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

FRANCISCO LAMEIRAS JÚNIOR

Efeito da Nucleação de Grãos nas Previsões do Modelo Multifásico para a Solidificação Equiaxial

> São Paulo 2006

FRANCISCO LAMEIRAS JÚNIOR

## Efeito da Nucleação de Grãos nas Previsões do Modelo Multifásico para a Solidificação Equiaxial

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo 2006

## DEDICATÓRIAS

Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco Lameiras e Iracema M. S. Lameiras, pois apenas sou o que eles me fizeram.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Marcelo de Aquino Martorano, por ter exercido de forma brilhante a sua função, e pela incrível paciência diante das minhas dificuldades.

À minha esposa Lucilene Lameiras, pela incansável colaboração e compreensão.

Aos meus filhos Fabrício e Francine, os quais representam o único e verdadeiro motivo de todo o meu esforço.

À minha avó Elza, por ter participado efetivamente da minha educação e por ter me ensinado a ler.

Aos meus pais, por terem deixado de ter para que eu tivesse.

### RESUMO

Um modelo matemático multifásico para a solidificação equiaxial de ligas binárias capaz de prever o efeito de taxa de resfriamento e da concentração de soluto no tamanho médio final de grãos foi proposto no presente trabalho. O modelo matemático foi desenvolvido através do conceito de envelope envolvendo os grãos, utilizando as equações de conservação de energia, massa e espécies químicas. O modelo de nucleação utilizado possibilita que novos núcleos possam surgir durante todo o período de resfriamento.

As equações diferenciais foram obtidas através de uma média volumétrica das equações de conservação em um volume elementar representativo contendo três "pseudofases": sólido, líquido interdendrítico e líquido extradendrítico. O efeito de algumas variáveis de processamento sobre o tamanho médio final de grão foi analisado. Os resultados do modelo proposto foram comparados com resultados de alguns modelos disponíveis na literatura.

## ABSTRACT

A multiphase mathematical model for the equiaxed solidification of binary alloys was proposed in the present work to predict the effects of the cooling rate and the average solute concentration on the final average grain size. The mathematical model was based on the concept of the grain envelope and on the conservation of energy, mass and chemical species. A nucleation model was adopted to consider the nucleation of new grains during the whole solidification time.

The differential equations were derived from the volume average of conservation equations within a representative elementary volume that consisted of three pseudophases: solid, interdendritic liquid, and extradendritic liquid. The effect of some processing variables on the final average grain size was studied. The results from the proposed model were compared with those available in the literature from other models.

# SUMÁRIO

1 Introdução	15
2 Objetivos	19
3 Revisão de Literatura	20
3.1 Modelos Matemáticos para Solidificação de Ligas Binárias	20
3.1.1 Modelos Macroscópicos	21
3.1.2 Modelos Microscópicos	22
3.1.2.1 Modelos Precursores	23
3.1.2.1.1 Método do Calor Específico Equivalente	23
3.1.2.1.2 Método da Entalpia	24
3.1.2.1.3 Modelos para Previsão da Fração de Sólido	24
3.1.2.2 Modelos de Nucleação	27
3.1.2.2.1 Modelos de Nucleação Contínua	27
3.1.2.3 Modelos de Solidificação Equiaxial Eutética	30
3.1.2.4 Modelos de Solidificação Equiaxial Dendrítica	32
3.2 Efeito de Variáveis de Processamento na Solidificação Equiaxial	36
4 Metodologia	44
4.1Modelo de Envelope para Solidificação Equiaxial	44
4.2 Equações Macroscópicas de Conservação	45
4.2.1 Equação da Conservação de Massa	47
4.2.2 Equação da Conservação das Espécies Químicas	49
4.2.3 Equação da Conservação da Energia	51
4.3 Modelos Microscópicos	52
4.3.1 Modelos de Nucleação	52
4.3.1.1 Densidade de Distribuição Gaussiana	53
4.3.1.2 Densidade de Distribuição Exponencial	54
4.3.2 Crescimento dos Envelopes dos Grãos Equiaxiais	55
4.3.3. Transferência de Soluto na Interface do Envelope dos Grãos Equiaxiais.	57
4.3.4 Evolução da Concentração de Área Interfacial de Envelope	59
4.4 Equações Finais do Modelo e Método de Solução	62
5 Resultados e Discussões	66

5.1.1 Quantidade de Inoculante	69
5.1.2 Taxa de Resfriamento	71
5.1.3 Teor de Soluto	75
5.1.4 Tipo de Inoculante	76
5.1.5 Efeito Simultâneo dos Parâmetros	80
5.1.5.1 Efeito da Quantidade de Inoculante sob Diferentes Condições de Solidificação	80
5.1.5.2 Efeito da Taxa de Resfriamento sob Diferentes Condições de Solidificação	82
5.1.5.3 Efeito do Teor Médio de Soluto sob Diferentes Condições de Solidificação	83
5.2 Comparações com Resultados da Literatura	85
5.2.1 Comparações com o Modelo de Wang e Beckermann	85
5.2.2 Comparações com o Modelo de Kolenda et	88
5.2.3 Comparações com o Modelo de Greer et al	91
6 Conclusões	95
Referências Bibliográficas	
	97

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Modelo de nucleação gaussiana. (a) curva de resfriamento, (b) distribuição, (c) densidade de grãos	29
Figura 3.2 - Esquema de dois envelopes dendríticos (MARTORANO et al.,2003)	32
Figura 3.3 - Representação esquemática de um grão equiaxial dendrítico (Rappaz,1989)	34
Figura 3.4 - Dependência do tamanho de grão final com o super-resfriamento, para várias concentrações de cobre	37
Figura 3.5 - Processo de crescimento de um cristal de um metal puro na parede do molde (OHNO;MOTEGI,1983)	38
Figura 3.6 - Processo de crescimento de um cristal em forma de pescoço (OHNO;MOTEGI.1975)	39
Figura 3.7 - Tamanho de grão final em função da taxa de resfriamento (MONDOLFO;BARLOCK,1975)	40
Figura 3.8 - Influência da concentração de Si para várias concentrações de Ti (JOHNSSON, 1994)	41
Figura 3.9 - Tamanho de grão para concentrações de Si inferiores a 3% (JOHNSSON,1994)	41
Figura 3.10 - Tamanho médio de grão em função do fator de restrição de crescimento (JOHNSSON, 1995)	42
Figura 3.11 - Tamanho de grão do magnésio puro para diferentes elementos de liga em função do fator de restrição de crescimento (LEE;DAHLE;StJOHN,2000)	43
Figura 4.1 - Desenho esquemático do volume elementar representativo (REV) contendo alguns envelopes dendríticos envolvendo grãos equiaxiais em crescimento (WANG;BECKERMANN,1993a)	45
Figura 4.2 - Esquema ilustrativo da célula unitária e do envelope dos grãos equiaxiais utilizada para modelar a espessura efetiva de difusão (MARTORANO;BECKERMANN;GANDIN,2003)	58
Figura 5.1 - Diagrama de fases para a liga Al-Si	67
Figura 5.2 - Curvas de resfriamento para duas densidades de número de partículas de inoculante, $n_0$	69
Figura 5.3 - Evolução da fração volumétrica de sólido com o tempo para duas densidades de número de partículas de inoculante, $n_0$	70
Figura 5.4 - Curvas de temperatura em função do tempo para diferentes taxas	
de resfriamento: (a) $\stackrel{{}_{}}{R}$ = 0,01 K/s, e (b) $\stackrel{{}_{}}{R}$ = 10,0 K/s	71
Figura 5.5 - Evolução da concentração de liquido interdendrítico para duas	
taxas de resfriamento: (a) $\stackrel{\scriptstyle \square}{R}$ = 0,01 K/s, e (b) $\stackrel{\scriptstyle \square}{R}$ = 10,0 K/s	72

Figura 5.6 - Densidade de número de grãos em função do super-resfriamento,	
para diferentes taxas de resfriamento: (a) $\stackrel{\square}{R}$ = 0,01 K/s, e (b) $\stackrel{\square}{R}$ = 10,0 K/s	74
Figura 5.7 - Evolução da densidade de número de grãos com o tempo para dois teores médios de soluto, $C_0$	75
Figura 5.8 - Curva de resfriamento para dois valores de super-resfriamento médio para nucleação, $\Delta T_n$	76
Figura 5.9 - Densidade de número de grãos em função do tempo para dois valores de super-resfriamento médio para nucleação, $\Delta T_n$	77
Figura 5.10 - Curvas de resfriamento para dois valores de desvio padrão da densidade de distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação, $\Delta T_{\sigma}$	78
Figura 5.11 - Evolução da densidade de núcleos em função do tempo, para dois valores de desvio padrão: $\Delta T_{\sigma}$ = 0,001 K e $\Delta T_{\sigma}$ = 5,0 K	78
Figura 5.12 - Evolução da densidade de núcleos em função do super- resfriamento, para dois valores de desvio padrão: $\Delta T_{\sigma}$ = 0,001 K e $\Delta T_{\sigma}$ = 5,0 K.	79
Figura 5.13 - Tamanho de grão final em função da quantidade de inoculante,	
para várias taxas de resfriamento, $\stackrel{{}_{\scriptstyle R}}{R}$	81
Figura 5.14 - Tamanho de grão final em função da quantidade de inoculante, para três valores de super-resfriamento médio para nucleação, $\Delta T_n$	81
Figura 5.15 - Tamanho de grão final em função da taxa de resfriamento, para três quantidades de inoculante: $n_0 = 10^7 \text{ m}^{-3}$ , $n_0 = 10^9 \text{ m}^{-3}$ , e $n_0 = 10^{11} \text{ m}^{-3}$ .	82
Figura 5.16 - Tamanho de grão em função da taxa de resfriamento, para diferentes teores médios de soluto, $C_0$	83
Figura 5.17 - Tamanho de grão final em função do teor de soluto para várias	
taxas de resfriamento, R	84
Figura 5.18 - Tamanho de grão final, em função do teor de médio de soluto para diferentes valores de desvio padrão, $\Delta T_{\sigma}$	84
Figura 5.19 - Curvas de resfriamento obtidas através do presente modelo e apresentadas por Wang e Beckermann (1993a) para três densidades de número de partículas inoculantes, $n_0$	87
Figura 5.20 - Curvas de resfriamento obtidas através do presente modelo e apresentadas por Wang e Beckermann (1993a) para três densidades de número de partículas inoculantes $n_0$ , sem a correção de Avrami	88
Figura 5.21 - Evolução do raio médio para dois tipos de amostra, comparando o presente modelo com o modelo de Kolenda et al. (1999)	90
Figura 5.22 - Comparação entre o presente modelo e o modelo de Kolenda et al. (1999), através de curvas de resfriamento para a amostra l	91

Figura 5.23 - Comparação entre os dois modelos através de curvas de resfriamento para a amostra II	91
Figura 5.24 - Tamanho final de grão em função da taxa de resfriamento calculado pelo presente modelo e apresentado por Greer et al. (2000) para uma adição de 5 p.p.t. de inoculante	93
Figura 5.25 - Tamanho final de grão em função do fator de restrição calculado pelo presente modelo e apresentado por Greer et al. (2000) para uma adição de 2 p.p.t. de inoculante	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Resumo das equações diferenciais e algébricas e do modelo	
proposto	64
Tabela 5.1 - Propriedades físicas da liga $Al - Si$	68
Tabela 5.2 - Condições utilizadas na simulação de referência	68
Tabela 5.3 - Condições de simulação para a comparação com o modelo de Wang e Beckermann (1993a)	86
Tabela 5.4 - Propriedades físicas da liga utilizada na simulação paracomparação com o modelo de Kolenda et al. (1999)	89
Tabela 5.5 - Condições e parâmetros de simulação para a comparação com o modelo de Kolenda et al. (1999)	89
Tabela 5.6 - Propriedades físicas para a liga $Al - Ti$	92
Tabela 5.7 - Condições e parâmetros de simulação para a comparação com omodelo de Greer et al. (2000)	92

# LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{p,l}$	calor específico da fase líquida, (J/kg.K)
$C_{p,s}$	calor específico da fase sólida, (J/kg.K)
$c_p^*$	calor específico equivalente, (J/kg.K)
$c_p$	calor específico médio para as três fases, (J/kg.K)
$L_{f}$	calor latente de fusão, (J/kg)
k <sub>l</sub>	coeficiente de condutividade térmica para a fase líquida, (W/m.K)
k <sub>s</sub>	coeficiente de condutividade térmica para a fase sólida, (W/m.K)
$D_e$	coeficiente de difusão do soluto no líquido, (m²/s)
Γ	coeficiente de Gibbs-Thomson, (m.K)
k	coeficiente de partição de soluto
GRF	fator de restrição de crescimento
Υ	coeficiente de segregação
S <sub>e</sub>	concentração de área interfacial, (m <sup>-1</sup> )
S <sub>e_est</sub>	concentração de área estendida, (m⁻¹)
Cs	concentração de soluto no sólido, (%peso)
Cı	concentração do líquido extradendrítico, (%peso)
C <sub>d</sub>	concentração do líquido interdendrítico, (%peso)
$C_0$	concentração média inicial do soluto, (%peso)
m <sub>l</sub>	declividade da linha liquidus, (K/%peso)
$ ho_k$	densidade da fase k, (kg/m <sup>3</sup> )
$ ho_l$	densidade da fase líquida, (kg/m³)
$ ho_s$	densidade da fase sólida, (kg/m <sup>3</sup> )
ρ	densidade média para as três fases, (kg/m³)
n	densidade de número de partículas no sistema, (m <sup>-3</sup> )
$n_0$	densidade de número de partículas de inoculante, (m <sup>-3</sup> )
n <sub>i</sub>	densidade de número de partículas já nucleadas, (m <sup>-3</sup> )
n <sub>s</sub>	densidade de número de substratos, (m <sup>-3</sup> )
ΔΤ	super-resfriamento instantâneo, (K)

- $\Delta T_{\sigma}$  desvio padrão da distribuição, (K)
- $\Delta T_{_N}$  super-resfriamento médio para nucleação, (K)
- $\Delta S_{v}$  entropia de fusão por unidade de volume, (J/K.m<sup>3</sup>)
- $\phi_0$  diâmetro característico da distribuição, (m)
- $\phi$  diâmetro da partícula, (m)
- $\gamma$  energia interfacial entre as fases sólido e líquido, (mJ/m<sup>2</sup>)
- *h* entalpia específica  $(J/m^3)$
- $\delta_e$  espessura efetiva de difusão, (m)
- $\vec{q}_k$  fluxo de calor na fase k, (W/m<sup>2</sup>)
- $\vec{j}_k$  fluxo difusivo das espécies químicas na fase k, (%peso/m<sup>2</sup>.s)
- *J*<sub>1</sub> taxa de transferência das espécies químicas do envelope para o líquido extradendrítico, (%peso/s)
- $\varepsilon_k$  fração volumétrica da fase k
- $\mathcal{E}_{g}$  fração volumétrica de grãos
- $\varepsilon_s$  fração volumétrica de sólido
- $\varepsilon_l$  fração volumétrica do líquido extradendrítico
- $\mathcal{E}_d$  fração volumétrica do líquido interdendrítico
- $\mathcal{E}_i$  fração volumétrica interna de sólido
- $X_k$  função de fase
- $f(\theta)$  fator de forma para nucleação heterogênea
- $E_i(Z)$  função exponencial integral
- $Iv^{-1}(\Omega)$  inverso da função lvantsov
- liberação de calor durante a solidificação, (W/m<sup>3</sup>)
- $\langle \psi_{_k} 
  angle$  média volumétrica de uma variável de campo qualquer
- $\langle \psi_{\iota} \rangle^{k}$  média volumétrica intrínseca
- Pe número de Peclét
- P parâmetro constitucional

