODELO DO CAMPO DE FASES

A equação final para a variável de fase é obtida substituindo-se a Eq. (49), relativa a $\frac{\partial f_0}{\partial \varphi}$, na Eq. (42), resultando em

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 30 \varphi^2(1 - \varphi)^2 \frac{L(T - T_m)}{T_m} - W\varphi(\varphi - 1)(4\varphi - 2) + \varepsilon^2 \nabla_a^2 \varphi \tag{50}$$

onde

$$\nabla_a^2 \varphi = \nabla(\eta^2 \nabla \varphi) + \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \right) \tag{51}$$

$$\eta = (1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} \frac{\varphi_x^4 + \varphi_y^4 + \varphi_z^4}{|\nabla \varphi|^4} \right) \tag{32}$$

O campo de temperatura foi obtido a partir da modelagem matemática do transporte de calor. A equação abaixo, comumente adotada para simulações da solidificação na escala macroscópica, foi adaptada para o modelo do campo de fases

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{L}{C_p} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (52)$$

onde, α é a difusividade térmica, C_p o calor específico e L o calor latente por unidade de massa. Uma versão desta equação pode ser encontrada no trabalho de Wheeler et al. [47]

Neste modelo, a ordem de grandeza da espessura da região da interface sólido-líquido, δ , e da energia de interface por unidade de área, σ , são calculadas respectivamente por Boettinger et al. [33]

$$\delta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{W}} \quad (53)$$

$$\sigma = \varepsilon \sqrt{W} \quad (54)$$

As Eqs. (50) e (52) representam as equações do modelo do campo de fases utilizadas no presente trabalho. Elas são uma extensão do modelo proposto por Kobayashi [4] para um domínio tridimensional e substituindo-se a função densidade de energia livre (f_0) pela função proposta por Wang et al. [8]. Uma simples mudança de variável de fase torna estas equações iguais às equações do modelo proposto por Karma e Rappel [36], que está apresentado abaixo

$$\tau \eta^2 \frac{\partial \phi}{\partial t} = [\phi - \lambda u(1 - \phi^2)](1 - \phi^2) + \omega_0^2 \nabla_a^2 \phi \quad (55)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla^2 u + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (56)$$

onde $u = (T - T_m)C_p/L$; τ , ω_0^2 e λ são constantes de entrada do modelo e ϕ é a variável de fase, que assume o valor $\phi = -1$ no líquido e $\phi = 1$ no sólido e varia no intervalo $-1 < \phi < 1$ na região da interface sólido-líquido.

A relação entre estes modelos pode ser revelada considerando que exista a seguinte relação entre a variável de fase adotada no presente trabalho (φ) e a adotada por Karma e Rappel [36],

$$\phi = 2\varphi - 1 \quad (57)$$

permitindo escrever $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 2 \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ e $\nabla_a^2 \phi = 2 \nabla_a^2 \varphi$. Multiplicando a Eq. (55) por W e substituindo estas relações e a definição de u na Eq. (55) e (56), obtém-se

$$\begin{aligned} W \tau \eta^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & 30 \varphi^2 (1 - \varphi)^2 \frac{L(T - T_m)}{T_m} \left(\frac{4}{15} \lambda \frac{C_p W T_m}{L^2} \right) - W \varphi (\varphi - 1) (4\varphi - 2) \\ & + 2W \omega_0^2 \nabla_a^2 \varphi \end{aligned} \quad (58)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{L}{C_p} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (59)$$

Comparando-se estas equações com as Eqs. (50) e (52) do presente modelo, é possível estabelecer a equivalência entre os parâmetros deste modelo e os de Karma e Rappel [36]:

$$\tau \eta^2 = \frac{1}{Wm} \quad (60)$$

$$\lambda = \frac{15}{4} \frac{L^2}{C_p W T_m} \quad (61)$$

$$\omega_0^2 = \frac{\varepsilon^2}{W} \quad (62)$$

Estes autores mostraram ainda que o efeito cinético pode-se tornar nulo quando se adota a seguinte relação entre os parâmetros acima

$$\tau = \frac{0,6267 \lambda \omega_0^2}{\alpha} \quad (63)$$

Portanto, para eliminar este super-resfriamento cinético no presente modelo e assim aproxima-lo à teoria de estabilidade morfológica, alvo do estudo, adotou-se também esta relação, permitindo estabelecer a seguinte equação para o cálculo da mobilidade

$$m = \frac{m_0}{\eta^2} \quad (64)$$

Onde

$$m_0 = \frac{1}{0,6267} \left(\frac{4}{15} \right) \frac{\alpha C_p W T_m}{L^2 \varepsilon^2} \quad (65)$$

As Eqs. (50) e (52) foram adimensionalizadas utilizando as variáveis adimensionais propostas a seguir

$$T^* = \frac{T - T_0}{T_m - T_0} \quad (66)$$

$$t^* = \frac{t \alpha}{l^2} \quad (67)$$

$$x^* = \frac{x}{l} ; y^* = \frac{y}{l} ; z^* = \frac{z}{l} \quad (68)$$

onde T_0 é a temperatura inicial, considerada uniforme no domínio de cálculo, e l é uma escala de tamanho ainda a ser definida. Substituindo estas definições nas Eqs. (50) e (52), obtém-se as seguintes equações adimensionais do presente modelo

$$\frac{\eta^2}{m_0^*} \frac{\partial \varphi}{\partial t^*} = 8 \varphi^2 (\varphi - 1)^2 \lambda \Delta (T^* - 1) - \varphi (\varphi - 1) (4\varphi - 2) + \varepsilon^{*2} \nabla_a^{*2} \varphi \quad (69)$$

$$\begin{aligned} \nabla_a^{*2} \varphi = \vec{\nabla}^* \cdot (\eta^2 \vec{\nabla}^* \varphi) + \frac{\partial}{\partial x^*} \left(|\vec{\nabla}^* \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_{x^*}} \right) + \frac{\partial}{\partial y^*} \left(|\vec{\nabla}^* \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_{y^*}} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z^*} \left(|\vec{\nabla}^* \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_{z^*}} \right) \end{aligned} \quad (70)$$

$$\eta = (1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} \frac{\varphi_{x^*}^4 + \varphi_{y^*}^4 + \varphi_{z^*}^4}{|\vec{\nabla}^* \varphi|^4} \right) \quad (32)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \nabla^{*2} T^* + \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \varphi}{\partial t^*} \quad (71)$$

onde os seguintes parâmetros adimensionais surgiram

$$m_0^* = \frac{M_0 l^2 W}{\alpha} \quad (72)$$

$$\lambda = \frac{15}{4} \frac{L^2}{C_p W T_m} \quad (73)$$

$$\Delta = \frac{(T_m - T_0) C_p}{L} \quad (74)$$

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{l \sqrt{W}} \quad (75)$$

Note que λ , definido anteriormente pela Eq. (55), foi introduzido no presente modelo para manter a consistência com o modelo de Karma e Rappel [36]. O parâmetro Δ , também utilizado neste modelo, é simplesmente o número de Stefan. Agora, o efeito cinético pode ser eliminado utilizando-se a seguinte relação para o cálculo da mobilidade adimensional

$$m_0^* = \frac{1}{0,6267 \lambda \varepsilon^{*2}} \quad (76)$$

A escala de comprimento, l , utilizada na adimensionalização das equações foi definida de duas diferentes formas neste trabalho. Nas simulações tridimensionais, para permitir comparações diretas com os resultados de Singer et al. [32], utilizou-se a estimativa para a espessura da região interfacial, ou seja, $l = \varepsilon / \sqrt{W}$, eliminando o parâmetro adimensional ε^* , pois torna $\varepsilon^* = 1$. Nas simulações bidimensionais, visando permitir uma comparação direta dos resultados do presente modelo com aqueles apresentados por Kobayashi [4], a escala de tamanho adotada foi o lado do domínio, tornando-o um quadrado de lados unitários.

4.4 DISCRETIZAÇÃO E RESOLUÇÃO NUMÉRICA

As Eqs. (69) e (88) foram solucionadas numericamente utilizando a formulação explícita do método das diferenças finitas. Um dos procedimentos deste método é a resolução de um sistema de equações algébricas que não estão acopladas, permitindo a paralelização do processamento durante a execução do código computacional criado para esta resolução, reduzindo o tempo total de simulação.

Foi utilizado um computador com processador Intel core i7 de 4 núcleos e clock de 3,6 GHz, com 8 Gb de memória RAM. O programa foi desenvolvido em linguagem Microsoft F# (.Net) com paralelização desenvolvida utilizando apenas 4 núcleos do processador para efetuar os cálculos.

Foi definido um reticulado cúbico de pontos uniformemente espaçados de uma distância h nas três direções (x, y, z) de um sistema de coordenadas retangulares no interior de um domínio cúbico.

Assim, pode-se escrever de maneira simplificada a equação final estendida e discretizada para a equação do campo de fases, Eq. (69), como sendo a equação abaixo,

$$\varphi_{i,j,k}^{t+\Delta t} = \varphi_{i,j,k}^t - \frac{m_0^*}{\eta^2} \Delta t \left(\left(\frac{\partial f_0}{\partial \varphi} \right)_{i,j,k}^t - \varepsilon^* (\nabla_a^2 \varphi)_{i,j,k}^t \right) \quad (77)$$

onde i, j, k são valores inteiros que representam coordenadas do nó do reticulado cúbico, $\varphi_{i,j,k}^t$ representa a variável de fases no instante de tempo t , $\left(\frac{\partial f_0}{\partial \varphi} \right)_{i,j,k}^t$ representa a derivada da densidade de energia livre calculada para o nó de coordenadas i, j, k utilizando valores de $\varphi_{i,j,k}^t$, $\varphi_{i,j,k}^{t+\Delta t}$ representa a variável de fases no instante de tempo $t + \Delta t$, e Δt representa o passo de tempo. O desenvolvimento do termo $(\nabla_a^2 \varphi)_{i,j,k}^t$ pode ser encontrado no Anexo A.

A equação de transporte de calor adimensionalizada, Eq. (88), pode ser discretizada como apresentado na equação abaixo,

$$T_{i,j,k}^{t+\Delta t} = \frac{\Delta t}{h^2} (T_{i+1,j,k}^t + T_{i-1,j,k}^t + T_{i,j+1,k}^t + T_{i,j-1,k}^t + T_{i,j,k+1}^t + T_{i,j,k-1}^t) + \left(1 - \frac{6\Delta t}{h^2} \right) T_{i,j,k}^t + \frac{1}{\Delta} (\varphi_{i,j,k}^{t+\Delta t} - \varphi_{i,j,k}^t) \quad (78)$$

onde, $T_{i,j,k}^{t+\Delta t}$ representa a temperatura no instante de tempo $t + \Delta t$, $T_{i,j,k}^t$ a temperatura no instante de tempo t . Esta discretização resulta na condição de estabilidade abaixo

$$\Delta t < \frac{h^2}{6} \quad (79)$$

4.5 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO DE KOBAYASHI E SIMULAÇÕES BIDIMENSIONAIS

O modelo para solidificação equiaxial bidimensional proposto por Kobayashi [4] foi implementado para auxiliar na validação do modelo proposto no presente trabalho. Implementou-se um algoritmo para solução numérica das equações propostas por Kobayashi [4] para permitir a obtenção de resultados mais adequados para comparação do que aqueles apresentado em seu trabalho original, permitindo inclusive uma investigação do efeito do número de nós da malha numérica.

As equações originais propostas por Kobayashi [4] para o cálculo do campo de temperatura e da variável de fase estão respectivamente representadas abaixo na simbologia adotada no presente trabalho

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \nabla^{*2} T^* + \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \varphi}{\partial t^*} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_0^*} \frac{\partial \varphi}{\partial t^*} = & \varphi(1 - \varphi)(\varphi - 0,5 - \beta(T)) \\ & + \varepsilon^{*2} \left[\nabla^* (\eta^2 \nabla^* \varphi) - \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\eta \frac{\partial \eta}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial y^*} \right) + \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\eta \frac{\partial \eta}{\partial \theta} \frac{\partial \varphi}{\partial x^*} \right) \right] \end{aligned} \quad (81)$$

onde, θ é a orientação do vetor normal à interface sólido-líquido, representando o ângulo entre este vetor e o eixo x , obtida pela equação abaixo,

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\varphi_y}{\varphi_x} \right) \quad (82)$$

Adicionalmente, Kobayashi [4] utilizou a seguinte equação para representar a anisotropia da energia interfacial

$$\eta = 1 + s \cdot \cos(n\theta) \quad (83)$$

onde n representa o modo de anisotropia (define o número de braços dendríticos) e s representa a força de anisotropia.

Uma comparação entre os resultados do presente modelo, ajustado para simular o crescimento equiaxial em um domínio bidimensional, e os resultados

obtidos a partir da solução numérica das equações acima foi realizada. No entanto, a Eq. (69) foi ajustada para permitir esta comparação. As principais alterações foram a modificação do termo $\partial f_0 / \partial \varphi$, que surge durante o desenvolvimento da equação para a variável de fase, e a consideração de $\eta = 1$ no termo envolvendo a mobilidade, resultando em

$$\frac{1}{m_0^*} \frac{\partial \varphi}{\partial t^*} = \varphi(1 - \varphi)(\varphi - 0,5 - \beta(T)) + \varepsilon^{*2} \nabla_a^{*2} \varphi \quad (84)$$

onde, β é uma função da força motriz de solidificação descrita na equação abaixo,

$$\beta(T) = \frac{-0,9}{\pi} \arctan(10(1 - T^*)) \quad (85)$$

A equação proposta para densidade de energia livre no modelo de Kobayashi [4] foi construída para ter dois pontos de mínimo, um para $\varphi = 0$ (líquido) e outro para $\varphi = 1$ (sólido), com um ponto de máximo entre eles. Quando o valor de β está fora da faixa $-0,5 < \beta < 0,5$, os pontos de mínimos aparecem em diferentes valores de φ , causando problemas numéricos. No entanto, a função adotada para β , Eq. (85), obedece esta condição para qualquer valor de T^* .

Para finalizar a demonstração da equivalência entre a equação do presente modelo ajustada e a equação proposta por Kobayashi [4], pode-se verificar que o último termo ao lado direito da Eq. (84), quando reduzida a um domínio bidimensional, corresponde ao último termo da equação do modelo de Kobayashi [4]. Para demonstrar esta equivalência desenvolveu-se a equação proposta por Kobayashi [4], Eq. (83), de forma a obter-se o formato semelhante ao formato da Eq. (32), como pode ser observado abaixo,

$$\begin{aligned} 1 + s \cdot \cos(4\theta) &= 1 + s(\cos^2(2\theta) - \sin^2(2\theta)) \\ &= 1 + s((\cos^2\theta - \sin^2\theta)^2 - 4\sin^2\theta\cos^2\theta) \\ &= 1 + s((2\cos^2\theta - 1)^2 + 4\sin^4\theta - 4\sin^2\theta) \\ &= 1 + s(4\cos^4\theta + 1 - 4\cos^2\theta + 4\sin^2\theta - 4\sin^2\theta) \\ &= 1 + s(4\cos^4\theta + 4\sin^4\theta - 3) \\ &= (1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} (\sin^4\theta + \cos^4\theta) \right) \end{aligned} \quad (86)$$

Em seguida, obtêm-se os valores de cosseno e seno em função de derivadas parciais de φ substituindo o θ determinado por meio da Eq. (82) na equação trigonométrica, como observado abaixo,

$$\begin{aligned}
\sin^2\theta + \cos^2\theta = 1 &\Leftrightarrow \tan^2\theta + 1 = \frac{1}{\cos^2\theta} \Leftrightarrow \frac{\varphi_y^2}{\varphi_x^2} + 1 = \frac{1}{\cos^2\varphi} \Leftrightarrow \cos^2\theta \\
&= \frac{\varphi_x^2}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2} \Leftrightarrow \sin^2\theta = \frac{\varphi_y^2}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2}
\end{aligned} \tag{87}$$

Pode-se então provar a igualdade substituindo os valores encontrados,

$$\begin{aligned}
(1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} (\sin^4\theta + \cos^4\theta) \right) &= (1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} \frac{\varphi_x^4 + \varphi_y^4}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2)^2} \right) \\
&= (1 - 3s) \left(1 + \frac{4s}{(1 - 3s)} \frac{\varphi_x^4 + \varphi_y^4}{|\nabla\varphi|^4} \right)
\end{aligned} \tag{88}$$

Finalmente, como o modelo deste trabalho é originalmente proposto considerando-se um domínio tridimensional e como o modelo de Kobayashi [4] é bidimensional, foram adotadas condições de iniciais e de contorno tais que o plano x-y do presente modelo coincidissem com o domínio bidimensional adotado por Kobayashi [4].

4.6 ESTRATÉGIA DE SIMULAÇÕES

As simulações conduzidas no presente trabalho foram, de forma geral, realizadas para definirem as melhores condições de simulação, permitir a comparação com resultados da literatura e finalmente analisar a estabilidade da interface sólido-líquido durante o crescimento equiaxial. Foram simulados casos bidimensionais para comparação com os resultados apresentados por Kobayashi [4] e casos tridimensionais para comparações com os resultados de Singer et al. [32]. Para cada caso estudado, foi realizado um estudo do efeito do número de nós da malha (teste de refino de malha ou convergência). Também foi realizado um estudo do efeito do tamanho de núcleo do sólido inicial na morfologia dendrítica resultante, pois percebeu-se um efeito deste tamanho que muitas vezes não é definido claramente na literatura. Após a comparação com resultados disponíveis na literatura para o campo de fases, foi realizado um estudo da estabilidade do núcleo sólido em crescimento equiaxial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente serão apresentadas as simulações bidimensionais e posteriormente as tridimensionais. Nos dois casos será investigada a influência do raio do sólido esférico inicial, do tamanho do domínio de simulação e do número de nós da malha numérica na morfologia do sólido em crescimento durante a solidificação. Por fim será investigado o processo de desestabilização da forma esférica em crescimento, verificando aspectos propostos pela modelo de instabilidade morfológica proposto por Mullins e Sekerka [19].