α	parâmetro de difusão de retorno
$R_{g}$	posição instantânea da ponta da dendrita, (m)
R <sub>e_est</sub>	raio estendido, (m)
R <sub>e</sub>	raio médio do grão, (m)
Ω	supersaturação
TG	tamanho médio de grão final, (m)
Ŕ	taxa de resfriamento no sistema, (K/s)
$\Gamma_s$	taxa de transferência de massa para a fase sólida, (kg/m <sup>3</sup> .s)
Т	temperatura instantânea, (K)
$T_{f}$	temperatura de fusão do metal puro, (K)
То	temperatura inicial do sistema, (K)
$T_{liq}$	temperatura líquidus, (K)
Tp	temperatura peritética, (K)
t <sub>sl</sub>	tempo entre o início e o fim da solidificação, (s)
$\overrightarrow{W}$	velocidade da interface entre a fase k e uma fase vizinha j, (m/s)
V	velocidade de crescimento do envelope, (m/s)
$V_k$	volume de uma fase k, (m <sup>3</sup> )
$V_0$	volume do volume elementar representativo, (m <sup>3</sup> )

## 1 INTRODUÇÃO

Entre os processos de fabricação de materiais, a fundição de peças em ligas metálicas representa um dos mais importantes. As propriedades das peças produzidas por fundição dependem da solidificação do metal líquido no interior da cavidade de um molde e, particularmente, da macroestrutura bruta de solidificação (FLEMINGS;1974). O tamanho e formato dos grãos observados na macroestrutura bruta são resultantes de uma complexa dinâmica de fenômenos de nucleação, crescimento competitivo e movimentação durante a solidificação. Existem estudos experimentais que mostram o efeito significativo de algumas variáveis de processamento na distribuição de tamanhos de grão equiaxial da estrutura final. Entre estes estudos, podem ser citados aqueles que examinaram os efeitos da taxa de resfriamento (THÉVOZ et al., 1989; MODOLFO; BARLOCK, 1975), da adição de inoculantes (GREER,2000;MARTORANO;CAPOCCHI,2000) e da adição de soluto (TARSHIS;WALKER;RUTTER). A partir destes estudos conclui-se que a previsão da macroestrutura de grãos envolve fenômenos complexos e interdependentes, cujos efeitos só podem ser analisados simultaneamente com o auxílio de modelos matemáticos.

Os modelos matemáticos precursores utilizados na solidificação datam de mais de 100 anos (CRANK,1984). Estes modelos, chamados de modelos de dois domínios (KURZ;FISHER,1989), dificilmente eram aplicados na solidificação dendrítica, pois exigiam que a geometria da interface sólido-líquido fosse considerada detalhadamente. Posteriormente, foram introduzidos os modelos de domínio único, através dos quais foi possível simular a condução de calor utilizando uma única equação diferencial para os três domínios usualmente considerados: a região sólida, a zona pastosa e a região líquida (CLYNE,1982).

Os modelos de domínio único evoluíram com a introdução do conceito de envelope. Segundo este conceito, associou-se a cada grão no interior da zona pastosa um envoltório chamado de envelope. No caso da solidificação dendrítica, este envelope apenas tocava a ponta dos braços primários e secundários de dendrita. Nestes modelos, a fase líquida poderia estar presente tanto internamente como externamente ao envelope.

Os primeiros modelos de envelope foram desenvolvidos para a solidificação equiaxial e consideravam que envelopes perfeitamente esféricos envolviam os grãos equiaxiais. Dentro da classe de modelos de envelope para a solidificação equiaxial, os primeiros modelos foram propostos para a solidificação equiaxial de ligas de composição eutética, especificamente os ferros-fundidos cinzentos e nodulares (OLDFIELD,1966). Neste caso, ou seja, na solidificação eutética equiaxial, os envelopes eram assumidos esféricos e totalmente sólidos (sem a presença de dendritas), não apresentando líquido em seu interior, o que facilitou o equacionamento matemático do problema (RAPPAZ et al.,1986).

Os modelos de envelope foram posteriormente desenvolvidos para a solidificação equiaxial dendrítica, na qual se considerou a existência de líquido internamente aos envelopes. Foi necessário, então, calcular a fração de líquido, ou de sólido, presente no interior destes envelopes. Rappaz e Thévoz (1987) propuseram um modelo aproximado para o calculo desta fração através de um balanço de soluto que envolveu o fluxo para fora do envelope dendrítico em direção ao líquido externo. No entanto, o líquido externo ao envelope ou foi assumido semiinfinito, ou considerado sempre possuir a concentração inicial. Wang e Beckermann (1993b) propuseram um modelo multifásico para a solidificação equiaxial definindo três "pseudofases", a saber: o sólido; o líquido interdendrítico, localizado internamente ao envelope; e o líquido extradendrítico, localizado externamente. (WANG;BECKERMANN,1993b) calcularam a evolução Estes autores da concentração de soluto no líquido externo ao envelope (líquido extradendrítico), permitindo que o fluxo de soluto trocado com o envelope fosse calculado mais precisamente. Entre os modelos de solidificação equiaxial denominados de determinísticos, este é um dos mais completos em relação à modelagem dos fenômenos de crescimento e da evolução da fração e composição das fases presentes.

Apesar do modelo de Wang e Beckermann (1993a) ser um dos mais completos em diversos aspectos, neste modelo a nucleação foi considerada da forma mais simplificada possível. Assumiu-se que os grãos apareciam instantaneamente no líquido no momento em que o seu super-resfriamento ultrapassava um super-resfriamento crítico predeterminado para a nucleação. Este modelo é denominado de nucleação instantânea. Desta forma, para uma determinada densidade de número de substratos para a nucleação heterogênea, sempre surgirá o mesmo número de núcleos independentemente das condições de resfriamento. Portanto, este modelo não é capaz de prever, por exemplo, o efeito da taxa de resfriamento ou do teor de soluto no tamanho final de grão equiaxial.

Modelos de nucleação mais precisos do que o de nucleação instantânea foram elaborados por diversos autores para modelar a solidificação equiaxial. Oldfield (1966) foi pioneiro na proposta de um modelo de nucleação que permitiu prever o efeito da taxa de resfriamento no tamanho médio de grãos na estrutura dos ferros-fundidos. Este autor (OLDFIELD, 1966) propôs que a densidade do número de células eutéticas nucleadas era proporcional ao quadrado do super-resfriamento em relação à temperatura do eutético. Diversos modelos semelhantes foram propostos por outros autores e podem ser encontrados na revisão de Stefanescu et al. (1995). Entre os modelos de nucleação, aquele proposto por Thévoz et al. (THÉVOZ; DESBIOLLES; RAPPAZ, 1989) é um dos mais utilizados no momento. Neste modelo, assumiu-se a existência de uma função distribuição de super-resfriamentos para a nucleação cuja densidade de distribuição era dada por uma Gaussiana. Recentemente, Greer et al. (2002) propuseram que o super-resfriamento para o crescimento livre de um grão já nucleado depende do tamanho do substrato sobre o qual este grão nucleou. Em algumas situações, a distribuição de tamanhos de substrato foi observada ser log-normal ou mesmo obedecer a uma equação exponencial. Desta forma, a distribuição de super-resfriamentos para que estes núcleos pudessem crescer e tornar-se grãos também obedecia a uma equação exponencial ou log-normal.

Os modelos mais elaborados de nucleação foram acoplados a modelos de solidificação equiaxial que, no tratamento do crescimento ou da fração e composição das fases presentes, não eram tão precisos como o de Wang e Bekermann (1993a). Por exemplo, no modelo de Thévoz et al. (THÉVOZ;DESBIOLLES;RAPPAZ,1989) foi considerada a distribuição normal de super-resfriamentos, porém, a concentração de soluto no líquido extradendrítico não foi calculada, permanecendo no seu valor inicial. Já no modelo de Greer et al. (2002), que foi basicamente derivado daquele proposto por Maxwell e Hellawell (1975), o envelope foi considerado totalmente sólido, mesmo para uma solidificação dendrítica. Este modelo só poderia ser aplicado durante o crescimento inicial do grão, antes do crescimento dendrítico.

Desta forma, nota-se que não há um modelo multifásico capaz de prever o efeito da taxa de resfriamento e da concentração média de soluto no tamanho final de grão equiaxial, ou de prever a evolução com o tempo da fração de grãos e das concentrações de soluto nos líquidos inter e extradendrítico durante todo o período de solidificação. O presente trabalho visa preencher esta lacuna através da proposta de um modelo multifásico para a solidificação equiaxial onde o processo de nucleação é tratado mais precisamente.

## **2 OBJETIVOS**

O objetivo do presente trabalho é implementar um modelo multifásico para a solidificação equiaxial utilizando o conceito de envelope dendrítico e acrescentando um modelo de nucleação através do qual novos núcleos podem aparecer durante todo o período de resfriamento. Este modelo considera, entre outros, a troca de soluto entre o envelope e a região externa ao mesmo, calculando a concentração do líquido externo, e também os crescimentos dendrítico e globulítico. O modelo será utilizado para analisar o efeito da taxa de resfriamento, do teor de soluto médio e da quantidade de inoculante no tamanho de grão final. Será também analisado o efeito do tipo de inoculante, quantificado pela sua distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação. Finalmente, os resultados do modelo proposto serão comparados com os resultados de modelos apresentados na literatura.

## **3 REVISÃO DE LITERATURA**

A solidificação equiaxial tem grande importância prática, porque a maior parte das ligas metálicas que solidifica através de algum processo industrial apresenta uma estrutura composta parcialmente ou totalmente de grãos equiaxiais. Conseqüentemente, existe uma grande motivação para o desenvolvimento de modelos matemáticos para a previsão das características deste tipo de solidificação. Os resultados destes modelos são muitas vezes comparados com curvas de resfriamento medidas durante a solidificação ou com o tamanho dos grãos presentes na macroestrutura bruta de solidificação. Após esta validação, os modelos podem ser utilizados para prever os efeitos de variáveis de processamento com grande importância prática, como a taxa de resfriamento e o teor médio de soluto na liga. A revisão de literatura apresentada a seguir foi subdividida em dois subitens para considerar estes dois principais aspectos. O primeiro subitem apresentará a modelagem matemática da solidificação equiaxial e o segundo, os efeitos de algumas variáveis de processamento neste tipo de solidificação.

#### 3.1 Modelos Matemáticos para Solidificação de Ligas Binárias

A construção de um modelo matemático destinado à previsão das características que envolvem o processo de solidificação é uma tarefa complexa, pois existem problemas relacionados a fenômenos de transporte que ocorrem em diferentes escalas de tempo e comprimento, como por exemplo, as escalas micro e macroscópicas. Com o intuito de prever a formação de microestruturas durante a solidificação, é necessário levar em consideração os mecanismos de nucleação e crescimento, que agem na escala microscópica, em conjunto com as equações de conservação tradicionais, também chamadas de microscópicas. A aplicação dessas equações no problema de solidificação dendrítica envolve a determinação da interface sólido-líquido no interior de uma rede dendrítica. Entretanto, sabe-se que o formato dendrítico que aparece em diversos problemas de engenharia é complexo e de difícil descrição matemática, impedindo a solução de problemas práticos.

Por outro lado, a solução das equações de conservação na escala microscópica fornece informações contendo detalhes que são desnecessários na

maioria das aplicações em engenharia. Assim, o problema foi simplificado com a utilização de uma técnica matemática, através da qual as equações de conservação microscópicas são integradas no interior de cada fase presente em um dado volume elementar representativo (REV – "Representative Elementary Volume"), resultando em um conjunto de equações de conservação denominadas macroscópicas, que são válidas para todo o domínio de cálculo. Desta forma, os modelos que utilizam estas equações de conservação macroscópicas são chamados de modelos de domínio único.

Os modelos matemáticos de solidificação de domínio único são geralmente subdivididos em dois submodelos: um em escala macroscópica e outro em escala microscópica (STEFANESCU;UPADHYA;BANDYOPADHYAY,1990). O grande problema encontrado na obtenção de um acoplamento capaz de unir os dois submodelos, ou seja, estabelecer um modelo micro-macroscópico, é a previsão do calor latente liberado durante o processo de solidificação, pois o mesmo leva em consideração a evolução da fração volumétrica de sólido. Nos itens 3.1.1 e 3.2.2, os modelos (macro e microscópicos) para solidificação de ligas binárias serão revisados.

#### 3.1.1 Modelos Macroscópicos

Os modelos macroscópicos estão principalmente relacionados com a transferência de calor durante o processo de solidificação. A equação básica que governa essa transferência, desconsiderando a convecção no líquido, é a equação de condução de calor para regime transiente (CLYNE,1982a,1882b).

$$\left(\varepsilon_{s}\rho_{s}C_{p,s}+\varepsilon_{l}\rho_{l}C_{p,l}\right)\frac{\partial T}{\partial t}=\vec{\nabla}\cdot\left[\left(\varepsilon_{s}k_{s}+\varepsilon_{l}k_{l}\right)\vec{\nabla}T\right]$$
(3.1)

onde *T* é a temperatura;  $\rho_s$  é a densidade da fase sólida;  $\rho_l$  é a densidade da fase líquida;  $\varepsilon_s$  é a fração volumétrica de sólido;  $\varepsilon_l$  é a fração volumétrica de líquido;  $C_{p,s}$  e  $C_{p,l}$  são os calores específicos das fases sólido e líquido; e finalmente  $k_s$  e

 $k_i$  representam os coeficientes de condutividade térmica para as fases sólido e líquido respectivamente.

A Eq. 3.1, embora represente a equação de condução de calor para regime transiente, não considera os efeitos da transformação de fase líquido-sólido durante a solidificação. Dessa forma, a esta equação deve-se acrescentar o chamado termo fonte, ou seja, o termo que representa a geração de calor interna associada à liberação de calor durante a solidificação. Assim,

$$\left(\varepsilon_{s}\rho_{s}C_{p,s}+\varepsilon_{l}\rho_{l}C_{p,l}\right)\frac{\partial T}{\partial t}=\overrightarrow{\nabla}\cdot\left[\left(\varepsilon_{s}k_{s}+\varepsilon_{l}k_{l}\right)\overrightarrow{\nabla}T\right]+\overset{\bullet}{Q}$$
(3.2)

onde

$$\dot{Q} = \rho_s L_f \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t}$$
(3.3)

onde  $L_{f}$  representa o calor latente de fusão.

Assim, a Eq. 3.2 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\left(\varepsilon_{s}\rho_{s}C_{p,s}+\varepsilon_{l}\rho_{l}C_{p,l}\right)\frac{\partial T}{\partial t}=\overrightarrow{\nabla}\cdot\left[\left(\varepsilon_{s}k_{s}+\varepsilon_{l}k_{l}\right)\overrightarrow{\nabla}T\right]+\rho_{s}L_{f}\frac{\partial\varepsilon_{s}}{\partial t}$$
(3.4)

Dessa forma, percebe-se que a determinação do termo fonte Q e, conseqüentemente, a resolução da Eq. 3.4 dependem da variação da fração volumétrica de sólido com o tempo, ou seja, dependem de uma análise a ser realizada em escala microscópica. Essa análise será apresentada no item 3.1.2.