5.1 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS PUROS EM DOMÍNIO BIDIMENSIONAL

5.1.1 Condições iniciais e de contorno

As simulações bidimensionais foram conduzidas com o objetivo de aferir o modelo implementado através de comparações com os resultados publicados por Kobayashi [4] e com os resultados da implementação do seu modelo realizada no presente trabalho. Como condições de contorno para a equação de campo de fases, Eq. (69), foram adotadas condição de espelhamento ($\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$) para os planos do contorno normais ao eixo z e valores de φ fixos e iguais a 0 para os demais planos do contorno. Como condição inicial para equação de campo de fases, Eq. (69), foi adotado um núcleo cilíndrico de raio R localizado no centro do domínio do plano x - y ($x^* = 0,5$; $y^* = 0,5$; $z^* = 0$), descrito pela equação abaixo,

$$\varphi = \begin{cases} 1 & \text{se } (x^* - 0,5)^2 + (y^* - 0,5)^2 \leq R^2 \\ 0 & \text{se } (x^* - 0,5)^2 + (y^* - 0,5)^2 > R^2 \end{cases} \quad (89)$$

onde R é o raio do cilindro.

Como condições de contorno adotadas para a equação de energia (Eq.(71)), foi adotada condição adiabática ($\frac{\partial T^*}{\partial z^*} = 0$) em todos os contornos. Como condição inicial para equação de conservação da energia, Eq. (71), foi adotada uma temperatura adimensional inicial uniforme e igual a 0 para o metal líquido e igual a 1 para o metal sólido, como representado abaixo,

$$T^* = \begin{cases} 1 & \text{se } (x^* - 0,5)^2 + (y^* - 0,5)^2 \leq R^2 \\ 0 & \text{se } (x^* - 0,5)^2 + (y^* - 0,5)^2 > R^2 \end{cases} \quad (90)$$

Uma vez que o resultado é independente do tamanho de domínio na direção z, foram utilizados apenas 10 nós nesta direção e um tamanho adimensional de 0,01. Desta forma, foram adotadas malhas variadas de $N \times N \times 10$, sendo N o número de nós nas direções x e y.

5.1.2 Convergência da Solução Numérica – Teste de Refino de malha

Com o intuito de obter a solução numérica das equações diferenciais descritas, é preciso primeiro investigar se os resultados são independentes do número de nós da malha, ou seja, se foi obtida uma solução convergida. Foi utilizado o aspecto visual das morfologias de crescimento como critério do efeito do número de nós. As simulações foram realizadas utilizando o modelo proposto neste trabalho, representado pelas Eqs. (69) e (71), e o modelo de Kobayashi [4], Eqs. (80) e (81). Como parâmetros foram utilizados, mobilidade $m_0^* = 2,7 \cdot 10^5$, $\varepsilon^{*2} = 1,23 \cdot 10^{-6}$, modo de anisotropia $n = 4$, força de anisotropia $s = 0,04$, número de Stefan $\Delta = 0,5$, raio do núcleo inicial sólido de 5 nós e malhas variando de 300^2 ($=300 \times 300$) a 850^2 nós. Deve-se lembrar que se adotou o lado do domínio quadrado como escala de comprimento para a definição dos parâmetros adimensionais da equação, resultando em um domínio de lado unitário.

A Figura 14 apresenta os resultados das simulações na forma de campos de temperatura além de indicar através de uma linha preta a posição da interface sólido-líquido. Cada caso também foi simulado utilizando o modelo proposto por Kobayashi [4] (primeira coluna) implementado no presente trabalho em comparação com os resultados de simulações utilizando o presente modelo (segunda coluna).

Figura 14 - Refino da malha, primeira coluna, modelo original de Kobayashi [4], segunda coluna, e modelo utilizado neste trabalho, terceira coluna. Foram comparados resultados para um tempo adimensional $t^* = 0,002$.

Todos os resultados mostram a formação de uma dendrita equiaxial típica, com quatro braços primários, como esperado a partir da anisotropia imposta na energia de interface sólido-líquido. Nota-se ainda o aparecimento de perturbações nos braços primários que provavelmente se tornariam braços secundários em tempos mais longos. Observa-se que, apesar de existirem diferenças morfológicas na interface sólido-líquido para diferentes malhas, estas morfologias convergem para um mesmo padrão e tornam-se independentes do número de nós conforme a malha torna-se cada vez mais refinada. Desta forma, conclui-se que o presente modelo realmente pode reproduzir o modelo apresentado por Kobayashi [4] e que aparentemente os resultados não são alterados (solução convergida) para um número de nós $\geq 600^2$.

Para determinação de um número conveniente de nós da malha e estabelecer um compromisso com o tempo total de simulação, extraiu-se dos resultados o perfil da variável de fases ao longo de uma linha no plano x-y, paralela ao eixo x na coordenada $y = 0,5$, a fim de observar a espessura e o número de nós da interface sólido-líquido. Como critério para definir o início e o fim da região da interface, foram considerados como pertencentes à interface os nós cujos valores de variável de fase se encontram entre 0,01 e 0,99. Um exemplo dos gráficos obtidos, que mostra o perfil da variável de fase através da região da interface pode ser observado na

Figura 15. Os parâmetros extraídos deste tipo de perfil para cada simulação da Figura 14 estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Número de nós no interior da região da interface e espessura adimensional da interface.

$h (\Delta x)$	Malha	Pontos na interface	Espessura
0,0030	300^2	9	0,02600
0,0025	400^2	12	0,03250
0,0022	450^2	18	0,02889
0,0020	500^2	15	0,03000
0,0018	550^2	16	0,02900
0,0016	600^2	18	0,03000
0,0015	650^2	20	0,03070
0,0014	700^2	21	0,03000
0,0013	750^2	23	0,03060
0,0012	800^2	25	0,03125

Figura 15 – Exemplo perfil da variável de fases ao longo de uma linha paralela ao eixo x na coordenada $y = 0,5$, através da interface sólido-líquido na ponta de uma dendrita para a malha 700^2 . Cada símbolo indica a posição de um nó da malha.

A análise dos dados indica que todas as soluções obtidas com malhas com um número de nós maior que 400 foram consideradas aceitáveis por apresentarem pelo menos 10 nós para descreverem o perfil da variável de fase através da interface. A região da interface apresenta uma espessura aproximada de $\sim 0,015$ e é definida como sendo a região em que a variável de fases varia de 0,1 a 0,9. Esta espessura é geralmente estimada por ε^* , que tem valor $\sim 0,001$ e portanto é menor do que a região onde ocorre a maior variação da variável de fase. Wheeler et al. [47] também observou que esta estimativa é 10 vezes menor do que a região onde a maior parte da transição ocorre.

5.1.3 Comparações com o modelo de Kobayashi

Foi realizada uma validação do código implementado para solucionar as equações de Kobayashi [4] por meio de uma comparação com um resultado apresentado na literatura. Para as simulações foram aplicadas as mesmas condições de contorno e inicial do caso anterior. Como parâmetros foram utilizados, mobilidade $m_0^* = 2,7 \cdot 10^5$, $\varepsilon^{*2} = 1,23 \cdot 10^{-6}$, força de anisotropia 0,04, número de Stefan 0,625, raio de núcleo inicial sólido de 10 nós, malha de 600^2 nós e modo de anisotropia 6, possibilitando a comparação com o resultados apresentado por Kobayashi [4]. O resultado apresentado na Figura 16 foi obtido para o mesmo instante de tempo adimensional utilizado por Kobayashi. Um valor de tempo adimensional definido no presente trabalho de $t^* = 0,003$ é equivalente ao tempo adimensional de 0,36 adotado por Kobayashi [4], esta diferença se dá devido ao tamanho característico usado ser diferente.

Figura 16 – Campo de temperaturas calculado pelo método do campo de fases para $t = 0,003$: (a) obtido a partir da implementação das equações de Kobayashi [4] e (b) apresentado por Kobayashi [4].

Nota-se uma grande proximidade das morfologias obtidas com o presente modelo e as obtidas por Kobayashi [4]. A malha utilizada na simulação apresentava 600^2 nós, já a malha utilizada por Kobayashi [4] apresentava 300^2 nós. Observou-se no item anterior das ramificações dendríticas ainda uma dependência do número de nós da malha para quando se adotou 300^2 . Desta forma, concluiu-se que o resultado apresentado por Kobayashi [4] seria alterado caso uma malha mais refinada tivesse sido utilizada (solução não-convergida). Esta pode ser a explicação para as pequenas diferenças de morfologias observadas na Figura 16.

Foi feita uma nova comparação com os resultados apresentados por Kobayashi [4], mas agora além dos resultados obtidos a partir da implementação das equações de Kobayashi [4], também foram obtidos resultados utilizando o modelo proposto neste trabalho. A primeira simulação (caso 1) foi realizada com força de anisotropia $s = 0,02$, $1/\Delta = 2$, raio de núcleo inicial de 5 nós, modo de anisotropia 4 e uma malha de 600^2 nós. Na segunda (caso 2), a força de anisotropia foi reduzida para $s = 0,01$, representando assim outro material hipotético, e o restante dos parâmetros mantidos constantes. Nos dois casos foram usadas as mesmas condições de contorno descritas anteriormente, contudo como condição inicial o núcleo sólido foi posicionado em uma das paredes do domínio (coordenadas 0; 0,5).

Figura 17 – Comparação dos resultados da literatura [4], primeira coluna, com os resultados obtidos utilizando as equações originais de Kobayashi [4], segunda coluna, e com as equações do modelo utilizado neste trabalho, terceira coluna.

A Figura 17 apresenta os resultados das simulações para o caso 1, primeira linha, e os resultados das simulações para o caso 2, segunda linha, sendo a primeira coluna resultados obtidos diretamente da literatura [4], a segunda coluna simulações realizadas utilizando as equações propostas por Kobayashi [4] e a terceira coluna simulações realizadas utilizando o modelo implementado neste trabalho. Observou-se que os resultados das simulações, apesar de apresentarem morfologias semelhantes, diferem significativamente dos resultados apresentados na literatura [4]. Tal diferença atribui-se a dois fatores, o fato de Kobayashi [4] utilizar um método de resolução numérica diferente da utilizada neste trabalho (Kobayashi usa o método implícito de diferenças finitas), e ao aumento do refino de malha utilizado neste trabalho em relação ao utilizado por Kobayashi [4]. Logo, faz-se necessário um novo estudo do refino de malha.

A Figura 18 apresenta os resultados das simulações, agora utilizando apenas o presente modelo, para uma nova verificação do efeito do número de nós da malha adotando-se os mesmos parâmetros do caso 2 e malhas contendo de 300^2 a 600^2 nós. O raio de núcleo sólido inicial foi sempre mantido com valor adimensional de 0,016.

Figura 18 – Comparação de resultado obtido utilizando as equações propostas para malhas variando de 300^2 a 600^2 nós para um instante de tempo adimensional de 0,01.

Verifica-se, comparando os resultados com um critério puramente visual, que a morfologia varia bastante com o número de nós da malha. Como explicado anteriormente, tal diferença pode ser oriunda do método de resolução numérica escolhido não ser o mesmo que o adotado por Kobayashi [4] e da malha utilizada por Kobayashi [4] ser menos refinada do que o necessário para uma solução convergida. Uma evidência desta afirmação reside no fato de que o resultado da simulação utilizando a malha de 450^2 nós apresenta morfologia muito semelhante à apresentada na literatura [4].

5.1.4 Análise de tamanho de núcleo inicial

A Figura 19 apresenta os resultados de simulações utilizando o modelo implementado neste trabalho e os parâmetros descritos para o caso 2 com um núcleo sólido de diferentes raios iniciais: 0,03 (10 nós), 0,023(7 nós), 0,016(5 nós) e 0,01(3 nós). Estas simulações visaram identificar a influência do tamanho do núcleo sólido inicial na morfologia de crescimento do sólido. Em todas as simulações foi utilizada uma malha refinada de 300^2 nós. Pode-se observar, comparando-se os resultados, que a morfologia de crescimento do sólido é dependente do tamanho de raio do núcleo inicial. Este efeito pode estar relacionado com o aumento da área interfacial do núcleo inicial. Talvez um aumento da área de interface sólido-líquido resulte em um aumento do número de perturbações possíveis resultando em uma maior quantidade de braços de dendrita, como observado.

Figura 19 – Comparação de resultado obtido utilizando as equações propostas para diversos tamanhos de núcleo inicial.

5.2 SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS PUROS EM DOMÍNIO TRIDIMENSIONAL

As simulações do crescimento equiaxial tridimensional foram conduzidas inicialmente para validar o modelo e, posteriormente, examinar a desestabilização de um sólido esférico, que corresponde a um núcleo sólido. O formato esférico foi adotado porque se sabe que após a nucleação no interior de um líquido, mesmo que tenha ocorrido de forma heterogênea sobre alguma partícula, o sólido adquire um formato esférico para minimizar a energia interfacial. Nas simulações deste item, escolheram-se condições semelhantes às equações adotadas por Singer et al. [32], para facilitar a comparação visando a validação. Neste caso, deve-se lembrar que a escala de tamanho utilizada nos parâmetros adimensionais foi a estimativa da espessura para a região interfacial, ou seja, $l = \varepsilon/\sqrt{W}$, resultando em $\varepsilon^* = 1$.

5.2.1 Condições iniciais e de contorno

As seguintes simulações foram realizadas para apenas um oitavo de um domínio com um núcleo sólido esférico localizado na origem. Como condições de contorno para a equação de campo de fases, Eq. (69), foram utilizadas condições de espelhamento para os planos $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$ e valores fixos iguais a 0 para os demais planos. Como condição inicial para a equação do campo de fases, Eq. (69), foi adotado um núcleo esférico sólido centrado na origem como descrito abaixo

$$\varphi = \begin{cases} 1 & \text{se } x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2 \\ 0 & \text{se } x^2 + y^2 + z^2 > R^2 \end{cases} \quad (91)$$

Em todos os contornos para a equação de energia, Eq. (71), foi adotada a condição adiabática ($\frac{\partial T}{\partial z} = 0$). Como condição inicial considerou-se uma temperatura inicial constante e igual a 0 para o metal líquido e igual a 1 para o metal sólido, ou seja

$$T = \begin{cases} 1 & \text{se } x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2 \\ 0 & \text{se } x^2 + y^2 + z^2 > R^2 \end{cases} \quad (92)$$

5.2.2 Determinação do tamanho do domínio

Foi necessário determinar um tamanho de domínio que aproxime um domínio infinito. Estas condições são atingidas quando o domínio for grande o bastante para que a temperatura do contorno não sofra um aumento perceptível durante todo o período de simulações. A Figura 20 apresenta os resultados de simulações utilizando como parâmetros de entrada, $s = 0,04$, $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$, $\varepsilon^* = 1$, raio de núcleo inicial 3,2, distância entre nós da malha $h = 0,8$ e três tamanhos de domínio diferentes: 80 ($N=100^3$), 152 ($N=152^3$) e 240 ($N=300^3$).

Adotando-se um caráter puramente visual, pode-se observar que para tamanhos de domínio 152 e 240 (escala adimensional) não ocorreram mudanças significativas nos perfis de variável de fases e temperatura. Portanto, os testes procederam utilizando tamanhos de domínio de 152.

Figura 20 – Comparação entre os campos de temperatura calculados para três tamanhos de domínio diferentes (80, 152, 240), mantendo h constante e igual a 0,8.

5.2.3 Convergência da solução numérica – Definição da malha de nós

Uma vez determinado o tamanho de domínio mínimo a ser utilizado, foram realizadas simulações para determinação do número de nós ou distância entre nós (h) adequados utilizando parâmetros de entrada, $s = 0,04$, $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$, $\varepsilon^* = 1$, raio de núcleo inicial 2, tamanho de domínio de 152 e diferentes espaçamentos entre os nós, a saber, $h = 1,2$ ($N=126^3$ nós), $h = 1,0$ ($N=152^3$ nós), $h = 0,8$ ($N=190^3$ nós) e $h = 0,5$ ($N=304^3$ nós).

A Figura 21 apresenta os resultados de simulações para determinação do número de nós da malha. As simulações foram realizadas em 1/8 do domínio real, portanto o domínio completo foi obtido espelhando-se o resultado. Observa-se que há diferenças nos detalhes das morfologias entre os resultados de todas as

simulações. Contudo, não houve mudança significativa entre $h = 0,5$ e $0,8$, e portanto adotou-se $h = 0,8$. Este espaçamento também foi adotado por Singer [32].

Figura 21 – Campo de temperaturas calculado durante o crescimento equiaxial para diferentes espaçamentos entre nós da malha numérica (h) e número de nós da malha (N). Imagens de 1/8 de domínio e domínio completo.

5.2.4 Comparação com os resultados da literatura

Serão comparados neste item os resultados tridimensionais da solidificação de metais puros obtidos por meio de simulação com resultados apresentados na literatura [32]. A Figura 22 apresenta o resultado obtido no item anterior para um espaçamento entre nós da malha $h = 0,8$, em um tamanho de domínio de 152, comparado com um resultado apresentado por Singer et al. [32] nas mesmas condições, $s = 0,04$, $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$, $\varepsilon^* = 1$, raio de núcleo inicial 2, com passo de tempo de 0,0001. Observa-se o crescimento de uma dendrita equiaxial apresentando seis braços primários, como esperado para a anisotropia adotada para a energia de interface sólido-líquido.

Figura 22 – (a) - resultado obtido a partir das equações propostas neste trabalho para refino de 0,8, $s = 0,04$, $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$, $\varepsilon^* = 1$, raio de núcleo inicial 2
(b) - resultado apresentado na literatura [32] com $s = 0,04$, $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$, $\varepsilon^* = 1$, raio de núcleo inicial 2.

A proximidade morfológica dos resultados representa mais uma evidência da correta implementação do presente modelo tridimensional. A partir dos resultados, foi obtida a posição da ponta do braço primário de dendrita, construindo-se a Figura 23. É possível observar que após o instante de tempo 100, a velocidade de

crescimento da ponta de dendrita fica constante e igual a aproximadamente 0,15, atingindo o estado-estacionário assumido em diversos modelos analíticos propostos para o crescimento dendrítico.

Figura 23 – (a) - Gráfico da posição da ponta de dendrita pelo tempo adimensional.

(b) - Gráfico da velocidade da ponta de dendrita pelo tempo adimensional.