#### 3.1.2 Modelos Microscópicos

Nessa seção, os modelos microscópicos mais importantes presentes na literatura serão apresentados. Os modelos para solidificação equiaxial eutética e dendrítica serão diferenciados. Além disso, os modelos de nucleação mais utilizados

serão revistos. Inicialmente, os modelos microscópicos que independem do tipo de solidificação serão exibidos.

3.1.2.1 Modelos Precursores

Nesse item, serão apresentados os modelos que independem do tipo de solidificação. Para tanto, é necessária a utilização de um modelo capaz de prever a evolução da fração volumétrica de sólido, como mostra a Eq. 3.4. Dessa forma, dois métodos podem ser empregados, que serão descritos a seguir.

#### 3.1.2.1.1 Método do Calor Específico Equivalente

Uma relação entre a temperatura e a fração volumétrica de sólido deve ser encontrada para que a Eq. 3.4 seja solucionada. Uma abordagem muito comum na literatura é a de assumir que a fração de sólido depende exclusivamente da temperatura, desprezando-se outras influencias como as taxas de resfriamento e de crescimento (RAPPAZ;STEFANESCU,1989).

A relação  $\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t}$  presente na Eq. 3.4, representa a derivada da fração volumétrica de sólido em função do tempo, e pode ser decomposta em:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$$
(3.5)

A inserção da Eq. 3.5 na Eq. 3.4 faz com que a mesma possa ser escrita como:

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} \left( c_p - L_f \frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} \right) = \vec{\nabla} \cdot \left( K \vec{\nabla} T \right)$$
(3.6)

onde  $\left(c_p - L_f \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t}\right)$  é conhecido como calor específico equivalente  $c_p^*$ . Dessa forma, a Eq. 3.4 pode ser reescrita como:

$$\rho c_p^* \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( K \vec{\nabla} T \right)$$
(3.7)

#### 3.1.2.1.2 Método da Entalpia

Outro método muito utilizado na literatura é o método da entalpia, sendo que esta pode ser definida como:

$$H = \int_0^T \rho c_p dT + \rho L_f \left( 1 - \varepsilon_s \right)$$
(3.8)

Dessa forma, através desse método, a Eq. 3.6 apresentada no item anterior pode ser reescrita como:

$$\rho \frac{\partial H}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left( K \vec{\nabla} T \right) \tag{3.9}$$

Os dois métodos apresentados podem ser utilizados em macro-micro modelos, e maiores detalhes a respeito dessas técnicas podem ser encontrados na literatura (RAPPAZ;STEFANESCU,1988).

A solução das equações 3.7 (método do calor específico equivalente) ou 3.9 (método da entalpia) depende da variação da fração de sólido em função da temperatura. Esta variação pode ser prevista considerando a redistribuição de soluto entre as fases sólida e líquida durante a solidificação, como apresentado a seguir.

### 3.1.2.1.3 Modelos para Previsão da Fração de Sólido

Sabe-se que, em condições de equilíbrio, um sólido e um líquido a uma certa temperatura podem apresentar composições distintas. Isso pode facilmente ser visto em um diagrama de fases de uma liga binária. Tendo em vista que as composições do sólido e do líquido, respectivamente Cs e Cl, variam com a temperatura, define-se o coeficiente de partição de soluto através da relação:

$$k = \frac{Cs}{Cl} \tag{3.10}$$

Em situações onde a solubilidade do sólido é menor do que no líquido, o coeficiente de partição assume valores inferiores a unidade.

Verifica-se que, para k < 1, certa porção de líquido de composição Co e à uma certa temperatura inicial To, quando submetida a um resfriamento, de modo que se atinja a temperatura *liquidus*, o sólido formado apresenta uma concentração menor do que a inicial, assim ocorre o que chamamos de rejeição de soluto.

O modelo mais simples para difusão de soluto é o que considera o avanço da fronteira sólido-líquido suficientemente lento para permitir que o soluto rejeitado seja uniformemente misturado ao volume de líquido por difusão, e que o movimento de soluto no sólido seja capaz de manter sua composição uniforme e em equilíbrio com a composição do líquido (Garcia,2001). Nessas condições, a relação entre a fração solidificada e a temperatura pode ser obtida pela regra das alavancas, de modo que a equação final pode ser escrita como (KURZ;FISHER,1989):

$$\varepsilon_s = \frac{\left(T_{liq} - T\right)}{\left(T_f - T\right)} \frac{1}{\left(1 - k\right)}$$
(3.11)

onde  $T_{liq}$  é a temperatura líquidus;  $T_f$  é a temperatura de fusão do metal puro e k é o coeficiente de partição do soluto.

Outros modelos devem ser adotados quando o deslocamento da interface sólido-líquido não for suficientemente lento para que a solidificação ocorra em condições de equilíbrio. Um modelo simples e muito utilizado para esse caso é o que admite que o soluto distribui-se de forma homogênea no líquido e que a difusão de soluto no sólido é desprezível.

A Eq. 3.12 permite quantificar o valor de concentração de soluto no sólido  $C_s$ , para o caso de mistura completa no líquido e difusão desprezível no sólido (Garcia,2001).

$$C_s = kC_0 \left(1 - \varepsilon_s\right)^{(k-1)} \tag{3.12}$$

onde  $C_0$  representa a conce7ntração média inicial de soluto.

Essa equação é conhecida na literatura como equação de Scheil (Scheil,1942), e pode ser utilizada para prever a fração de sólido em função da temperatura como (GARCIA,2001)

$$\varepsilon_{s} = 1 - \left(\frac{T_{f} - T}{T_{f} - T_{liq}}\right)^{\frac{1}{k-1}}$$
 (3.13)

Dessa forma, a aplicação da Eq. 3.13 restringe-se às situações onde a difusão de soluto no sólido é desprezível. Portanto, deve-se adotar outro modelo em situações onde essa hipótese não puder ser considerada. Uma das soluções muito utilizada na literatura é a solução clássica de Brody e Flemings, onde é definida uma constante  $\alpha$ , a qual é chamada de parâmetro de difusão de retorno, de modo que (KURZ;FISHER,1989):

$$\alpha = \frac{D.t_{sl}}{L^2} \tag{3.14}$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto no sólido;  $t_{sl}$  é o tempo entre o início e o final da solidificação e L é um comprimento característico. Assim, a relação entre a fração de sólido e a temperatura, para esse caso pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{s} = \left(\frac{1}{1 - 2\alpha k}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{T_{f} - T}{T_{f} - T_{liq}}\right)^{\left(\frac{1 - 2\alpha k}{k - 1}\right)}\right]$$
(3.15)

Deve-se salientar, que todos os modelos para difusão de soluto apresentados até o momento assumem a condição de mistura completa na fase líquida e não levam em consideração o super-resfriamento da ponta das dendritas, além de não reconhecerem a existência de grãos em crescimento em um líquido super-resfriado.

#### 3.1.2.2 Modelos de Nucleação

O tratamento da nucleação de grãos equiaxiais em ligas metálicas pode ser realizado através de duas abordagens distintas. A primeira abordagem é a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação contínua, e a segunda, a que se refere ao modelo de nucleação co

O modelo de nucleação instantânea assume que todos os núcleos surgem ao mesmo tempo a uma temperatura crítica, ou seja, a um determinado superresfriamento para nucleação (STEFANESCU et al.,1989). No modelo de nucleação contínua, por outro lado, a nucleação ocorre continuadamente com o aumento do super-resfriamento. No próximo item, alguns modelos de nucleação contínua importantes serão brevemente apresentados.

#### 3.1.2.2.1 Modelos de Nucleação Contínua

Muitos modelos de nucleação contínua foram descritos por diversos autores, sendo que todos esses modelos estão vinculados a alguns parâmetros determinados experimentalmente. As pioneiras observações de Oldfield (1966) mostraram que pode haver uma correlação entre a densidade de número de grãos (n) e o super-resfriamento ( $\Delta$ T). Na realidade, no modelo de Oldfield, a densidade é proporcional ao quadrado do super-resfriamento, como mostrado abaixo

$$n = A_1 \left(\Delta T\right)^2 \tag{3.16}$$

onde A<sub>1</sub> é um parâmetro do modelo e deve ser obtido experimentalmente, e  $\Delta T$  é o super-resfriamento dado pela diferença entre a temperatura liquidus e a temperatura local. Observa-se através da diferenciação da Eq. 3.16, que o modelo de Oldfield (1966) estabelece uma relação linear entre o parâmetro  $\frac{dn}{d\Delta T}$  e o super-resfriamento.

Posteriormente, foi desenvolvido por Maxwell e Hellawell (1975), um modelo de nucleação para ligas peritéticas, representado pela equação a seguir

$$\frac{dn}{dt} = (n_s - n_i)A_2 e^{\left[-\frac{f(\theta)}{\Delta T^2(T_p - \Delta T)}\right]}$$
(3.17)

onde  $n_s$  representa a densidade de número de substratos para a nucleação heterogênea;  $n_i$  representa a densidade de número de grãos nucleados;  $T_p$  é a temperatura peritética;  $A_2$  é um parâmetro experimental e f( $\theta$ ) é função do ângulo de contato, também chamado de fator de forma, escrita como (MAXWELL;HELLAWELL,1975):

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$
(3.18)

Outro modelo de nucleação contínua foi implementado por Thévoz, Desbiolles e Rappaz (1989). Esse modelo apresenta um caráter estatístico e é muito utilizado atualmente. A densidade de distribuição de super-resfriamentos, representada por  $\frac{dn}{d\Delta T}$ , é comumente considerada como uma Gaussiana, como mostra a Figura 3.1(b), e pode ser escrita pela Eq. 3.19. Dessa forma três parâmetros são necessários para a definição da distribuição de super-resfriamentos: o super-resfriamento médio para nucleação,  $\Delta T_N$ ; o desvio padrão da distribuição,  $\Delta T_{\sigma}$ , e a máxima densidade de número de grãos,  $n_0$ .

$$\frac{dn}{d\left(\Delta T\right)} = \left(\frac{n_0}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left[\frac{-\left(\Delta T - \Delta T_N\right)}{\sqrt{2}\Delta T_\sigma}\right]^2\right)$$
(3.19)

A Figura 3.1(c) representa a integral da distribuição de super-resfriamentos, ou seja, representa a integral da Eq. 3.19 desde um super-resfriamento zero até o infinito. Essa integral é dada pela função erro de Gauss.

Deve-se salientar que quando a mínima temperatura é atingida na curva de resfriamento Figura 3.1(a), ou seja, quando ocorre o início da recalescência, deve-se atingir a densidade final de número de grãos, pois muitos autores consideram que a

nucleação tem seu fim nesse instante (RAPPAZ;STEFANESCU,1989;THÉVOZ et al.,1989). Entretanto, Venkataramani, Simpson e Ravindran (1995), afirmam que não há razão para que a nucleação não possa continuar após a recalescência, desde que super-resfriamentos maiores sejam atingidos. Apesar disso, os referidos autores afirmam também que a taxa de nucleação máxima ocorre no intervalo entre a temperatura líquidus e a temperatura da recalescência.



Figura 3.1 - Modelo de nucleação gaussiana. (a) curva de resfriamento, (b) distribuição, (c) densidade de grãos (THEVOZ;DESBIOLLES;RAPPAZ,1989).

Greer et al. (2000) apresentou um modelo de nucleação baseado no tamanho das partículas de inoculantes. Segundo este modelo, a densidade da distribuição de tamanhos de partículas inoculantes é representada através da equação abaixo

$$\frac{dn}{d\phi} = \frac{n_0}{\phi_0} \exp\left(-\frac{\phi}{\phi_0}\right)$$
(3.20)

onde  $\theta$  é o diâmetro da partícula e  $\theta_0$  é um diâmetro característico da distribuição. A Eq. 3.20 pode ser adaptada de modo a fornecer a densidade de distribuição de super-resfriamentos  $\frac{dn}{d\Delta T}$ , mas esta densidade não foi fornecida pelos autores.

Recentemente, Quested, Greer e Cooper (2002) elaboraram um modelo para a determinação da densidade de distribuição de tamanhos de partículas de inoculantes, o qual foi chamado de distribuição log-normal. Essa distribuição pode ser representada por

$$\frac{\partial n}{\partial \phi} = \frac{n_0}{\sigma \phi \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{\left[\ln\left(\phi\right) - \ln\left(\phi_0\right)\right]^2}{2\sigma^2}\right)$$
(3.21)

Todos os modelos apresentados dependem de parâmetros experimentais de ajuste, com exceção dos modelos apresentados por Greer e colaboradores (TRONCHE;GREER,2000;QUESTED;GREER,2004).

#### 3.1.2.3 Modelos de Solidificação Equiaxial Eutética

Durante a solidificação equiaxial eutética, a fração de sólido ( $\varepsilon_s$ ), pode ser determinada através da expressão:

$$\varepsilon_s = n \frac{4}{3} \pi R^3 \tag{3.22}$$

onde n é a densidade do número de grãos eutéticos, ou seja, o número de grãos por unidade de volume e R, é o raio do grão equiaxial eutético, o qual é assumido ser esférico. Desta forma, a equação acima é válida somente se os grãos forem considerados esféricos e, ainda, se todos nuclearem simultaneamente a uma mesma temperatura crítica, ou seja, se tiverem tamanhos iguais (STEFANESCU;UPADHYA;BANDYOPADHYAY,1990).

A evolução da fração sólida com o tempo é determinada através da diferenciação da equação acima, resultando na equação abaixo:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\partial n}{\partial t} + 4\pi R^2 n \frac{\partial R}{\partial t}$$
(3.23)

O primeiro termo do lado direito da Eq. 3.23 está associado com a nucleação de novos grãos. Esse termo pode, na maioria dos casos, ser descartado, pois o raio desses novos núcleos é desprezível (RAPPAZ,1989).

No segundo termo do lado direito da Eq. 3.23, a velocidade da interface sólido líquido  $\frac{\partial R}{\partial t}$  está relacionada apenas com o super-resfriamento  $\Delta T$ . Dessa forma, assumindo que todos os grãos estão sob o mesmo super-resfriamento, ou seja, assumindo temperatura uniforme, a Eq. 3.23 pode ser reescrita na forma:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_s}{\partial t} = 4\pi R^2 nV \tag{3.24}$$

Sendo que V é determinado abaixo

$$V = \frac{dR}{dt} = \mu \left(\Delta T\right)^2 \tag{3.25}$$

onde  $\mu$  é uma constante que pode ser determinada experimentalmente.

A Eq. 3.24, considera que o grão equiaxial assume um formato esférico e cresce isoladamente durante todo o processo de solidificação. No entanto, essa hipótese seria considerada como razoável somente no início do processo de solidificação, ou seja, para baixos valores de fração sólida. Isso se deve ao fato de que durante todo o processo de solidificação, é real e praticamente inevitável a possibilidade de os grãos se tocarem (RAPPAZ,1989).

Para levar em consideração esse efeito, deve-se quantificar apenas a área efetiva, ou seja, a área da interface real entre o grão sólido e o líquido, eliminando a área de contato entre dois grãos. Assim, a Eq. 3.24 deve ser multiplicada pelo fator  $(1 - \varepsilon_s)$ , o qual é conhecido como correção de Avrami (BRADLEY,1993)

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = 4\pi R^2 n V \left( 1 - \varepsilon_s \right)$$
(3.26)

Através da integração da equação acima, obtem-se uma equação que correlaciona a fração de sólido com o tamanho do grão, dada a seguir

$$\varepsilon_s = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi nR^3\right) \tag{3.27}$$

3.1.2.4 Modelos de Solidificação Equiaxial Dendrítica

O caso da solidificação equiaxial dendrítica deve ter uma abordagem diferente, pois o interior do envelope definido ao redor de um grão pode não ser totalmente sólido. Isso faz com que o modelo utilizado para um elemento de volume leve em consideração três pseudo-fases distintas: sólido, líquido interdendrítico e líquido extradendrítico. Esse modelo é chamado de modelo de envelope, como mostra a Figura 3.2. Define-se como envelope dendrítico a superfície imaginária que toca a ponta dos braços da dendrita. Seu movimento é governado pelo modelo de crescimento da ponta da dendrita. As duas pseudo-fases líquidas (líquido inter e extradendrítico) são associadas a diferentes escalas de comprimento e possuem comportamentos diferentes. É razoável admitir a condição de mistura completa somente no líquido interdendrítico, considerando que no líquido extradendrítico deve ocorrer um considerável super-resfriamento (WANG;BECKERMANN,1994).



Figura 3.2 - Esquema de dois envelopes dendríticos (MARTORANO et al., 2003).

A fração de sólido, para esse caso, deve ser determinada pelo produto entre a fração volumétrica de grãos ( $\mathcal{E}_g$ ) e a fração volumétrica interna de sólido ( $\mathcal{E}_i$ ), isto é:

$$\mathcal{E}_s = \mathcal{E}_g \cdot \mathcal{E}_i \tag{3.28}$$

onde  $\varepsilon_{g}$  é a fração volumétrica de grãos, ou seja, representa a soma da fração volumétrica se sólido ( $\varepsilon_{s}$ ) com a fração volumétrica do líquido interdendrítico ( $\varepsilon_{d}$ ), como mostra a Eq. 3.29; e  $\varepsilon_{i}$  é a fração volumétrica interna.

$$\mathcal{E}_g = \mathcal{E}_s + \mathcal{E}_d \tag{3.29}$$

Dustin e Kurz (1986) mencionam que durante o crescimento do grão dendrítico a fração volumétrica de grãos ( $\mathcal{E}_g$ ) varia entre 0 e 1 e a fração interna ( $\mathcal{E}_i$ ) permanece aproximadamente constante. Porém, quando os grãos ocuparem totalmente o volume disponível, ou seja, quando " $\mathcal{E}_g$ " chegar a 1, a fração interna cresce devido ao engrossamento dos braços dendríticos.

Maxwell e Hellawell (1975) consideraram que os envelopes equiaxiais eram totalmente sólidos, ou seja,  $\mathcal{E}_i = 1$ . Dustin e Kurz (1986) consideraram a fração interna como constante ( $\mathcal{E}_i = 0,3$ ).

Rappaz e Thévoz (1987) desenvolveram um modelo mais detalhado, o qual está representado na Figura 3.3. A Figura 3.3(a) mostra um grão equiaxial dendrítico em crescimento. Em um certo tempo, t, o grão ocupa a fração volumétrica  $\varepsilon_g$ , de modo que  $R_g$  caracteriza a posição instantânea da ponta da dendrita e  $R_{tat}$  representa o raio final do grão.

A região 1 na Figura 3.3 representa a fase sólida, onde supostamente não existe difusão de retorno (RAPPAZ,1989). No líquido interdendrítico, representado pela região 2 na Figura 3.3, foi admitida a condição de mistura completa de soluto. A região 3 na mesma figura representa o líquido extradendrítico.

Inicialmente, Rappaz e Thévoz (1987) utilizaram um modelo de diferenças finitas para a solução da equação de difusão de soluto fora do envelope dendrítico, Figura 3.3(b). Posteriormente, o modelo inicial foi substituído pelo modelo que considera uma camada ou espessura de difusão efetiva,  $\delta$ , como mostra a Figura 3.3(c). A espessura de difusão  $\delta$  representa uma camada à frente da interface sólido-líquido extradendrítico que contém a mesma quantidade de soluto que existiria no perfil de concentração mostrado na Figura 3.3(c).



Figura 3.3 - Representação esquemática de um grão equiaxial dendrítico (Rappaz, 1989).

Deve-se ressaltar que o modelo de Rappaz e Thévoz (1987) considera algumas hipóteses, as quais serão listadas a seguir:

 A temperatura dentro do grão é uniforme e toda a interface envelope-líquido possui a mesma concentração de soluto.

I) A região de mistura completa no líquido é estendida para todo o envelope esférico.

III) Não há difusão de retorno no sólido.

IV) Fora do envelope, assume-se que o campo de soluto possui simetria esférica.

V) Admite-se conservação de soluto.

VI) Admite-se conservação de calor.

VII) A taxa de crescimento do raio do envelope esférico é determinada pela velocidade das pontas dos braços dendríticos.

Dessa forma, o referido modelo prevê que a fração de sólido interna é dada por:

$$\mathcal{E}_i = \Omega.f(Pe) \tag{3.30}$$

onde  $\Omega$  é denominado supersaturação e é dado pela equação:

$$\Omega = \frac{C_d - C_l}{C_d (1 - k)} \tag{3.31}$$

onde C<sub>d</sub> representa a concentração do líquido interdendrítico; C<sub>l</sub> representa a concentração do líquido extradendrítico, longe da interface envelope-líquido e k é o coeficiente de partição do soluto. Na Eq. 3.30, f(Pe) representa uma função do número de Peclet, dada por:

$$f(Pe) = 1 + \frac{3}{2Pe} + \frac{1}{Pe^2} + \frac{1}{4Pe^3}$$
(3.32)

onde o número de Peclet é dado por:

$$Pe = \frac{R.V}{2D_1} \tag{3.33}$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão de soluto no líquido.

Wang e Beckermann (1993) idealizaram um modelo multifásico, onde a difusão de soluto foi discutida. Esse modelo leva em consideração as diferentes escalas de comprimento existentes em uma estrutura dendrítica. Além disso, as
equações macroscópicas de conservação foram obtidas para cada fase, através do teorema das médias volumétricas, e relações constitutivas foram desenvolvidas para transferências interfaciais. Uma característica importante do modelo de Wang e Beckermann (1993), é a capacidade de prever a evolução da concentração de líquido extradendrítico ( $C_1$ ), sendo que os modelos anteriores, como o de Rappaz e Thévoz (1997), consideravam que ( $C_1$ ) permanecia igual a concentração inicial ( $C_0$ ) durante todo o processo de solidificação.

O modelo desenvolvido no presente trabalho foi baseado no model de Wang e Beckermann (1993). Dessa forma, muitos aspectos do referido modelo serão apresentados no capítulo 4.

### 3.2 Efeito de Variáveis de Processamento na Solidificação Equiaxial

Os mecanismos para a formação de grãos durante o processo de solidificação ainda são de difícil entendimento. O controle da estrutura final e suas conseqüentes propriedades representam um grande desafio, pois algumas observações experimentais ainda não podem ser explicadas, principalmente no que se refere aos efeitos de algumas variáveis de processamento sobre o tamanho médio final de grão. Nos próximos parágrafos, observações experimentais obtidas por alguns autores serão brevemente apresentadas.

Tarsis, Walker e Rutter (1971) examinaram ligas Ni - Cu em função do superresfriamento necessário para nucleação. Os autores observaram que, para superresfriamentos na faixa entre 85 e 150°C, a estrutura dendrítica obtida era muito grosseira, e para valores de super-resfriamento superiores a 150°C ocorreria um maior refinamento na estrutura. Entretanto, resultados adversos foram observados para valores de super-resfriamento inferiores a 85°C, ou seja, para esses valores o refinamento obtido foi similar ao caso de super-resfriamento superior a 150° C.

Foram examinadas várias ligas Ni - Cu, de modo a variar a porcentagem de soluto de 5 % a 30 %. Resultados similares foram obtidos para todos os teores de solutos testados, ou seja, 5 %, 10 %, 20 % e 30 %, como mostra a Figura 3.4. A estrutura apresenta-se refinada nas faixas de super-resfriamento A e D, grosseira na faixa C, e vários tamanhos finais de grão foram obtidos para a faixa B.



Figura 3.4 - Dependência do tamanho de grão final com o super-resfriamento, para várias concentrações de cobre (TARSIS;WALKER;RUTTER,1971).

Tarsis, Walker e Rutter (1971) observaram ainda, que existe uma relação entre o tamanho de grão final e algumas variáveis referentes ao diagrama de fase, tais como: a declividade da linha liquidus ( $m_l$ ), o coeficiente de partição de soluto (k) e a concentração nominal de soluto ( $C_0$ ). Essa relação foi avaliada em função de um parâmetro constitucional definido como:

$$P = \frac{(-m_l)(1-k)C_0}{k}$$
(3.34)

Mudanças consideráveis na estrutura final foram observadas por Tarsis, Walker e Rutter (1971), em função do parâmetro constitucional (P). Para elementos de liga com P<10, o tamanho de grão diminui significativamente conforme o fator P aumenta. Entretanto, para ligas com valores mais elevados para esse fator (P>10), o tamanho de grão torna-se muito menos dependente de P.

Ohno e Motegi (1983) propuseram uma teoria para formação de cristais baseando-se em evidências experimentais de processos de solidificação. Esses resultados mostraram que os cristais equiaxiais têm origem na parede do molde e, posteriormente crescem em forma de pescoço para então separarem-se antes da formação da casca sólida estável. Os autores observaram que alguns fatores destacam-se por seus nítidos efeitos no que se refere ao refinamento do grão, entre eles, o teor de soluto.

Quando o metal líquido é vazado no molde, percebe-se um resfriamento quase que instantâneo, pois o molde está numa temperatura muito abaixo da temperatura de fusão do metal puro. Dessa forma, cristais nucleiam inicialmente na região adjacente às paredes do molde e tendem a crescer nessa região, até que a face frontal dos cristais consiga tocar em cristais mais próximos formando uma casca sólida, conforme mostra a Figura 3.5.



Figura 3.5 - Processo de crescimento de um cristal de um metal puro na parede do molde (OHNO;MOTEGI,1983).

Entretanto, quando o metal contém algum tipo de soluto, o qual pode ser classificado como impureza, ocorre a segregação na interface sólido-líquido. Dessa forma, percebe-se que essa segregação do soluto tende a impedir que os cristais cresçam na região das paredes, gerando, portanto, um sólido contendo um "pescoço", como mostra a Figura 3.9.



Figura 3.6 - Processo de crescimento de um cristal em forma de pescoço (OHNO;MOTEGI.1975).

O crescimento preferencial do cristal ocorre para a lateral, formando uma espécie de esfera, a qual posteriormente terá um aspecto equiaxial (OHNO;MOTEGI.1975).

O crescimento do cristal, junto às paredes molde, deve-se primeiramente ao chamado coeficiente de segregação  $(\Upsilon)$  dado por:

$$\Upsilon = (1 - k) \tag{3.35}$$

Para um determinado soluto, quanto maior for o valor absoluto de  $\Upsilon$ , maior será a tendência de camadas mais estreitas de cristais se formarem junto às paredes do molde (OHNO;MOTEGI.1975).

Mondolfo e Barlock (1975) estudaram o efeito da taxa de resfriamento diretamente no tamanho final do grão. Os resultados obtidos comprovaram que, quanto maior for essa taxa, maior será o refinamento de grão obtido. A Figura 3.10 mostra esse comportamento para alguns materiais. Observa-se que aumentando a taxa de resfriamento, ocorre um refinamento, ou seja, uma diminuição do tamanho final do grão.



Figura 3.7 - Tamanho de grão final em função da taxa de resfriamento (MONDOLFO; BARLOCK, 1975).

Johnsson (1994) investigou a influencia de elementos como Si e Fe em ligas de alumínio na presença de Ti e B. Os elementos Si e Fe são muito comuns comercialmente, sendo que o Si também é muito comum como elemento de liga. O sistema Al-Si apresenta grande facilidade para o refinamento quando em concentrações da ordem de 0,01%. No entanto, para ligas com alta concentração de Si (superior a 3%), as dificuldades são muito maiores para a obtenção do refinamento desejado.

A técnica mais utilizada para a obtenção do refinamento da estrutura de alumínio é a adição de ligas contendo AI-Ti, AI-B ou AI-Ti-B diretamente no líquido antes da solidificação. Alguns estudos sugerem que adições de AI-B são mais eficientes face às outras ligas citadas (JOHNSSON,1994). Johnsson (1994) realizou testes de refinamento para ligas de AI-Si e AI-Si-Fe, sendo que os resultados puderam mostrar que os elementos cooperaram para a obtenção do refinamento quando a concentração de silício era relativamente baixa e, para concentrações acima de 3% em massa, o resultado era adverso.

A Figura 3.8 mostra esse comportamento para várias concentrações de Ti, sendo que a taxa de resfriamento antes do início da solidificação foi fixada em 1 K/s.





A Figura 3.9 mostra com mais clareza o patamar atingido em torno de 3% em massa de Si.



Figura 3.9 - Tamanho de grão para concentrações de Si inferiores a 3% (JOHNSSON,1994).

Johnsson (1994), quantificou os efeitos dos elementos de liga pela somatória dos fatores restringentes ao crescimento, os quais foram representados pelo coeficiente de restrição, GRF ("Growth Restriction Factor"), dado por:

$$GRF = (k-1)m_l C_o \tag{3.36}$$

Para vários elementos de liga o coeficiente de restrição representa a somatória das contribuições de cada elemento adicionado (JOHNSSON,1995). A Figura 3.10 mostra o tamanho final de grão em função do coeficiente de restrição para várias composições de liga.





Os resultados obtidos e mostrados nas figuras anteriores indicam que existe uma transição no comportamento do crescimento da estrutura quando a concentração chega em torno de 3% em peso.

Lee, Dahle e StJohn (2000), estudaram o efeito de adições de Al, Zr, Sr, Si e Ca no tamanho de grão de ligas de Magnésio. O procedimento experimental foi realizado para esses cinco elementos de liga e o gráfico da Figura 3.11 mostra o efeito comparativo sobre o tamanho de grão.



Figura 3.11 - Tamanho de grão do magnésio puro para diferentes elementos de liga em função do fator de restrição de crescimento (LEE;DAHLE;StJOHN,2000).

A Figura 3.11 mostra também que apesar de os valores médios do tamanho final do grão serem parecidos, existe uma variação razoável entre as amostras de elementos diferentes para um dado valor de GRF. Essa variação torna-se aparente, para valores de GRF superiores a 10, onde Zr, Si, e Ca produzem tamanhos semelhantes, ao passo que o alumínio necessita de adições maiores para atingir o mesmo refinamento.

Spittle e Sadli (1995) investigaram a influência de vários solutos incluindo cromo, cobre, ferro, magnésio, silício, titânio, zinco e zircônio em estruturas com 99,99% de alumínio. O estudo foi realizado com e sem a adição de inoculantes (titânio e boro). Os resultados mostraram que em ambos os casos um patamar foi atingido quando o valor do fator constitucional P foi superior a 20. Entretanto, com a adição de inoculante (Al - 5Ti - 1B), esse patamar é alcançado para um menor tamanho de grão, ou seja, ocorre um melhor refinamento.