O resultado mostra que existe um período transiente onde a velocidade de crescimento aumenta rapidamente nos instantes iniciais devido ao elevado super-resfriamento na ponta. Posteriormente, a liberação de calor latente causa um aquecimento de uma fina camada do líquido adjacente, resultando em uma diminuição da velocidade até o regime estacionário. Este resultado, também encontrado em outros trabalhos. [36] [40]

Uma análise do resultado obtido utilizando do modelo de Ivantsov pode ser encontrada no ANEXO B.

5.2.5 Análise do efeito do tamanho do núcleo sólido inicial

No presente item será analisado o comportamento morfológico da dendrita ao variarmos apenas o raio do sólido inicial. Foram adotadas constantes, $s = 0,04$, $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$, $\varepsilon^* = 1$, $h = 0,8$ e tamanho de domínio de 152 ($N=190$ nós). A Figura 24 apresenta resultados de simulações onde houve variação apenas no tamanho do raio do núcleo sólido inicial. Foram utilizados raios iniciais de núcleo sólido de 2,4 (3 nós), 4 (5 nós) e 6,4 (8 nós). Os resultados mostram que a variação morfológica foi desprezível entre os tamanhos 4 e 2,4.

Como no caso bidimensional, a diferença morfológica poderia ser explicada pelo aumento da área de interface sólido-líquido em núcleos maiores, resultando em um maior número de protuberâncias. No entanto, tal hipótese pode ser inválida se considerarmos a teoria da estabilidade morfológica de Mullins e Sekerka [19]. Segundo esta teoria, pode-se calcular o raio adimensional abaixo do qual a esfera é estável, como demonstrado na Eq. (93), adiante. Neste caso, o raio crítico a partir do qual ocorre desestabilização da morfologia esférica é aproximadamente 7,78, sendo maior do que qualquer um dos raios utilizados nas simulações. Logo, as protuberâncias deveriam surgir para todos os casos apenas em tamanhos com raios maiores do que 7,78.

Figura 24 – Resultado de simulações variando-se apenas o raio de núcleo inicial em um tempo adimensional $t=850$.

5.2.6 Análise das instabilidades morfológicas

O objetivo desta etapa é realizar um estudo sobre o crescimento de instabilidades que surgem durante o crescimento equiaxial de uma esfera sólida em um líquido super-resfriado. Este comportamento já foi analisado pelo método das perturbações por Mullins e Sekerka [19]. Segundo a teoria de estabilidade morfológica de Mullins e Sekerka [19], pode-se calcular o raio adimensional máximo para o qual uma esfera sólida de material puro crescendo em um líquido super-resfriado mantém-se no formato esférico, ou seja, é estável. Este raio é dado por

$$R_c^* = \frac{R_c}{l} = \frac{2\Gamma_T(7 + 4k_s/k_l)}{l(T_m - T_0)/T_m} = \frac{2\sigma(7 + 4k_s/k_l)}{lL(T_m - T_0)/T_m} = \frac{2d_0}{l\Delta}(7 + 4k_s/k_l) \quad (93)$$

onde R_c^* é o raio crítico de estabilidade morfológica adimensional, k_s a condutividade térmica no sólido, k_l a condutividade térmica no líquido, Γ_T é uma constante de

capilaridade dada por $\frac{\sigma}{L}$; $d_0 = \frac{\sigma T_m c_p}{L^2}$ é o comprimento de capilaridade, c_p é calor específico e σ é a tensão interfacial.

Nesta etapa as simulações foram baseadas no item anterior, adotando-se energia interfacial isotrópica (força de anisotropia nula), como proposto no modelo de Mullins e Sekerka [19], número de Stefan (Δ) igual a 0,5 e λ igual a 5.

Correspondendo a adimensionalização utilizada neste trabalho com as equivalências encontradas com o modelo de Karma [36], é possível determinar ε a partir do adimensional de energia gradiente, Eq.(75). Sendo $W = 1$ J/mol, pode-se dizer que ε é numericamente igual ao tamanho de escala característico l .

Portanto, para o caso descrito $k_s = k_l$, $\sigma = \frac{\varepsilon}{3\sqrt{2}}$, $L \left(\frac{T_m - T_\infty}{T_m} \right) = \frac{2}{3}$ e $\varepsilon = l$, pode-se escrever a equação abaixo,

$$R_c^* = \frac{2\varepsilon(7 + 4)}{3\sqrt{2}\varepsilon^{2/3}} = 11/\sqrt{2} = 7,78 \quad (94)$$

Segundo teorizado por Mullins e Sekerka, este raio é 7 vezes maior que o raio crítico para nucleação homogênea, portanto o raio crítico de nucleação homogênea deve assumir o valor adimensional de 1,1. Das simulações foram extraídos os raios de núcleo sólido máximo, mínimo e médio para cada instante de tempo. A desestabilização dá-se no instante em que a diferença entre os raios começa a crescer.

Foram simulados quatro casos onde um núcleo esférico sólido foi definido no interior do domínio no instante inicial nas condições apresentadas na Tabela 2. Foram utilizados como parâmetros de entrada $\Delta = 0,5$, $\lambda = 5$ e $\varepsilon^* = 1$. Para todos os casos, o tamanho de domínio, passo e tempo total foram escolhidos de forma a diminuir o tempo de simulação, sendo desconsiderada a influência desses termos, desde que, adotando-se um critério visual, o perfil de temperatura não atinja os limites do domínio.

O primeiro caso tem o objetivo é testar se o presente modelo é capaz de representar o efeito Gibbs-Thompson e a teoria de nucleação clássica, onde um embrião de tamanho menor que o raio crítico para nucleação deve diminuir de tamanho. Para tanto, apresenta raio de núcleo inicial de 0,8, pouco menor que o raio crítico de nucleação de 1,1 (determinado acima utilizando Mullins e Sekerka [19]), sendo esperada a fusão do embrião. Para este caso a força de anisotropia é nula.

O segundo caso estudado foi de um núcleo com raio inicial 4, maior do que o raio crítico para nucleação. Pretende-se verificar a estimativa de Mullins e Sekerka [19] de que o raio onde ocorre a desestabilização da forma esférica é 7 vezes maior que o raio crítico de nucleação.

O terceiro caso apresenta um raio pouco maior que o raio crítico de nucleação (raio de 1,2), com um refino de malha acentuado. O intuito de observar o crescimento do núcleo esférico com o mínimo de fontes de perturbação.

O último caso apresenta as mesmas condições do caso anterior. Contudo, após o instante adimensional 80 ($R = 15,7$), foi introduzido uma perturbação senoidal ao campo instantâneo da variável de fases.

Tabela 2 - Parâmetros usados para teste de instabilidade.

Raio de núcleo	Tamanho de domínio	Passo (h)	Raio de núcleo (nós)	Tempo total (t)	Força de anisotropia (s)	Malha (nós)
0,8	4	0,05	10	4	0	80^3
4,0	104	0,8	5	1000	0	130^3
1,2	24	0,2	6	60	0	120^3
1,2	40	0,2	6	360	0	200^3

A Figura 25 apresenta o resultado da primeira simulação descrita na Tabela 2 objetivando a observação da refusão de um núcleo sólido cujo o raio é inferior ao raio crítico de nucleação, como previsto pela teoria clássica de nucleação. Observa-se a completa refusão do embrião sólido, mostrando que o modelo implementado reproduz este aspecto físico previsto pela teoria da nucleação, que envolve o efeito Gibbs-Thompson de abaixamento do ponto de fusão com o aumento da curvatura da interface sólido-líquido.

Figura 25 – Resultado de simulação para o primeiro caso descrito na Tabela 2 com instantes de tempo variando de 0 a 0,8.

A Figura 26 apresenta o resultado da segunda simulação descrita na Tabela 2 objetivando a observação da desestabilização da geometria esférica. Este caso apresenta uma malha menos refinada introduzindo instabilidades de maior amplitude devido ao maior erro de truncamento associado ao processo de discretização das derivadas. Observando-se os resultados, percebe-se um achatamento da superfície nos pontos em que corta os eixos, indicando que a desestabilização da forma esférica ocorreu em algum momento entre os instantes de tempo apresentados.

A Figura 27 mostra a evolução do raio do núcleo sólido em função do tempo, apresentando os raios máximo e mínimo. O raio máximo é definido como a maior distância entre o centro do núcleo e o ponto da interface em que a variável de fases é igual a 0,5. O raio mínimo é definido como a menor distância entre o centro do núcleo e o ponto da interface em que a variável de fases é igual a 0,5. Devido ao erro de truncamento a diferença entre os raios máximo e mínimo deve ser da ordem de grandeza do espaçamento entre nós, caso. Com o intuito de identificar este instante, é mostrada também a evolução da diferença entre os raios máximo e mínimo normalizados pela máxima distância entre dois nós adjacentes, $\sqrt{3}\Delta x^*$ (diagonal da célula unitária), em função do tempo. Uma vez que a diferença entre raios é maior que o erro de discretização e cresce continuamente podemos concluir que existem perturbações crescendo na interface. A existência dessas perturbações são previstas no modelo de Mullins e Sekerka [19]. De acordo com essa teoria o formato esférico do núcleo é instável caso o raio de seja maior que um raio crítico. Neste caso o raio crítico de desestabilização é 7,7. Considerando-se que o formato esférico seja instável caso a diferença entre os raios máximo e mínimo normalizados seja maior que 1, pode-se dizer que na simulação as perturbações começaram a

crescer em um raio maior que 7,7, obedecendo o previsto pelo modelo de Mullins e Sekerka [19].