# **4 METODOLOGIA**

Neste item o modelo matemático desenvolvido no presente trabalho será descrito. Utilizou-se a técnica da média volumétrica, a qual será apresentada no item 4.2, para a definição das equações macroscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas para cada fase presente no interior de um volume elementar representativo definido no item 4.1. A mesma estratégia utilizada por Wang e Beckermann (1993b) foi adotada, obtendo-se o mesmo conjunto de equações gerais de conservação, que estão apresentadas brevemente no item 4.2. Os modelos de nucleação e crescimento utilizados com as equações de conservação macroscópicas estão apresentados no item 4.3. Neste item, o modelo de nucleação contínua será introduzido pela primeira vez no conjunto de equações definido por Wang e Beckermann (1993b). A introdução deste modelo de nucleação implicou na necessidade de se definir equações específicas para o cálculo da evolução de aspectos geométricos dos chamados envelopes de grãos. Como exemplo, pode-se citar a evolução do raio médio do envelope e da concentração de área interfacial entre o envelope e o líquido externo. Estas equações foram desenvolvidas no item 4.3.4. Finalmente, um resumo das equações principais do modelo e a metodologia de solução são apresentados no item 4.4.

## 4.1 Modelo de Envelope para a Solidificação Equiaxial

No interior de um volume elementar representativo foram definidos envelopes ao redor dos grãos equiaxiais, conforme mostra a Figura 4.1. No presente trabalho o formato destes envelopes foi assumido esférico. Analogamente a Wang e Beckermann (1993b), as equações macroscópicas de conservação utilizadas foram obtidas integrando-se as equações microscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas, no interior das três pseudofases definidas no sistema. Estas pseudofases são: o sólido (s); o líquido interdendrítico (d) e o líquido extradendrítico (I). Assumiu-se que a pseudofase sólida faz contato apenas com o líquido interdendrítico quando este está presente no interior do envelope. Caso contrário, ou seja, na ausência deste líquido, o sólido apresenta uma interface de contato esférica com o líquido extradendrítico.



Figura 4.1 - Desenho esquemático do volume elementar representativo (REV) contendo alguns envelopes dendríticos envolvendo grãos equiaxiais em crescimento (WANG;BECKERMANN,1993a).

# 4.2 Equações Macroscópicas de Conservação

As equações microscópicas de conservação foram integradas no interior de cada uma das três pseudofases existentes no interior de um volume elementar representativo de volume V<sub>0</sub> (Figura 4.1), proporcionando um conjunto de equações macroscópicas de conservação. Essa técnica, definida como técnica da média volumétrica ("volume averaging") depende da definição de dois operadores integrais, a saber, a média volumétrica ("volume average") e a média volumétrica intrínseca ("intrinsic volume average"), que estão respectivamente apresentados pelas integrais de volume abaixo (NI;BECKERMANN,1991):

$$\left\langle \psi_{k}\right\rangle = \frac{1}{V_{0}} \int_{V_{0}} X_{k} \psi_{k} dV$$
(4.1a)

$$\left\langle \Psi_{k}\right\rangle^{k} = \frac{1}{V_{k}} \int_{V_{0}} X_{k} \Psi_{k} dV$$
 (4.1b)

onde  $\langle \psi_k \rangle$  representa a média volumétrica de uma variável de campo qualquer  $\psi$  na fase k;  $\langle \psi_k \rangle^k$  é a média volumétrica intrínseca da grandeza na fase k, de modo que

 $\langle \psi_k \rangle = \varepsilon_k \langle \psi_k \rangle^k$ ;  $X_k$  é a função de fase, que assume valor 1 no interior da fase k e zero externamente;  $V_k$  é o volume da fase k e  $V_0$  é o volume do volume elementar representativo, REV.

As equações abaixo apresentam dois teoremas matemáticos necessários para a aplicação da técnica:

$$\left\langle \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \left\langle \psi_k \right\rangle}{\partial t} - \frac{1}{V_0} \int_{A_k} \psi_k \vec{w}.\vec{n} dA$$
(4.2a)

$$\langle \nabla \psi_k \rangle = \nabla \langle \psi_k \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_k} \psi_k \vec{n} dA$$
 (4.2b)

onde  $\overline{w}$  é a velocidade da interface entre a fase *k* e uma fase vizinha;  $\overline{n}$  é o vetor normal à esta interface (direcionado para fora da fase *k*); e  $A_k$  representa a área total desta interface. Estes teoremas matemáticos transformam as integrais de volume das derivadas no tempo e no espaço em derivadas da integral de volume da variável de campo. Maiores detalhes sobre a aplicação desta técnica à solidificação podem ser encontrados no trabalho de Ni e Beckermann (1991), ou no trabalho de Ganesan e Poirier (1990).

A aplicação da técnica acima às equações microscópicas de conservação de massa, espécies químicas e energia resultou nas equações de conservação macroscópicas utilizadas no presente trabalho. Entretanto, as seguintes hipóteses foram ainda utilizadas para obtenção do conjunto final de equações:

- a) O sistema estudado foi assumido solidificar com a formação apenas de grãos equiaxiais (grãos colunares não foram considerados);
- b) O sistema apresenta temperatura uniforme para o domínio de solução utilizado, porém a sua temperatura varia com o tempo;
- c) A média volumétrica de qualquer variável de campo é uniforme no interior do sistema;
- d) A composição média do sistema é constante, ou seja, não há troca de massa e soluto com o meio externo;
- e) A composição do líquido interdendrítico é uniforme;

- f) Não há convecção no líquido;
- g) A fase sólida não se movimenta;
- h) A difusão de soluto no sólido é desprezível;
- i) Existe equilíbrio local na interface sólido-líquido;
- j) O calor específico e a densidade são constantes e têm o mesmo valor para as três pseudofases;
- k) Novos núcleos formam-se apenas no líquido extradendrítico e podem surgir continuamente durante toda a solidificação.
- No máximo um núcleo de sólido pode-se formar sobre uma partícula de inoculante.

Algumas das hipóteses descritas acima são consideradas em grande parte dos trabalhos relacionados à solidificação equiaxial existentes na literatura (RAPPAZ,1989;WANG;BECKERMANN,1993b). Assim, a adoção dessas hipóteses permite a comparação entre os resultados do presente trabalho e resultados publicados na literatura. É importante ressaltar que restrições como a de propriedades termofísicas constantes poderiam ser facilmente eliminadas caso necessário. Os próximos itens apresentam brevemente a obtenção das equações macroscópicas de conservação utilizadas no presente trabalho.

# 4.2.1 Equação da Conservação de Massa

A equação microscópica de conservação de massa é escrita para uma fase k que não sofre movimentação como (WANG;BECKERMANN,1993b)

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = 0 \tag{4.3}$$

onde  $\rho_k$  é a densidade da fase k. Integrando a Eq. (4.3) no interior da fase k e utilizando os teoremas apresentados anteriormente obtem-se a versão macroscópica para a equação de conservação de massa, escrita como (WANG;BECKERMANN,1993b):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \rho_k \varepsilon_k \right) = \Gamma_k \tag{4.4}$$

onde  $\varepsilon_k$  é a fração volumétrica da fase k;  $\Gamma_k$  é a taxa de transferência de massa para a fase k com o tempo, por unidade de volume, devido à mudança de fase; e  $\rho_k = \langle \rho_k \rangle^k$ .

Considerando as hipóteses simplificadoras descritas e algumas manipulações realizadas por Wang e Beckermann (1933b), a aplicação da Eq. (4.4) à pseudofase líquido extradendrítico (k = I) resulta em

$$\frac{d\varepsilon_l}{dt} = -S_e V \tag{4.5}$$

onde  $\varepsilon_l$  é a fração volumétrica do líquido extradendrítico; V é a velocidade de crescimento do envelope envolvendo o grão equiaxial e  $S_e$  é a concentração de área de interface entre o envelope e o líquido extradendrítico. As grandezas V e  $S_e$  serão examinadas no item 4.3.

Através de um processo análogo, foi desenvolvida a equação macroscópica de conservação de massa para a fase sólida, resultando na seguinte equação (WANG;BECKERMANN,1933b):

$$\rho_s \frac{d\varepsilon_s}{dt} = \Gamma_s \tag{4.6}$$

onde  $\Gamma_s$  representa a taxa de transferência de massa do líquido interdendrítico para o sólido resultante da transformação líquido-sólido e  $\varepsilon_s$  é a fração volumétrica da fase sólida.

O desenvolvimento de uma equação macroscópica de conservação para a pseudofase líquido interdendrítico (fase d) não é necessário, pois o princípio de conservação de massa nesta fase está implícito na relação constitutiva

$$\mathcal{E}_s + \mathcal{E}_l + \mathcal{E}_d = 1 \tag{4.7}$$

sendo que a fração volumétrica de envelopes ou grãos é dada por  $\varepsilon_g = \varepsilon_s + \varepsilon_d$ .

4.2.2 Equação de Conservação das Espécies Químicas

A equação microscópica de conservação das espécies químicas pode ser escrita para uma dada fase *k* que não tem movimentação como (WANG;BECKERMANN,1993b):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \rho_k C_k \right) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j_k}$$
(4.8)

onde  $C_k$  é a fração mássica de soluto na fase k e  $j_k$  é o fluxo difusivo das espécies químicas na fase k.

Aplicando a técnica da média volumétrica à Eq. (4.8), obtem-se (WANG;BECKERMANN,1993b):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \rho_k \varepsilon_k \left\langle C_k \right\rangle^k \right) = J_k \tag{4.9}$$

onde  $J_k$  é a taxa de transferência de soluto para a fase k com o tempo e por unidade de volume. Esta taxa consiste de duas partes: (a) uma devido à alteração de massa da fase k com a transformação sólido-líquido, modificando também a quantidade de soluto nesta fase, e outra (b) devido ao fluxo de soluto movido por gradientes microscópicos de concentração junto à interface da fase k com as fases vizinhas.

Escrevendo-se a Eq. (4.9) para a fase líquido interdendrítico (d) e utilizando a relação constitutiva, Eq. (4.7), obtem-se a equação final de conservação das espécies químicas para a fase líquido interdendrítico. Esta equação está mostrada

(4 7)

abaixo, porém o símbolo da média volumétrica intrínseca ao redor da concentração de soluto foi omitido para facilitar a leitura da equação:

$$(1-k)C_{d}\frac{d\varepsilon_{s}}{dt} = \varepsilon_{d}\frac{dC_{d}}{dt} + J_{l}$$
(4.10)

onde *k* é o coeficiente de partição de soluto;  $C_d$ , onde  $C_d = \langle C_d \rangle^d$ , é a concentração de soluto na fase líquido interdendrítico (fase d) e  $J_l$  é a taxa de transferência das espécies químicas do envelope para o líquido extradendrítico. Essa taxa será modelada no item 4.3.3.

Escrevendo agora a Eq. (4.9) para a fase líquido extradendrítico (I), tem-se a seguinte equação final macroscópica para a conservação das espécies químicas nesta fase

$$\frac{d}{dt}\left(\varepsilon_{l}C_{l}\right) = C_{d}\frac{d\varepsilon_{l}}{dt} + J_{l}$$
(4.11)

onde  $C_l$  é a média volumétrica intrínseca da fração mássica de soluto na fase líquido extradendrítico, lembrando que  $C_l = \langle C_l \rangle^l$ .

Entre as hipóteses apresentadas no início do item 4.2, considerou-se que o líquido interdendrítico apresenta concentração de soluto homogênea,  $C_d$ , e que este líquido está em equilíbrio termodinâmico com o sólido (hipóteses (e) e (i) da lista apresentada anteriormente). Conseqüentemente, considerando que a linha liquidus do diagrama de fase seja uma linha reta, pode-se calcular a concentração do líquido interdendrítico através da equação

$$C_d = \frac{T - T_f}{m_l} \tag{4.12}$$

onde *T* é a temperatura;  $T_f$  é a temperatura de fusão do metal puro e  $m_l$  e a inclinação da linha liquidus do diagrama de fases.

### 4.2.3 Equação da Conservação da Energia

A equação microscópica da energia aplicada a uma fase *k* que não tem movimento pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k h_k) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q}_k$$
(4.13)

onde  $h_k$  representa a entalpia da fase  $k \in \vec{q}_k$  é o fluxo de calor na fase k. Aplicando a técnica da média volumétrica, obtem-se a seguinte equação macroscópica de conservação da energia:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \varepsilon_k \rho_k \left\langle h_k \right\rangle^k \right) = -\overline{\nabla} \cdot \left\langle \overline{q_k} \right\rangle + \dot{Q_k}$$
(4.14)

onde  $\langle h_k \rangle^k$  é a média volumétrica intrínseca da entalpia na fase k; e  $\dot{Q}_k$  representa o termo fonte associado à transformação de fases.

Aplicando a Eq. (4.14) a cada uma das três pseudofases e assumindo que essas pseudofases têm uma mesma temperatura no interior do volume elementar representativo, obtem-se três equações macroscópicas. Estas equações são somadas, resultando em uma única equação macroscópica de conservação de energia para a mistura de fases (NI;BECKERMANN,1991). Essa equação pode ser escrita como (RAPPAZ;STEFANESCU,1989):

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\overline{\nabla} \cdot \left\langle \overline{q} \right\rangle + \rho L_f \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t}$$
(4.15)

onde  $c_p$  é o calor específico médio para as três fases;  $\rho$  é a densidade média para as três fases;  $\langle \bar{q} \rangle$  representa o fluxo macroscópico de calor no sistema e  $L_f$  é o calor latente de fusão, dado por  $L_f = \langle h_l \rangle^l - \langle h_s \rangle^s$ . Considerou-se, ainda, que a entalpia das duas fases líquidas são iguais e que  $\partial \left( \rho \langle h_k \rangle^k \right) = \rho c_p \partial \langle T_k \rangle^k$ .

Considerando que o calor específico, a temperatura, a densidade e a fração volumétrica de sólido são uniformes no interior do sistema e que o fluxo de calor extraído desse sistema é constante, a Eq. (4.15) pode ser integrada no interior do volume do sistema, resultando na equação macroscópica final da conservação de energia:

$$\frac{dT}{dt} = R + \frac{L_f}{c_p} \cdot \frac{d\varepsilon_s}{dt}$$
(4.16)

onde *R* é a taxa de resfriamento no sistema antes do início do processo de solidificação.

#### 4.3 Modelos Microscópicos

Nesse item, os modelos microscópicos de nucleação e crescimento utilizados no presente trabalho serão descritos. Os modelos para a evolução de algumas grandezas presentes nas equações macroscópicas de conservação descritas no item anterior também serão apresentados.

## 4.3.1 Modelo de Nucleação

No modelo de nucleação empregado, considera-se que os núcleos podem surgir no líquido extradendrítico em diferentes temperaturas durante todo o seu resfriamento. Este modelo é diferente daquele utilizado por Wang e Beckermann (1993b), denominado de nucleação instantânea, onde se assumiu que todos os núcleos possíveis surgiam a uma mesma temperatura (nucleação instantânea).

Nos modelos de nucleação, a taxa de nucleação é função do superresfriamento do líquido, definido como

$$\Delta T = \left(T_{liq} - T\right) \tag{4.17}$$

onde  $T_{liq}$  é a temperatura liquidus e T é a temperatura instantânea local. Nos modelos de solidificação equiaxial propostos na literatura, utilizou-se a temperatura liquidus calculada para a composição média do sistema, ou seja, para a concentração de soluto no líquido inicial (WANG;BECKERMANN,1993b).

No presente trabalho, entretanto, no cálculo do super-resfriamento (Eq. 4.17) utilizou-se a temperatura liquidus do líquido extradendrítico, ou seja, calculada com base na concentração  $C_l$ , com o auxílio da seguinte equação

$$T_{liq} = T_f + m_l C_l \tag{4.18}$$

onde  $T_f$  é a temperatura de fusão do metal puro e  $m_l$  é a declividade da linha liquidus. Como mencionado anteriormente, assumiu-se que a nucleação pode ocorrer apenas no líquido extradendrítico, visto que o líquido interdendrítico nunca está super-resfriado.

A quantidade de núcleos que deve aparecer para um determinado  $\Delta T$  pode ser definida utilizando-se uma função distribuição de  $\Delta T$ . Dois diferentes modelos de nucleação foram utilizados: um baseado em uma densidade de distribuição de super-resfriamentos Gaussiana (RAPPAZ,1989) e outro, em uma densidade de distribuição exponencial (GREER,2000). Estes modelos estão apresentados a seguir.

#### 4.3.1.1 Densidade de Distribuição Gaussiana

Considerou-se, em determinados casos, que a função densidade de distribuição de super-resfriamentos poderia ser representada por uma Gaussiana análoga àquela adotada por Thévoz, Desbiolles e Rappaz (1989), como indicado abaixo:

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \frac{\varepsilon_l n_0}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left[\frac{-\left(\Delta T - \Delta T_n\right)}{\sqrt{2}\Delta T_\sigma}\right]^2$$
(4.19)

onde *n* é a densidade de número de núcleos ou grãos no sistema;  $n_0$  é a máxima densidade possível de número de núcleos ou grãos;  $\Delta T_n$  é o super-resfriamento médio para nucleação e  $\Delta T_{\sigma}$  é o desvio padrão da distribuição.

A equação proposta por Thévoz et al. (1989) difere da Eq. (4.19), porque a fração de líquido extradendrítico,  $\varepsilon_{I}$ , não está presente ao lado direito da equação. Apesar desta diferença não alterar significativamente os resultados, pois  $\varepsilon_{I} \approx 1$  durante praticamente todo o período de nucleação, a Eq. (4.19) representa com maior precisão o sistema físico porque o surgimento de novos núcleos ocorre apenas no líquido extradendrítico. Quando a fração deste liquido é reduzida com o crescimento dos envelopes que envolvem os grãos equiaxiais durante a solidificação, a taxa de surgimento de novos núcleos também deve ser reduzida.

A função de distribuição acumulada (ou função repartição) é obtida a partir da densidade de distribuição através da integração da Eq. (4.19) entre um superresfriamento nulo até um super-resfriamento qualquer  $\Delta T$ , resultando em

$$n = n\left(\Delta T\right) = \int_{0}^{\Delta T} \frac{d\left(n\right)}{d\left(\Delta T\right)} d\left(\Delta T\right)$$
(4.20)

onde *n* ( $\Delta T$ ) representa a densidade de número de núcleos presentes em um superresfriamento  $\Delta T$  do líquido extradendrítico.

## 4.3.1.2 Densidade de Distribuição Exponencial

A densidade de distribuição de super-resfriamentos apresentada por Greer et al. (GREER et al.,2000;QUESTED;GREER,2004) foi adaptada para ser utilizada no presente trabalho. Estes autores representaram a densidade da distribuição de tamanhos de partículas de inoculantes através da equação abaixo

$$\frac{dn}{d\phi} = \frac{n_0}{\phi_0} \exp\left(-\frac{\phi}{\phi_0}\right) \tag{4.21}$$

onde  $\phi$  é o diâmetro da partícula e  $\phi_0$  é um parâmetro conhecido como diâmetro característico da distribuição.

Greer et al. (2000) assumiram ainda que um núcleo formado sobre uma partícula de inoculante de diâmetro  $\phi$  poderia crescer livremente apenas quando o super-resfriamento dado abaixo fosse atingido

$$\Delta T = \frac{4\gamma}{\Delta S_V \phi} \tag{4.22}$$

onde  $\gamma$  representa a energia interfacial entre as fases sólido e líquido e  $\Delta S_v$  é a entropia de fusão por unidade de volume. Combinando as Eqs. (4.21) e (4.22), definiu-se a seguinte densidade de distribuição de super-resfriamentos

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \frac{n_0 4\gamma}{\Delta S_V \phi_0 \Delta T^2} \exp\left(\frac{-4\gamma}{\Delta S_V \phi_0 \Delta T}\right)$$
(4.23)

Entretanto, deve-se considerar a mesma correção mencionada anteriormente, ou seja, a correção referente à fração volumétrica de líquido extradendrítico  $\varepsilon_i$ . Dessa forma, a equação final para a densidade de distribuição exponencial fica:

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \frac{\varepsilon_l n_0 4\gamma}{\Delta S_V \phi_0 \Delta T^2} \exp\left(\frac{-4\gamma}{\Delta S_V \phi_0 \Delta T}\right)$$
(4.24)

# 4.3.2 Crescimento dos Envelopes dos Grãos Equiaxiais

O envelope englobando os grãos equiaxiais foi assumido ter um formato esférico. No interior deste envelope esférico, haverá líquido interdendrítico se o

crescimento for dendrítico (envelope dendrítico). Quando este líquido não estiver presente, tem-se o chamado crescimento globulítico, onde os grãos são considerados como esferas sólidas.

O envelope dendrítico cresce conforme a ponta dos braços primários de dendrita avança para o interior do líquido extradendrítico. Logo, como assumido em outros modelos de solidificação equiaxial (WANG;BECKERMANN,1993a,1993b), a velocidade de crescimento do envelope foi considerada igual à velocidade da ponta dos braços dendríticos, dada por (LIPTON;GLICKSMAN;KURZ,1984)

$$V = \frac{D_l m_l (k-1) C_d}{\pi^2 \Gamma} (I v^{-1} (\Omega))^2$$
(4.25)

onde  $D_l$  é o coeficiente de difusão de soluto no líquido;  $\Omega$  é a supersaturação;  $Iv^{-1}(\Omega)$  é o inverso da função lvantsov; e  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson.

A supersaturação  $\Omega$ , que representa a força motriz para o crescimento do envelope dendrítico, é definida por

$$\Omega = \frac{C_d - C_l}{C_d \left(1 - k\right)} \tag{4.26}$$

A função de Ivantsov Iv(z)é definida como (KURZ;FISHER,1989)

$$Iv(z) = Z.\exp(z)E_i(z)$$
(4.27)

onde  $E_i(Z)$  é a função exponencial integral, definida abaixo (KURZ;FISHER,1989)

$$E_i(z) = \int_z^\infty \frac{\exp(-z)}{z} dz$$
(4.28)

O inverso da função Ivantsov ( $Iv^{-1}$ ) foi aproximada pela seguinte expressão (WANG;BECKERMANN,1994)

$$Iv^{-1}(\Omega) = 0,4567 \left(\frac{\Omega}{1-\Omega}\right)^{1.195}$$
 (4.29)

O envelope é uma esfera sólida quando não contém líquido interdendrítico. Neste caso, a equação (4.25) não pode ser utilizada para calcular a sua velocidade de crescimento. Esta velocidade será obtida diretamente do aumento da fração de sólido através de

$$V = \frac{1}{S_e} \cdot \frac{d\varepsilon_s}{dt}$$
(4.30)

Nos trabalhos de Martorano, Beckermann e Gandin (2003) e Wang e Beckermann (1994), a velocidade de crescimento do envelope foi sempre calculada através da Eq. (4.25), mesmo quando este era totalmente sólido.

4.3.3 Transferência de Soluto na Interface do Envelope dos Grãos Equiaxiais

Nas equações macroscópicas finais de conservação das espécies químicas para as fases líquidas, Eqs. (4.10) e (4.11), o último termo,  $J_i$ , representa a taxa de transferência de soluto do envelope para o líquido extradendrítico através da interface envelope-líquido. Este termo foi modelado como (MARTORANO;BECKERMANN;GANDIN,2003):

$$J_{l} = \frac{S_{e}D_{l}\left(C_{d} - C_{l}\right)}{\delta_{e}}$$
(4.31)

onde  $\delta_e$  é a espessura efetiva de difusão e S<sub>e</sub> é a concentração de interface de envelope. A espessura de difusão,  $\delta_e$ , representa uma zona enriquecida de soluto situada no líquido extradendrítico, junto à interface com o envelope.

Esta espessura foi calculada através do modelo proposto por Martorano et al. (2003) que considera uma célula unitária esférica de raio  $R_f$ , no interior da qual está localizado o envelope de raio  $R_e$  que envolve o grão equiaxial, como mostra a

Figura 4.2. Como no presente modelo será considerado que a nucleação dos grãos pode ocorrer durante todo o período de resfriamento, existirão envelopes com diferentes raios em um dado instante de tempo. Desta forma,  $R_e$  representará um raio médio, igual ao de uma esfera equivalente que possui o mesmo volume médio dos envelopes.



Figura 4.2 - Esquema ilustrativo da célula unitária e do envelope dos grãos equiaxiais utilizada para modelar a espessura efetiva de difusão (MARTORANO;BECKERMANN;GANDIN,2003).

Assim, os raios  $R_f e R_e$  foram calculados, respectivamente, por

$$R_f = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.32}$$

$$R_e = \left(\frac{3(1-\varepsilon_l)}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(4.33)

e a espessura efetiva de difusão calculada como

$$\frac{\delta_{e}}{R_{e}} = \frac{R_{e}}{\left(R_{f}^{3} - R_{e}^{2}\right)} \left[ \left( \frac{R_{f}R_{e}}{Pe} + \frac{R_{e}^{2}}{Pe^{2}} - R_{f}^{2} \right) \right] \exp\left(-Pe\left(\frac{R_{f}}{R_{e}} - 1\right) \right) - \left(\frac{R_{e}^{2}}{P_{e}} + \frac{R_{e}^{2}}{P_{e}^{2}} - \frac{R_{f}^{3}}{R_{e}} \right) + Pe\frac{R_{f}^{3}}{R_{e}} \left[ e^{-Pe\left(\frac{R_{f}}{R_{e}} - 1\right)} \frac{Iv\left(Pe\frac{R_{f}}{R_{e}}\right)}{Pe\frac{R_{f}}{R_{e}}} - \frac{Iv\left(Pe\right)}{Pe} \right]$$

$$(4.34)$$

onde  $Pe = V R_e/D_l$  é o número de Peclét, sendo que *V* é a velocidade de crescimento do envelope, seja ele dendrítico ou não. Nos trabalhos de Martorano et al. (2003) e Wang e Beckermann (1994), sempre se utilizou a equação do crescimento dendrítico (Eq. (4.25)) para o cálculo da velocidade de crescimento do envelope, mesmo quando este era totalmente sólido. No presente trabalho, no entanto, utilizou-se a velocidade correta do envelope, ou seja, no caso dendrítico, dada pela Eq. (4.25), e no caso totalmente sólido, pela Eq. (4.30).

# 4.3.4 Evolução da Concentração de Área Interfacial de Envelope

A concentração de área de interface entre o envelope que envolve os grãos equiaxiais e o líquido extradendrítico,  $S_e$ , é um parâmetro de grande importância para o presente modelo. Esta concentração controla o aumento da fração volumétrica de envelope,  $\varepsilon_g$ , e a troca de soluto com o líquido extradendrítico. Quando a densidade de número de grãos ou envelopes, *n*, permanece constante, como é o caso no modelo de nucleação instantânea, existe uma relação simples entre  $S_e$ , a fração volumétrica de envelopes e a densidade do número de envelopes. No entanto, quando novos núcleos aparecem constantemente durante o resfriamento, existem envelopes de diversos tamanhos e a sua densidade de número aumenta com o tempo. Conseqüentemente, foi necessário desenvolver um modelo para prever a evolução de  $S_e$  com o tempo.

Inicialmente, será construído um modelo para o crescimento dos envelopes na forma denominada de estendida (CHARBON;RAPPAZ,1993), na qual a

sobreposição ("impingment") entre os envelopes não é considerada, ou seja, estes são assumidos crescerem livremente. Posteriormente, o efeito de sobreposição será considerado através de uma correção, denominada de correção de Avrami (CHARBON;RAPPAZ,1993;BRADLEY,1993).

A equação que determina a concentração de área estendida,  $S_{e_{e_{st}}}$ , pode ser escrita como:

onde n = n ( $\tau$ ) representa a densidade de número de núcleos no instante  $\tau$ ;  $R_{e\_est} = R_{e\_est}$  ( $\tau$ ,t) é o raio estendido, no instante t, de todos os envelopes que nuclearam no instante  $\tau$ . Note que  $\frac{dn}{d\tau}$  é a taxa de nucleação no instante  $\tau$ . A Eq. (4.35) representa a taxa de variação com o tempo da somatória das áreas interfaciais de todos os envelopes presentes no instante t, ou seja, que nuclearam em  $\tau \leq t$ .

Aplicando a regra de Leibnitz à Eq. (4.35), obtem-se

$$\frac{dS_{e\_est}}{dt} = 4\pi \left[ R_{e\_est}^2 \frac{dn}{d\tau} \right]_{\tau=t} + 4\pi \int_0^t \left( \frac{\partial R_{e\_est}^2}{\partial t} \frac{dn}{d\tau} \right) d\tau$$
(4.36)

O primeiro termo ao lado direito desta equação envolve uma multiplicação entre o quadrado do raio estendido e a taxa de nucleação, ambos calculados para os grãos que acabaram de nuclear, ou seja, para  $\tau = t$ . Este termo foi considerado desprezível. Assumindo que todos os envelopes possuem a mesma velocidade de crescimento,  $V = \partial R_{e_est} / \partial t$ , no instante t, obtem-se a equação final para o cálculo da evolução da concentração de área com o tempo

$$\frac{dS_{e\_est}}{dt} = 8\pi \quad V \int_0^t \left( R_{e\_est} \quad \frac{dn}{d\tau} \right) d\tau \tag{4.37}$$

Foi considerada, no presente trabalho, a hipótese de que todos os envelopes apresentam a mesma velocidade de crescimento em um mesmo instante t. Quando os envelopes são dendríticos, esta hipótese é razoável, porque a velocidade é dada pela Eq. (4.25), que depende de parâmetros que são iguais para todos os envelopes presentes em um dado instante de tempo. Quando os envelopes são completamente sólidos, no entanto, a velocidade é calculada com base na taxa de variação da fração de sólido com o tempo (Eq. 4.30). Esta taxa depende do raio de cada envelope presente no instante t, resultando em uma velocidade de crescimento diferente para cada envelope. Neste caso, a velocidade *V* deve ser entendida apenas como uma velocidade média para todos os envelopes.