As perturbações crescem a partir do erro de truncamento e erros de discretização do método numérico. O erro de discretização, por exemplo, não deveria introduzir perturbações com comprimento de onda menores que a distância entre nós. Os erros de discretização, por sua vez, geralmente decrescem com o refinamento da malha. Para examinar este efeito foi realizada a simulação 3 descrita na Tabela 2, 4 vezes mais refinada. O raio inicial é também reduzido para 1,2, sendo mais próximo do raio crítico de nucleação igual a 1,1.

Figura 26 – Morfologia e perfil de temperatura resultante de simulação para o segundo caso descrito na Tabela 2 em diversos instantes de tempo (t).

Figura 27 – Evolução do raio adimensional máximo e mínimo do núcleo sólido com o tempo para a simulação 2 na Tabela 2. Também é mostrada a diferença entre esses dois raios normalizados pelo espaço entre nós.

A Figura 28 apresenta o resultado da simulação 3 descrita na Tabela 2. Observa-se o crescimento do núcleo, como previsto pela teoria clássica da nucleação. Contudo, adotando-se um critério visual, não foi observada desestabilização do núcleo esférico acima do raio de desestabilização igual a 7,7, segundo a teoria de Mullins e Sekerka [19].

A ausência do crescimento de instabilidades foi confirmada na Figura 29 uma vez que a diferença entre os raios mínimo e máximo normalizados é praticamente constante e da ordem de grandeza da distância entre nós. Aparentemente não há crescimento das perturbações na interface sólido-líquido, mesmo para o raio de desestabilização de 7,7 no tempo de $t^* \gtrsim 30$. Em $t^* = 140$, o raio médio é $R^* \approx 22$ e, ainda, não podem ser detectadas perturbações. Este resultado indica que os comprimentos de onda e amplitude das perturbações geradas pelos erros de truncamento e discretização são estáveis e não crescem com o tempo. Para confirmar essa hipótese foi elaborada a simulação 4 descrita na Tabela 2.

Figura 28 – Resultado de simulação para o último caso descrito na Tabela 2 com instantes de tempo variando de 0 a 60.

Figura 29 – Evolução do raio adimensional máximo e mínimo do núcleo sólido com o tempo para a simulação 3 na Tabela 2. Também é mostrada a diferença entre esses dois raios normalizados pelo espaço entre nós.

Segundo o modelo de Mullins e Sekerka [19], a desestabilização deve ocorrer se as perturbações tiverem um comprimento de onda maior do que o comprimento marginalmente estável, igual a $\lambda_{MS} = \pi r_c = 24,43$. Com o intuito de verificar tal afirmação a simulação 4 da Tabela 2 foi realizada introduzindo, após o raio crítico de desestabilização, um ruído na superfície (ondulações) de comprimento de onda igual ao marginalmente estável. Neste caso, estas ondulações deveriam crescer e o formato esférico deveria ser instável. Após o instante adimensional 80 ($R = 15,7$), foi introduzido uma perturbação senoidal ao campo instantâneo da variável de fases como proposto na equação abaixo:

$$\varphi_{novo}(x, y, z) = \begin{cases} 1 & \text{se } \varphi(x, y, z) + \frac{1}{2} \text{sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda_{MS}} \theta_{xy}\right) \geq 0,5 \\ 0 & \text{se } \varphi(x, y, z) + \frac{1}{2} \text{sen}\left(\frac{2\pi}{\lambda_{MS}} \theta_{xy}\right) < 0,5 \end{cases} \quad (95)$$

onde, λ_{MS} é o comprimento de onda da estabilidade marginal, calculado como sendo metade do perímetro do raio onde o formato esférico deveria ser instável ($\lambda_{MS} = \pi r_c = 24,43$) e θ_{xy} é o ângulo entre os eixos x e y. Este critério define uma amplitude máxima como sendo a espessura da interface.

A Figura 30 abaixo demonstra a evolução da interface para o caso descrito acima em dois instantes. O primeiro logo após a introdução do ruído e o segundo ao término da simulação. É possível observar a distorção da forma esférica utilizando de um critério puramente visual. A Figura 31 apresenta o perfil de evolução do raio de núcleo sólido em relação ao tempo. São representados os raios máximo e mínimo e a diferença entre os raios normalizados. Pode-se perceber que após a introdução da perturbação a diferença entre raios, antes aparentemente constante, passa a crescer com o tempo. Indicando que a esfera está instável, como previsto na hipótese proposta.

Figura 30 – Resultado de simulação para o caso especial, nos instantes de tempo de 80 e 160.

Figura 31 – Evolução do raio adimensional máximo e mínimo do núcleo sólido com o tempo para a simulação 4 na Tabela 2. Também é mostrada a diferença entre esses dois raios normalizados pelo espaço entre nós.

6 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser formuladas a partir dos resultados obtidos no presente trabalho:

- 1) O tamanho do núcleo sólido inicial afeta a morfologia do crescimento dendrítico equiaxial calculada pelo modelo do campo de fases bidimensional e tridimensional.
- 2) A simulação a partir do modelo do campo de fases do crescimento de uma dendrita equiaxial em um líquido super-resfriado indica que após um transiente inicial tem-se um estado estacionário na velocidade da ponta e na sua forma.
- 3) O modelo do campo de fases mostra que uma esfera sólida com raio crítico menor do que o raio crítico para nucleação em um líquido super-resfriado sobre refusão e desaparece. Em contrapartida, caso seja maior o núcleo sólido cresce.
- 4) Quando o núcleo cresce utilizando-se uma malha relativamente grosseira, a forma do sólido desvia da forma esférica aparentemente devido o crescimento de perturbações numéricas na interface. Quando essas perturbações crescem o raio médio do sólido é maior que o previsto pelo modelo de Mullins e Sekerka [48].
- 5) Quando a malha é suficientemente refinada as perturbações numéricas não são detectadas. Mas quando introduzidas artificialmente, com o comprimento de onda igual ao comprimento de onda marginalmente estável, o formato esférico torna-se instável.

7 REFERÊNCIAS

1. CAMPBELL, J. **Castings**. [S.l.]: Elsevier Science, 2003.
2. BHADESHIA, H. K. D. H. Mathematical models in materials science. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 128-136, 2008.
3. KESSLER, D. A.; KOPLIK, J.; LEVINE, H. Geometrical models of interface evolution. III. Theory of dendritic growth. **Physical Review**, v. A 31, n. 3, p. 1712-1717, 1985.
4. KOBAYASHI, R. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. **Physica D**, v. 63, n. 3-4, p. 410-423, 1993.
5. CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free energy of a nonuniform system.1. Interfacial free energy. **Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 2, p. 258-267, 1958.
6. MOELANS, N.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 32, p. 268–294, 2008.
7. EMMERICH, H. **The diffuse interface approach in materials science – Thermodynamic concepts and applications of Phase-Field models**. [S.l.]: Springer-Verlag, 2003.
8. WANG, S. L.; SEKERKA, R.F.; WHEELER, A.A.; MURRAY, B.T.; CORIELL, S.R. Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification. **Physica D**, v. 69, p. 189-200, 1993.
9. ZHANG, Y.; WANG, C.; LI, D.; LI, Y. Phase Field modeling of dendrite growth. **Acta Metall**, v. 22, n. 3, p. 197-201, 2009.
10. KAGEYAMA, J.; SASAJIMA, Y.; ICHIMURA, M.; ONUKI, J. Determination of the Phase-Field Parameters for Computer Simulation. **Materials Transactions**, v. 48, n. 8, p. 1998-2001, 2007.
11. FERREIRA, A. F.; SILVA, A. J.; CASTRO, J. A. Simulation of the Solidification of Pure Nickel Via the Phase-field Method. **Materials Research**, v. 9, n. 4, p. 349-356, 2006.
12. WARREN, J. A.; BOETTINGER, W. J. PREDICTION OF DENDRITIC GROWTH AND MICROSEGREGATION PATTERNS IN A BINARY ALLOY USING THE

- PHASE-FIELD METHOD. **Acta Metall**, v. 43, n. 2, p. 689-703, 1995.
13. KANG, K.; WEINBERGER, C.; W., C. **A Short Essay on Variational Calculus**. Stanford University: Department of Mechanical Engineering, 2006.
 14. BOETTINGER, W. J.; WARREN, J. A. The Phase-Field Method: Simulation of Alloy Dendritic. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, v. 27A, p. 657-669, 1996.
 15. BOETTINGER, W. J.; WARREN, J. A. The phase-field method: Simulation of alloy dendritic solidification during recalescence. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 27, n. 3, p. 657-669, 1996.
 16. WHEELER, A. A.; BOETTINGER, W. J.; MCFADDEN, G. B. Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys. **PHYSICAL REVIEW A**, v. 45, n. 10, p. 7424-7439, 1995.
 17. KOBAYASHI, H.; ODE, M.; KIM, S. G.; KIM, W. T.; SUZUKI, T. Phase-field model for solidification of ternary alloys coupled with thermodynamic database. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 689-694, 2003.
 18. OGUCHI, K.; SUZUKI, T. Phase-Field Simulation of Free Dendrite Growth of Aluminum-4.5 mass% Copper Alloy. **Materials Transactions**, v. 48, n. 9, p. 2280-2284, 2007.
 19. MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F. Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 2, p. 323-329, Fevereiro 1963.
 20. DEVEREUX, O. F. Nucleation and Growth and the Spinodal. In: DEVEREUX, O. F. **Topics in Metallurgical Thermodynamics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1983. p. 429-445.
 21. GREER, A. L.; BUNN, A. M.; TRONCHE, A.; EVANS, P. V.; BRISTOW, D. J. MODELLING OF INOCULATION OF METALLIC MELTS: APPLICATION TO GRAIN REFINEMENT OF ALUMINIUM BY Al-Ti-B. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2823-2835, 28 Março 2000.
 22. GREER, A. L.; QUESTED, T. E. Heterogeneous grain initiation in solidification. **Philosophical Magazine**, v. 86, n. 24, p. 3665-3680, 21 Agosto 2006.

23. GREER, A. L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, Londres, v. 361, p. 479-495, 28 Janeiro 2003.
24. FLEMINGS, M. C. **Solidification Processing**. [S.l.]: McGraw-Hill, 1974.
25. CHEN, L. Q. Phase-field models for microstructure evolution. **Annual Review of Materials Research**, v. 32, p. 113–140, 2002.
26. HENRY, H.; LEVINE, H. Dynamic instabilities of fracture under biaxial strain using a phase field model. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 105504, 2004.
27. BHATE, D.; KUMAR, A.; BOWER, A. Diffuse interface model for electromigration and stress voiding. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 1712–1721, 2000.
28. KAZARYAN, A.; WANG, Y.; PATTON, B. Generalized phase field approach for computer simulation of sintering: Incorporation of rigid-body motion. **Scripta Materialia**, v. 41, p. 487–492 , 1999.
29. DU, Q.; LIU, C.; WANG, X. Simulating the deformation of vesicle membranes under elastic bending energy in three dimensions. **Journal of Computational Physics**, v. 212 , p. 757–777 , 2006.
30. MULLIS, A. M.; GOODYER, C. E.; JIMACK, P. K. Towards a Three-Dimensional Phase-Field Model of Dendritic Solidification with Physically Realistic Interface Width. **Trans Indian Institute of Metals** , v. 65 , p. 617–621 , Outubro 2012.
31. FERREIRA, A. F.; SILVA, A. J. D.; CASTRO, J. A. D. Simulation of the Solidification of Pure Nickel Via the Phase-field Method. **Materials Research** , v. 9, n. 4, p. 349-356 , 2006.
32. SINGER, H.M.; SINGER-LOGINOVA, I.; BILGRAM, J.H.; AMBERG, G. Morphology diagram of thermal dendritic solidification by means of phase-field models in two and three dimensions. **Journal of Crystal Growth** , v. 296, p. 58-68, Julho 2006.
33. BOETTINGER, W. J.; WARREN, J. A.; BECKERMANN, C.; KARMA, A. PHASE-FIELD SIMULATION OF SOLIDIFICATION. **Annual Review of Materials Research**, v. 32, p. 163-193, 2002.
34. ALLEN, S. M.; CAHN, J. W. A Correction to the Ground State of FCC Binary Ordered Alloys with First and Second Neighbor Pairwise Interactions. **Scripta Materialia**, v. 7, p. 1261, 1973.

35. MOELANS, N.; BLANPAIN, B.; WOLLANTS, P. An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 32, p. 268–294, 2008.
36. KARMA, A.; RAPPEL, W. J. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. **PHYSICAL REVIEW E**, Boston, v. 57, p. 4323–4349, Abril 1998.
37. WARREN, J. A.; BOETTINGER, W. J. PREDICTION OF DENDRITIC GROWTH AND MICROSEGREGATION PATTERNS IN A BINARY ALLOY USING THE PHASE-FIELD METHOD. **Acta metall, mater.** , v. 43, n. 2, p. 689-703 , 1995.
38. TONG, X.; BECKERMANN, C.; KARMA, A.; LI, Q. Phase-field simulations of dendritic crystal growth in a forced flow. **PHYSICAL REVIEW E** , v. 63, 15 Maio 2001.
39. MCFADDEN, G. B.; WHEELER, A. A.; BRAUN, R. J.; CORIELL, S. R.; SEKERKA, R. F. Phase-field models for anisotropic interfaces. **PHYSICAL REVIEW E** , v. 48, n. 3, p. 2016-2024, Setembro 1993.
40. WHEELER, A. A.; MURRAY, B. T.; SCHAEFER, R. J. Computation of dendrites using a phase field model. **Physica D**, v. 66, p. 243-262 , 1993.
41. KIM SG, K. W. L. J. O. M. S. T. **Large scale simulation of dendritic growth in pure undercooled melt by phase-field model.** [S.I.]: ISIJ International, v. 39(4), 1999. 335-340 p.
42. CONTI, M.; MARINOZZI, F.; MARINI BETTOLO MARCONI, U. Diffusion-controlled growth of a solid cylinder into its undercooled melt: Instabilities and pattern formation studied with the phase-field model. **PHYSICAL REVIEW E** , v. 55, n. 3, p. 3087-3091, Março 1997.
43. BOETTINGER, W. J.; WARREN, J. A. Simulation of the cell to plane front transition during directional solidification at high velocity. **Journal of Crystal Growth** , v. 200 , p. 583—591 , 1999.
44. ZHIQUIANG, B.; SEKERKA, R. F. Phase field modeling of shallow cells during directional solidification of a binary alloy. **Journal of Crystal Growth** , v. 237–239 , p. 138–143 , 2002.
45. CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, p. 258–267 , 1958.

46. KANG, K.; WEINBERGER, C.; CAI, W. **A Short Essay on Variational Calculus**. Stanford University: Department of Mechanical Engineering, 2006.
47. WHEELER, A. A.; MURRAY, B. T.; SCHAEFER, R. J. Computation of dendrites using a phase field model. **Physica D**, v. 66, p. 243-262 , 1993.
48. MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F. Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 2, p. 323-329, Fevereiro 1963.
49. JOHNSON, M. Grain refinement of aluminium studied by use of a thermal analytical technique. **Elsevier- Thermochimica Acta**, v. 256, p. 107-121, 1995.
50. 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**, v. 259, n. 1, p. 43-52, 1999.
51. BHADSHIA, H. K. D. H. Lecture 15: Phase Field Modelling. In: **Course MP6, Kinetics and Microstructure Modelling**. [S.l.]: [s.n.].
52. PETER R. HARROWELL, D. W. O. **On the interaction between order and a moving interface: Dynamical disordering and anisotropic growth rates**. University of Chicago, Chicago, Illinois. 1986.
53. CLAUDIO HIROFUME ASANO, E. C. **Cálculo Numérico — Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Departamento de Matemática Aplicada – IME-USP, 2009.
54. GLICKSMAN, M. E. **Principles of Solidification - An introduction to modern casting and crystal growth concepts**. Gainesville, FL - USA: Springer, 2011.
55. PEREPEZKO, J. H.; UTTORMARK, M. J. Nucleation-Controlled Solidification Kinetics. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, v. 27A, p. 533-547, Março 1996.
56. SIQUIERI, R.; EMMERICH, H. Phase-field investigation of the nucleation kinetics and of the influence of convection on growth in peritectic systems. **Philosophical Magazine Letters** , v. 87, n. 11, p. 829–837 , Novembro 2007.
57. SCHUMACHER, P.; GREER, A. L.; WORTH, J.; EVANS, P. V.; KEARNS, M. A.; FISHER, P.; GREER, A. H. New studies of nucleation mechanisms in Al-alloys: implications for grain-refinement practice. **Materials Science and Technology**,

- v. 14, p. 394-404, 1998.
58. MARCANTONIO, J. A.; MONDOLFO, L. F. Grain Refinement in Aluminum Alloyed with Titanium and Boron. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 465-471, 1971.
 59. KIM, W. T.; ZHANG, D. L.; CANTOR, B. Nucleation of solidification in liquid droplets. **Metall. Trans. A**, v. 22A, p. 2487–2501, 1991.
 60. SIMMONS, J.P.; WEN, YOUHAI; SHEN, C.; WANG, Y.Z. Microstructural development involving nucleation and growth phenomena simulated with the Phase Field method. **Materials Science and Engineering A** , v. 365 , p. 136–143 , 2004.
 61. CASTRO, M. Phase-field approach to heterogeneous nucleation. **PHYSICAL REVIEW B** , v. 67, 21 Janeiro 2003.
 62. GRÁNÁSYA, L.; BÖRZSÖNYIA, T.; PUSZTAIA, T. Crystal nucleation and growth in binary phase-field theory. **Journal of Crystal Growth** , v. 237–239 , p. 1813–1817 , 2002.
 63. GRÁNÁSY, L.; BÖRZSÖNYI, T.; PUSZTAI, T. Nucleation and Bulk Crystallization in Binary Phase Field Theory. **PHYSICAL REVIEW LETTERS** , v. 88, n. 20, 20 Maio 2002.
 64. GRÁNÁSY, L.; PUSZTAI, T.; SAYLOR, D.; WARREN, J. A. Phase Field Theory of Heterogeneous Crystal Nucleation. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 98, 19 Janeiro 2007.
 65. BOETTINGER, W. J. et al. PHASE-FIELD SIMULATION OF SOLIDIFICATION. **Annual Review of Materials Research**, v. 32, p. 163-193, 2002.