A utilização da Eq. (4.37) depende do cálculo da integral no termo à direita. Derivando esta integral em relação ao tempo e aplicando novamente a regra de Leibnitz, obtem-se

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_0^t R_{e\_est} \frac{dn}{d\tau} d\tau \right] = \left[ R_{e\_est} \frac{dn}{d\tau} \right]_{\tau=t} + \int_0^t \left( \frac{\partial R_{e\_est}}{\partial t} \frac{dn}{d\tau} \right) d\tau \qquad (4.38)$$

Considerando as mesmas hipóteses utilizadas para a dedução da Eq. (4.37), chegase à seguinte equação, utilizada para calcular a taxa de variação com o tempo da integral ao lado direito da Eq. (4.37),

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_0^t R_{e\_est} \, \frac{dn}{d\tau} \, d\tau \right] = V \, n \tag{4.39}$$

A notação das Eqs. (4.37) e (4.39) pode ser simplificada definindo-se um raio estendido médio como

$$\overline{R}_{e\_est} = \frac{\int_0^t R_{e\_est} \frac{dn}{d\tau} d\tau}{\int_0^t \frac{dn}{d\tau} d\tau} = \frac{\int_0^t R_{e\_est} \frac{dn}{d\tau} d\tau}{n}$$
(4.40)

portanto

$$\frac{d}{dt} \left[ \int_0^t R_{e\_est} \frac{dn}{d\tau} d\tau \right] = \frac{d}{dt} \left( \overline{R}_{e\_est} n \right)$$
(4.41)

A concentração de área estendida,  $S_{e\_est}$ , não representa a verdadeira concentração de área interfacial dos envelopes, pois no seu cálculo não foi considerada a sobreposição dos envelopes ("impingment") durante o crescimento. Entretanto, a sobreposição afeta consideravelmente a concentração de área verdadeira,  $S_{e}$ , a partir de um estágio intermediário da solidificação até o seu final, quando  $S_e$  deve ser nulo. No presente trabalho será assumido que os envelopes estão posicionados aleatoriamente no volume do sistema; portanto a correção de Avrami pode ser utilizada resultando em (BRADLEY,1993; CHARBON;RAPPAZ,1992):

$$S_e = \varepsilon_l \, S_{e\_est} \tag{4.42}$$

No início da solidificação  $\varepsilon_l \rightarrow 1$ , portanto a correção é desprezível, mas no seu estágio final,  $\varepsilon_l \rightarrow 0$  e, portanto  $S_e \rightarrow 0$ , como esperado. Martorano et al. (2003) e Wang e Beckermann (1994) não utilizaram esta correção em seus modelos.

#### 4.4 Equações Finais do Modelo e Método de Solução

As principais equações diferenciais e algébricas utilizadas no presente trabalho estão apresentadas na Tabela 4.1. As grandezas físicas e parâmetros calculados a partir de cada equação também estão indicados nesta tabela. As equações utilizadas para os cálculos de  $\varepsilon_i$  e *V* são diferentes para o caso do envelope dendrítico ou totalmente sólido, como indicado na tabela. Durante a resolução das equações, inicialmente sempre foi assumido que o envelope poderia ser dendrítico ( $\varepsilon_d > 0$ ), utilizando-se a Eq. (4.25) para o cálculo de *V*. Após o cálculo, caso a Eq. (4.7) fornecesse  $\varepsilon_d \leq 0$ , o envelope era considerado completamente sólido e *V* era então calculada pela Eq. (4.30). Nota-se que, para o caso do envelope dendrítico, existe um sistema de 12 equações a 12 incógnitas e, para o caso do envelope sólido, 11 equações a 11 incógnitas. Este sistema de equações foi solucionado pelo método dos volumes finitos, na sua formulação implícita (PATANKAR,1980). Após a discretização das equações diferenciais, o sistema de equações algébricas resultante foi solucionado através do método de Gauss-Seidel (FORTUNA,2000).

Tabela 4.1 – Resumo das equações diferenciais e algébricas e do modelo proposto.

Parâmetros Calculados	Equações	Equações
	(Envelope Dendrítico, <i>ε</i> <sub>d</sub> > 0)	(Envelope Sólido, <i>ε<sub>d</sub></i> = 0)
Temperatura ( <i>T</i> ), Eq. (4.16)	$\frac{dT}{dt} = \frac{\mathbf{e}}{R} + \frac{L}{c_p} \frac{d\varepsilon_s}{dt}$	
Fração volumétrica de sólido ( $\varepsilon_s$ ), Eq. (4.10)	$(1-k)C_d \frac{d\varepsilon_s}{dt} = \varepsilon_d \frac{dC_d}{dt} + \frac{S_e D_l}{\delta_e} (C_d - C_l)$	
Fração volumétrica de líquido extradendrítico ( $\epsilon_i$ ), Eqs. (4.5) e (4.7)	$\frac{d\varepsilon_g}{dt} = -\frac{d\varepsilon_g}{dt} = S_e V$	$\varepsilon_s + \varepsilon_l = 1$
Fração volumétrica de líquido interdendrítico ( $\mathcal{E}_d$ ), Eq. (4.7)	$\varepsilon_s + \varepsilon_d + \varepsilon_l = 1$	
Concentração de soluto no líquido extradendrítico ( <i>C</i> <sub>l</sub> ), Eq. (4.11)	$\frac{d}{dt}\left(\varepsilon_{l}C_{l}\right) = C_{d}\frac{d\varepsilon_{l}}{dt} + \frac{S_{e}.D_{l}}{\delta_{e}}\left(C_{d} - C_{l}\right)$	
Concentração de soluto no líquido interdendrítico ( $C_d$ ), Eq. (4.12)	$C_d = \frac{T - T_f}{m_l}$	
Densidade de número de núcleos ( <i>n</i> ), Eqs. (4.19) e (4.24)	$\frac{dn}{d\Delta T} = \frac{\varepsilon_l n_0}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left[\frac{-\left(\Delta T - \Delta T_n\right)}{\sqrt{2}\Delta T_\sigma}\right]^2 \text{ ou}$	
	$\frac{dn}{d\Delta T} = \frac{\varepsilon_l n_0 4\gamma}{\Delta S_V \phi_0 \Delta T^2}$	$-\exp\left(\frac{-4\gamma}{\Delta S_V \phi_0 \Delta T}\right)$

Parâmetro $n R_{e\_est}$ , Eq. (4.39)	$\frac{d(nR_{e\_est})}{dt} = V n$	
Concentração de área interfacial estendida de envelope ( $S_{e\_est}$ ), Eq. (4.37)	$\frac{dS_{e\_est}}{dt} = 8\pi V n \overline{R}_{e\_est}$	
Concentração de área interfacial de envelope ( $S_e$ ), Eq. (4.42)	$S_e = \varepsilon_l S_{e\_est}$	
Velocidade de crescimento do envelope dendrítico (V), Eqs. (4.25) e (4.5)	$V = \frac{D_l m_l (k-1) C_d}{\pi^2 \Gamma} \left( I v^{-1} (\Omega) \right)^2 \qquad \frac{d\varepsilon_g}{dt} = -\frac{d\varepsilon_g}{dt} = S_e V$	
Raio médio instantâneo dos envelopes ( <i>R<sub>e</sub></i> ), Eq. (4.33)	$R_e = \left[\frac{3(1-\varepsilon_l)}{4\pi n}\right]^{1/3}$	

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Nesse item, serão apresentados os resultados obtidos no presente trabalho. O principal objetivo do modelo matemático desenvolvido é analisar os efeitos provocados por alterações em algumas variáveis de processamento, como o teor de soluto e a taxa de resfriamento, sobre as curvas de resfriamento e sobre a estrutura de grãos final resultantes da solidificação equiaxial. Os efeitos das variações do tipo e da quantidade de inoculante serão também analisados. Além disso, serão também avaliados os efeitos da variação simultânea de algumas destas variáveis. Esta análise está apresentada no item 5.1.

Posteriormente, no item 5.2, serão exibidas comparações com resultados de outros modelos propostos na literatura. Estas comparações foram realizadas com a intenção de promover a validação do modelo implementado no presente trabalho.

### 5.1 Análise Paramétrica do Modelo Proposto

Algumas variáveis de processamento fundamentais para a solidificação equiaxial foram selecionadas para uma análise paramétrica. Essas variáveis são: a densidade de número de partículas de inoculante ( $n_0$ ), a taxa de resfriamento ( $\dot{R}$ ) e o teor médio de soluto ( $C_0$ ). Foram ainda escolhidas algumas variáveis relacionadas com o tipo de partículas de inoculante. Estas variáveis definem a distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação, que neste item foi escolhida como sendo a distribuição Gaussiana dada pela Eq. (4.19). Logo, o super-resfriamento médio ( $\Delta T_n$ ) e o desvio padrão da distribuição ( $\Delta T_\sigma$ ) foram também adotados para a análise paramétrica.

Escolheu-se o sistema Al-Si para a análise do presente item. O diagrama de fases e as propriedades dessa liga estão apresentados respectivamente na Figura 5.1 e na Tabela 5.1. Durante esta análise, as alterações nas variáveis mencionadas anteriormente resultaram em diversos efeitos na solidificação equiaxial das ligas deste sistema. Estes efeitos foram observados nas curvas de resfriamento e nos tamanhos de grão finais (TG), que estão relacionados com a densidade final de número de grãos (n).



Figura 5.1 - Diagrama de fases para a liga Al-Si (HAWKINS; HULTGREN, 1973).

Os efeitos de algumas variáveis foram ainda examinados em maior detalhe, considerando as variações de temperatura (T), fração de sólido  $(\varepsilon_s)$ , fração de grãos  $(\varepsilon_g)$ , e concentrações das fases líquidas  $(C_d \in C_l)$  em função do tempo.

Propriedade	Valor
$T_f(K)$	933
$L_{f}\left(J / kg ight)$	3,72 X 10⁵
$c_p(J/kg.K)$	921,5
$ ho(kg/m^3)$	2550,0
$m_l(K / \% peso)$	-7,7
k(-)	0,117
$\Gamma(m.K)$	9 x 10⁻ <sup>8</sup>
$T_{eut}(K)$	850
$D_e(m^2/s)$	3 X 10 <sup>-9</sup>

Tabela 5.1 - Propriedades físicas da liga Al - Si.

A análise paramétrica foi conduzida utilizando-se uma metodologia científica clássica. Definiu-se uma determinada condição de simulação, apresentada na Tabela 5.2, como sendo a simulação de referência. Posteriormente, o efeito da alteração de apenas uma das variáveis mencionadas anteriormente foi analisado. Na análise do efeito simultâneo da alteração de duas variáveis, a segunda variável foi mantida em um nível constante, porém diferente da condição de referência.

Propriedade	Valor
$T_0 = T_{liq}\left(K\right)$	909,9
$C_{l,0}$ (% peso)	3
$\Delta T_{N}(K)$	3
$\Delta T_{\sigma}(K)$	1
$n_0(m^{-3})$	10 <sup>7</sup>
$\Delta t(s)$	10 <sup>-3</sup>
$\mathbf{\hat{R}}(K/s)$	1

Tabela 5.2 - Condições utilizadas na simulação de referência.

#### 5.1.1 Quantidade de Inoculante

Nesse item, serão analisados os efeitos provocados por variações na quantidade de inoculante, representada pela densidade de número de partículas de inoculante  $(n_0)$ . Esta densidade representa também a máxima densidade final de número de grãos possível, porque foi assumido que no máximo um núcleo de sólido pode-se formar sobre uma partícula de inoculante.

A Figura 5.2 mostra as curvas de resfriamento calculadas para as duas densidades selecionadas:  $n_0 = 10^2 \text{ m}^{-3} \text{ e} n_0 = 10^{11} \text{ m}^{-3}$ . Os outros parâmetros de entrada foram mantidos iguais aos da simulação de referência.



Figura 5.2 - Curvas de resfriamento para duas densidades de número de partículas de inoculante,  $n_0$ .

Percebe-se através da Figura 5.2 que, para  $n_0 = 10^2 \text{ m}^{-3}$ , a recalescência tem início em aproximadamente 20 segundos e à temperatura de aproximadamente 891 K. Entretanto, para uma quantidade bem superior de partículas de inoculante, isto é, para  $n_0 = 10^{11} \text{ m}^{-3}$ , a recalescência ocorre em um tempo inferior a 3 segundos e em uma temperatura maior, de aproximadamente 908 K. Portanto, os resultados exibidos no presente trabalho mostram que quanto maior a quantidade de inoculante maior será a temperatura em que o fenômeno da recalescência tem início. Esses

resultados estão de acordo com os resultados calculados por Rappaz e Thévoz (1987) e com resultados experimentais de análise térmica.

Na realidade, para maiores quantidades de inoculante, observou-se que a fração volumétrica de sólido começa a crescer significativamente em um intervalo de tempo menor, influenciando diretamente a curva de resfriamento através da liberação do calor latente. A Eq. (4.16) mostra que o calor latente liberado é diretamente proporcional à taxa de variação de fração de sólido com o tempo,  $\partial \varepsilon_s / \partial t$ . A Figura 5.3 mostra a evolução da fração de sólido para as duas densidades de número de grãos utilizadas.



Figura 5.3 - Evolução da fração volumétrica de sólido com o tempo para duas densidades de número de partículas de inoculante,  $n_0$ .

Observa-se a fração de sólido começa a crescer exatamente no mesmo instante em que se observa o início da recalescência na Figura 5.2, confirmando dessa forma, a influência direta da fração volumétrica de sólido sobre a temperatura, e consequentemente, justificando os efeitos da quantidade de inoculante sobre a curva de resfriamento.

### 5.1.2 Taxa de Resfriamento

Nesse item, serão analisados os principais efeitos provocados por variações na taxa de resfriamento ( $\stackrel{\square}{R}$ ), mantendo todos os outros parâmetros nos mesmos valores daqueles utilizados para a simulação de referência. A Figura 5.4 mostra as curvas de resfriamento obtidas para as taxas de 0,01 e 10 K/s. Percebe-se claramente que, para maiores taxas de resfriamento, a temperatura diminui mais rapidamente, e a recalescência é atingida em um instante de tempo menor.



Figura 5.4 - Curvas de temperatura em função do tempo para diferentes taxas de resfriamento: (a)  $\stackrel{\square}{R}$  = 0,01 K/s, e (b)  $\stackrel{\square}{R}$  = 10,0 K/s.
De acordo com a Eq. 4.12, a concentração de líquido interdendrítico  $C_d$  é determinada através da temperatura instantânea. Assim, a curva de resfriamento exibida na Figura 5.4 influencia diretamente na evolução da concentração  $C_d$ , como mostra a Figura 5.5.



Figura 5.5 - Evolução da concentração de soluto no liquido interdendrítico (C<sub>d</sub>) e extradendrítico (C<sub>l</sub>) para duas taxas de resfriamento: (a)  $\stackrel{\square}{R}$  = 0,01 K/s, e (b)  $\stackrel{\square}{R}$  = 10,0 K/s.

Stefanescu, Upadhya e Bandyopadhyay (1990), observaram que, conforme a taxa de resfriamento aumentava, a densidade final de número de grãos também aumentava. A Figura 5.6 mostra resultados obtidos pelo presente modelo, de acordo com essas observações.

Através da Figura 5.6(a), percebe-se que a densidade final de número de grãos atinge um limite em 6 x  $10^5$  m<sup>-3</sup>, para um super-resfriamento de aproximadamente 1,4 k/s, onde o super-resfriamento  $\Delta T$  é a diferença entre a temperatura *liquidus* e a temperatura local.

Deve-se ressaltar que no presente trabalho, a temperatura *liquidus*  $T_{liq}$  foi calculada em função da concentração do líquido extradendrítico  $C_l$ , ou seja, utilizou-se a temperatura *liquidus* local, ao passo que em trabalhos anteriores a temperatura *liquidus* foi determinada em função da concentração inicial do liquido  $C_0$  (RAPPAZ,1989;WANG;BECKERMANN,1993a).

Observa-se através da Figura 5.6(b) que, para uma taxa de resfriamento de 10 K/s, a densidade final de número de grãos praticamente atinge o seu valor máximo, ou seja, 10<sup>7</sup> m<sup>-3</sup>. Dessa forma, é possível concluir que a densidade final de número de grãos estará mais próxima do seu valor máximo quando maiores taxas de resfriamento forem utilizadas.



Figura 5.6 - Densidade de número de grãos em função do super-resfriamento, para diferentes taxas de resfriamento: (a)  $\stackrel{\square}{R}$  = 0,01 K/s, e (b)  $\stackrel{\square}{R}$  = 10,0 K/s.