8 ANEXOS

8.1 A

Segundo o método das diferenças finitas, deve-se inicialmente aplicar uma malha estruturada de nós sobre o domínio de cálculo e realizar a discretização das equações diferenciais, transformando-as em um conjunto de equações algébricas que têm como incógnitas os valores das variáveis independentes na posição dos nós. Durante este processo, a discretização do termo $\nabla_a^2 \varphi$ da Eq. (70) foi o que apresentou a maior complexidade e será apresentado. Em uma primeira etapa, o termo $\nabla_a^2 \varphi$ foi escrito em coordenadas retangulares como,

$$\begin{aligned} \nabla_a^2 \varphi &= \vec{\nabla} \cdot (\eta^2 \vec{\nabla} \varphi) + \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \right) \\ &= (I) + (II) + (III) + (IV) \end{aligned} \quad (96)$$

$$\text{onde, } (II) = \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right), \quad (III) = \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \right), \quad (IV) = \frac{\partial}{\partial z} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \right) \quad \text{e}$$

$(I) = \vec{\nabla} \cdot (\eta^2 \vec{\nabla} \varphi)$. Os termos (I) e (II) podem ser escritos respectivamente como

$$(I) = \vec{\nabla} \cdot (\eta^2 \vec{\nabla} \varphi) = \eta^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) + 2\eta \left(\varphi_x \frac{\partial \eta}{\partial x} + \varphi_y \frac{\partial \eta}{\partial y} + \varphi_z \frac{\partial \eta}{\partial z} \right) \quad (97)$$

$$\begin{aligned} (II) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \varphi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) = 2\eta \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \left(\varphi_x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \varphi_y \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \varphi_z \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \right) + \\ &\quad + (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2) \left(\frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \frac{\partial \eta}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_x \partial x} \right) \end{aligned} \quad (98)$$

O desenvolvimento dos termos (III) e (IV) são análogos a (II).

As derivadas parciais de η são desenvolvidas abaixo

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \quad (99)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} \quad (100)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial z} = \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} + \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \quad (101)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \right) = \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_x^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_y \partial \varphi_x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_z \partial \varphi_x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} \quad (102)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \right) = \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_y^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_x \partial \varphi_y} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_z \partial \varphi_y} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} \quad (103)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \right) = \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_z^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_x \partial \varphi_z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_y \partial \varphi_z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \partial z} \quad (104)$$

Pode-se então, utilizando da Eq. (37), escrever as derivadas parciais de η em função de parciais de φ , resultando nas equações abaixo,

$$\frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (\varphi_x^3 \varphi_y^2 + \varphi_x^3 \varphi_z^2 - \varphi_x \varphi_y^4 - \varphi_x \varphi_z^4) \quad (105)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (\varphi_y^3 \varphi_x^2 + \varphi_y^3 \varphi_z^2 - \varphi_y \varphi_x^4 - \varphi_y \varphi_z^4) \quad (106)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (\varphi_z^3 \varphi_x^2 + \varphi_z^3 \varphi_y^2 - \varphi_z \varphi_x^4 - \varphi_z \varphi_y^4) \quad (107)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_x^2} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (3\varphi_x^2(\varphi_y^2 + \varphi_z^2) - \varphi_y^4 - \varphi_z^4) - \frac{6\varphi_x}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \quad (108)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_y^2} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (3\varphi_y^2(\varphi_x^2 + \varphi_z^2) - \varphi_x^4 - \varphi_z^4) - \frac{6\varphi_y}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \quad (109)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_z^2} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (3\varphi_z^2(\varphi_x^2 + \varphi_y^2) - \varphi_x^4 - \varphi_y^4) - \frac{6\varphi_z}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \quad (110)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_y \partial \varphi_x} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (2\varphi_x^3 \varphi_y - 4\varphi_x \varphi_y^3) - \frac{6\varphi_y}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \quad (111)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_z \partial \varphi_x} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (2\varphi_x^3 \varphi_z - 4\varphi_x \varphi_z^3) - \frac{6\varphi_z}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_x} \quad (112)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_x \partial \varphi_z} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (2\varphi_z^3 \varphi_x - 4\varphi_z \varphi_x^3) - \frac{6\varphi_x}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \quad (113)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_y \partial \varphi_z} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (2\varphi_z^3 \varphi_y - 4\varphi_z \varphi_y^3) - \frac{6\varphi_y}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_z} \quad (114)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_x \partial \varphi_y} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (2\varphi_y^3 \varphi_x - 4\varphi_y \varphi_x^3) - \frac{6\varphi_x}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \quad (115)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial \varphi_z \partial \varphi_y} = \frac{16s}{(\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2)^3} (2\varphi_y^3 \varphi_z - 4\varphi_y \varphi_z^3) - \frac{6\varphi_z}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2} \frac{\partial \eta}{\partial \varphi_y} \quad (116)$$

Substituindo as equações discutidas umas nas outras é possível escrever uma equação única para o campo de fases dependente apenas de parciais de φ , que não será escrita por extenso devido ao seu tamanho. Por sua vez, cada uma das parciais de φ , de primeira e segunda ordem, podem ser discretizadas pelo método de diferenças finitas explícito utilizando as seguintes aproximações,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \varphi_x = \frac{\varphi_{i+1,j,k}^t - \varphi_{i-1,j,k}^t}{2h} \quad (117)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\varphi_{i+1,j,k}^t + \varphi_{i-1,j,k}^t - 2\varphi_{i,j,k}^t}{h^2} \quad (118)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} = \frac{\varphi_{i+1,j+1,k}^t + \varphi_{i-1,j-1,k}^t - \varphi_{i-1,j+1,k}^t - \varphi_{i+1,j-1,k}^t}{4h^2} \quad (119)$$

onde h representa o passo (Δx , Δy e Δz), $\varphi_{i,j,k}^t$ representa a variável de fases no passo de tempo calculado anteriormente com as coordenadas do nó a ser calculado e $\varphi_{i+1,j,k}^t$ representa a variável de fases no passo de tempo calculado posteriormente com coordenadas adjacente ao nó a ser calculado.

8.2 B

Objetivando comparar o valor de velocidade da ponta de dendrita obtido por simulação com o valor teórico para o material hipotético criado, foi realizada uma tentativa de cálculo da velocidade de ponta de dendrita segundo o modelo de Ivantsov modificado.

O modelo assume capilaridade e a condição de Stefan aplicados apenas na ponta. A solução isotérmica de Ivantsov é assumida válida porém utilizando a temperatura da ponta de dendrita corrigida pela capilaridade, resultando nas seguintes equações diferenciais,

$$Ste = Iv\left(\frac{VR}{2\alpha}\right) + \frac{2\sigma T_f C_p}{RL^2} \quad (120)$$

$$\frac{1}{4\pi^2} = 2 \frac{\sigma T_f C_p \alpha}{VR^2 L^2} \quad (121)$$

onde, Iv é a solução de Ivantsov, V é a velocidade da ponta de dendrita dimensional e R é o raio da ponta de dendrita dimensional.

Colocando a fórmula na mesma escala adimensional adotada neste trabalho tem-se como resultado as seguintes equações adimensionais,

$$Ste = Iv\left(\frac{V^* R^*}{2}\right) + \frac{Ste \sqrt{2}}{2R^*} \quad (122)$$

$$V^* R^* = \frac{2 \sqrt{2} \pi^2 Ste}{R^*} \quad (123)$$

onde, V^* é a velocidade da ponta de dendrita adimensional e R^* é o raio da ponta de dendrita adimensional.

O sistema foi resolvido adotando-se a seguinte aproximação para solução de Ivantsov,

$$\begin{aligned} Iv(x) = & x e^x (-0,57721566 + 0,99999193x - 0,24991055x^2 + 0,05519968x^3 \\ & - 0,00976004x^4 + 0,00107857x^5 - \log(x)) \\ & , se \ x \geq 0 \ e \ x \leq 1 \end{aligned} \quad (124)$$

$Iv(x)$

$$\begin{aligned} = & \frac{x^4 + 8,5733287401x^3 + 18,059016973x^2 + 8,6347608925x + 0,2677737343}{x^4 + 9,5733223454x^3 + 25,6329561486x^2 + 21,0996530827x + 3,95849692} \quad (125) \\ & , Se \ x < 0 \ ou \ x > 1 \end{aligned}$$

Substituindo a eq. (123) na eq. (122) pode-se encontrar R^* por dicotomia. Substituindo o valor de R^* encontrado na eq. (123) obtemos o valor de V^* . Para $Ste = 0,5$ obtêm-se $V^* = 0,08$. O valor esperado obtido por simulação seria

$V^* = 0,15$. Tal divergência pode ser resultante do erro de aproximação da solução de Ivantsov utilizada.