## 5.1.3 Teor de Soluto

Nesse item, serão analisadas as influências do teor médio de soluto,  $C_0$ , que é igual à concentração inicial do líquido, sobre a densidade final de número de grãos. Conforme discutido anteriormente, no item 3.2, a concentração de soluto promove um refinamento da estrutura, ou seja, promove uma diminuição no tamanho de grão final médio (TG). Essa influência, normalmente é medida pelo fator de restrição de crescimento, GRF ("Growth Restriction Factor"), o qual está diretamente relacionado com  $C_0$  através da Eq. (3.36). Maiores valores de GRF implicam em diminuições na taxa de crescimento (EASTON;StJOHN,1999), dessa forma, nucleações adicionais podem ocorrer.

Na realidade, o refinamento obtido por adições de elementos de liga, é equivalente a um aumento na densidade final de número de grãos. Para a obtenção de resultados que comprovem esse efeito do teor de soluto, foram feitas simulações para dois teores médios de soluto diferentes:  $C_0 = 0.5$  % e  $C_0 = 6$ %. As demais condições foram mantidas iguais às da simulação de referência.

A Figura 5.7 exibe a evolução da densidade de número de grãos em função do tempo para as duas concentrações mencionadas acima. Percebe-se que, para uma concentração de 6,0 %, a densidade final de número de grãos praticamente atinge o valor máximo possível, ou seja,  $n_0 = 10^7$  m<sup>-3</sup>. Entretanto, para uma concentração inicial de 0,5 %, a densidade final chega apenas próximo de 1,5 x  $10^6$  m<sup>-3</sup>.



Figura 5.7 - Evolução da densidade de número de grãos com o tempo para dois teores médios de soluto,  $C_0$ .

#### 5.1.4 Tipo de Inoculante

Nesse item, serão apresentados resultados que evidenciam os efeitos do tipo de inoculante. As simulações foram realizadas de modo a considerar as condições de referência (Tabela 5.2), porém os valores de super-resfriamento médio para nucleação  $\Delta T_n$  e de desvio da distribuição de super-resfriamentos  $\Delta T_{\sigma}$  foram alterados separadamente. Estes valores definem a função densidade de distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação, dada pela Eq. (4.19).

Na análise do super-resfriamento médio, foram adotados  $\Delta T_n = 1,0$  K, e  $\Delta T_n = 9,0$  K. A Figura 5.8 mostra as curvas de resfriamento obtidas para os dois casos. Percebe-se que, para um maior valor de  $\Delta T_n$ , a temperatura onde ocorre o início da recalescência é menor.



Figura 5.8 - Curva de resfriamento para dois valores de super-resfriamento médio para nucleação,  $\Delta T_n$ .

Observa-se ainda que valores maiores de  $\Delta T_n$  retardam o início da nucleação e diminuem a densidade final de núcleos, como mostra a Figura 5.9.



Figura 5.9 - Densidade de número de grãos em função do tempo para dois valores de super-resfriamento médio para nucleação,  $\Delta T_n$ .

Stefanescu, Upadhya e Bandyopadhyay (1990), obtiveram resultados para a densidade de número de grãos em função do super-resfriamento utilizando dois valores distintos para super-resfriamento médio:  $\Delta T_n = 1,0$  K, e  $\Delta T_n = 3,0$  K. Entretanto, no referido trabalho, foi utilizado um modelo de nucleação instantânea, onde todos os núcleos surgem instantaneamente após o super-resfriamento médio  $\Delta T_n$  ter sido ultrapassado. Os autores observaram que para qualquer valor de  $\Delta T_n$  utilizado, era atingida a mesma densidade final de número de grãos. Isso não ocorre com a utilização do modelo utilizado no presente trabalho, como mostra a Figura 5.8.

Outra simulação foi realizada, ainda com a intenção de analisar os efeitos do tipo de inoculante. Dessa vez, o desvio padrão  $\Delta T_{\sigma}$  da distribuição de superresfriamentos críticos foi considerado como  $\Delta T_{\sigma} = 0,001$  K e  $\Delta T_{\sigma} = 5,0$  K. A Figura 5.10 mostra as curvas de resfriamento para os dois valores de desvio padrão da distribuição:  $\Delta T_{\sigma} = 0,001$  K e  $\Delta T_{\sigma} = 5,0$  K. Observa-se que praticamente não há mudança na curva de resfriamento, inclusive na recalescência. Dessa forma, conclui-se que o parâmetro  $\Delta T_{\sigma}$  não exerce influência sobre a curva de resfriamento.



Figura 5.10 - Curvas de resfriamento para dois valores de desvio padrão da densidade de distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação,  $\Delta T_{\sigma}$ .

A Figura 5.11 mostra a evolução da densidade de número de grãos com o tempo. Nota-se que para  $\Delta T_{\sigma} = 0,001$  K praticamente todos os núcleos são ativados ao mesmo tempo, mostrando que menores valores de  $\Delta T_{\sigma}$  provocam um estreitamento na curva Gaussiana, aproximando-se do modelo instantâneo de nucleação.



Figura 5.11 - Evolução da densidade de núcleos em função do tempo, para dois valores de desvio padrão:  $\Delta T_{\sigma} = 0,001$  K e  $\Delta T_{\sigma} = 5,0$  K.

A Figura 5.12 mostra o comportamento da densidade de núcleos em função do super-resfriamento  $\Delta T$ , para os diferentes  $\Delta T_{\sigma}$ . Observa-se que, para  $\Delta T_{\sigma} = 5,0$  K (Figura 5.12b), não foi atingido o valor máximo para a densidade de número de grãos, pois como o valor do desvio padrão da distribuição  $\Delta T_{\sigma}$  é maior do que o super-resfriamento médio  $\Delta T_n$  há um corte na distribuição e a curva não se completa.



Figura 5.12 - Evolução da densidade de núcleos em função do super-resfriamento, para dois valores de desvio padrão:  $\Delta T_{\sigma} = 0,001$  K e  $\Delta T_{\sigma} = 5,0$  K.

### 5.1.5 Efeito Simultâneo das Variáveis

O objetivo do presente item é de exibir resultados referentes ao efeito simultâneo das variáveis examinadas nos itens anteriores, principalmente sobre o tamanho de grão final, discutindo os mecanismos de refinamento da estrutura.

Todos os resultados que serão apresentados foram obtidos utilizando-se o esquema discutido anteriormente, ou seja, o efeito de uma primeira variável foi analisado através de sua variação. Uma segunda variável foi mantida constante para uma determinada série de simulações, mas o seu nível foi alterado em relação àquele utilizado na simulação de referência (Tabela 5.2).

5.1.5.1 Efeito da Quantidade de Inoculante sob Diferentes Condições de Solidificação

Nesse item, serão exibidos alguns resultados de modo a evidenciar os efeitos da quantidade de inoculante, ou seja, da densidade de número de partículas inoculantes para várias taxas de resfriamento e para vários valores de superresfriamento médio. Dessa forma, será possível observar os efeitos combinados das variáveis citadas sobre o tamanho de grão final.

A Figura 5.13 mostra o tamanho de grão final, TG, em função da densidade de número de partículas de inoculante,  $n_0$ , para várias taxas de resfriamento. Observa-se, como já era esperado, que com o aumento da quantidade de inoculante obtem-se o refinamento da estrutura, ou seja, diminui o tamanho de grão final. Entretanto, a Figura 5.13 mostra ainda que para várias taxas de resfriamento, o tamanho de grão final obtido é praticamente o mesmo quando a quantidade de inoculante é inferior a  $10^5$  m<sup>-3</sup>. Assim, conclui-se que, para a liga em questão, a influência da taxa de resfriamento sobre o refinamento da estrutura é significativa apenas para quantidades de Inoculante superiores a  $10^5$  m<sup>-3</sup>.



Densidade de número de Partículas de Inoclulante, no(m-3)

Figura 5.13 - Tamanho de grão final em função da quantidade de inoculante, para várias taxas de resfriamento,  $\stackrel{\square}{R}$ .

A Figura 5.14 mostra o tamanho de grão final em função da quantidade de inoculante, dessa vez, para três valores de super-resfriamento médio,  $\Delta T_n$ , a saber, 3, 6 e 9 K. Torna-se evidente que os diferentes tipos de inoculante utilizados só exercem influência significativa sobre o tamanho de grão final quando estão presentes em densidades superiores a 10<sup>7</sup> m<sup>-3</sup>. Observa-se que o tamanho de grão final para n<sub>0</sub> = 10<sup>11</sup> m<sup>-3</sup> e  $\Delta T_n$  = 9 K é maior do que para n<sub>0</sub> = 10<sup>9</sup> m<sup>-3</sup> e  $\Delta T_n$  = 6,0 K. Isso mostra que o tipo de inoculante, em certas condições, pode exercer maior influência sobre o tamanho de grão final para uma mesma quantidade adicionada.



Figura 5.14 - Tamanho de grão final em função da quantidade de inoculante, para três valores de super-resfriamento médio para nucleação,  $\Delta T_n$ .

#### 5.1.5.2 Efeito da Taxa de Resfriamento sob Diferentes Condições de Solidificação

Nesse item, serão exibidos resultados de modo a observar os efeitos da taxa de resfriamento sobre o tamanho de grão final para várias quantidades de inoculante e para várias concentrações iniciais. A Figura 5.15 mostra o tamanho de grão final em função da taxa de resfriamento para três diferentes densidades de número de partículas de inoculante, n<sub>0</sub>. Observa-se que para taxas de resfriamento superiores a 4 K/s, forma-se um patamar, de modo que a estrutura estará refinada ao máximo. Entretanto, esse patamar será mais baixo para maiores quantidades de inoculante. Dessa forma, percebe-se que um ótimo refinamento pode ser conseguido quando os efeitos da taxa de resfriamento e da quantidade de inoculante são combinados.



Figura 5.15 - Tamanho de grão final em função da taxa de resfriamento, para três quantidades de inoculante:  $n_0 = 10^7 \text{ m}^{-3}$ ,  $n_0 = 10^9 \text{ m}^{-3}$ , e  $n_0 = 10^{11} \text{ m}^{-3}$ .

A Figura 5.16 mostra o tamanho de grão final em função da taxa de resfriamento para diferentes teores médios de soluto, C<sub>0</sub>. Novamente é observada a formação de um patamar, onde elevações na taxa de resfriamento não mais apresentam influências sobre o tamanho de grão final. Além disso, nota-se que para taxas de resfriamento superiores a 5 K/s obtem-se o mesmo tamanho de grão para as três maiores concentrações iniciais testadas, isto é, para C<sub>0</sub> = 1,5 %, C<sub>0</sub> = 3,0 %, e C<sub>0</sub> = 6,0 %. Dessa forma, subentende-se que, se um certo valor crítico para a taxa de resfriamento foi atingido, novas adições de soluto podem ser desnecessárias.



Figura 5.16 - Tamanho de grão em função da taxa de resfriamento, para diferentes teores médios de soluto, C<sub>0</sub>.

5.1.5.3 Efeito do Teor Médio de Soluto sob Diferentes Condições de Solidificação

Nesse item, serão exibidos resultados sobre os efeitos do teor médio de soluto sobre o tamanho final de grão para várias taxas de resfriamento e valores de desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação. A Figura 5.17 mostra o tamanho de grão final em função do teor médio de soluto para diferentes taxas de resfriamento. O tamanho de grão final decresce rapidamente com o acréscimo do teor de soluto, até que seja atingido um patamar, onde adições extras de soluto tornam-se ineficientes. Patamares similares foram obtidos por Tarshis, Walker e Rutter (1971), e por Spittle e Sadli (1995). Posteriormente, o mesmo tipo de patamar foi observado por Greer et al. (2000). A Figura 5.17 mostra ainda que para uma taxa de resfriamento muito pequena ( $\dot{R} = 0,01$  K/s) o patamar é obtido para um tamanho de grão superior aos demais. Entretanto, de modo geral, percebe-se que para maiores teores de soluto, elevações na taxa de resfriamento são ineficazes.



Figura 5.17 - Tamanho de grão final em função do teor de soluto para várias taxas de resfriamento,  $\dot{R}$ .

A Figura 5.18 mostra o tamanho de grão final em função do teor de soluto para quatro valores de desvio padrão da distribuição:  $\Delta T_{\sigma} = 0.01$  K,  $\Delta T_{\sigma} = 1.0$  K,  $\Delta T_{\sigma} = 3.0$  K, e  $\Delta T_{\sigma} = 5.0$  K. Observa-se que, para esse caso, o mesmo tipo de patamar é atingido. Entretanto, é fácil perceber que para valores mais baixos de  $\Delta T_{\sigma}$ , o refinamento é obtido com mais sucesso. Dessa forma, conclui-se que a estrutura final obtida é mais refinada quando o modelo de nucleação empregado aproxima-se do modelo de nucleação instantânea.



Figura 5.18 - Tamanho de grão final, em função do teor de médio de soluto para diferentes valores de desvio padrão,  $\Delta T_\sigma$ 

#### 5.2 Comparações com Resultados da Literatura

Nesse item serão apresentadas comparações entre os resultados do modelo implementado no presente trabalho e de outros modelos propostos na literatura. Foram escolhidos para análise, três modelos de grande importância para a solidificação equiaxial. Inicialmente, no item 5.2.1, serão apresentadas as comparações entre os resultados do modelo aqui proposto, e do modelo de Wang e Beckermann (1993a). Posteriormente, no item 5.2.2, serão mostradas as comparações com o modelo de Kolenda et al. (1999). Finalmente, no item 5.2.3, os resultados do modelo proposto no presente trabalho serão comparados com os do modelo de Greer et al. (2000).

## 5.2.1 Comparação com o Modelo de Wang e Beckermann

Nesse item, serão mostradas comparações entre os resultados do modelo proposto no presente trabalho e os do modelo de Wang e Beckermann (1993a). O modelo implementado no presente trabalho foi baseado no modelo proposto por estes autores, que assumiram que a nucleação ocorreria em um único instante, ou seja, todos os núcleos apareceriam instantaneamente no momento em que um dado super-resfriamento crítico fosse atingido. Além disso, este modelo considera que todos os núcleos surgem a uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura *liquidus*, isto é, considera que o super-resfriamento para nucleação é igual a zero. Essas limitações foram eliminadas no presente modelo com a utilização de uma distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação, definida pela Eq. (4.19).

As propriedades da liga do sistema Al-Si utilizada para as simulações foram apresentadas na Tabela 5.1. Realizaram-se três simulações, cada uma considerando uma densidade de número de partículas de inoculante (n<sub>0</sub>) diferente. As demais condições de simulação estão apresentadas na Tabela 5.3.

Parâmetro	Valor
$T_0 = T_{liq}\left(K\right)$	894,5
$C_{l,0}$ (% peso)	5
$\Delta T_{N}\left(K ight)$	10 <sup>-2</sup>
$\Delta T_{\sigma}(K)$	10 <sup>-4</sup>
$\Delta t(s)$	10 <sup>-3</sup>
$\mathbf{\hat{R}}(K / s)$	45

Tabela 5.3 - Condições de simulação para a comparação com o modelo de Wang e Beckermann (1993a).

A Figura 5.19 compara as curvas de resfriamento obtidas através do modelo proposto no presente trabalho e aquelas apresentadas por Wang e Beckermann (1993a). Observa-se que, de modo geral os resultados dos dois modelos estão bem próximos, porém nota-se uma discrepância durante a recalescência para as simulações B e C. Essa diferença entre os resultados dos dois modelos deve-se a uma correção utilizada no presente trabalho, a qual não foi considerada no modelo de Wang e Beckermann (1993a), referente à sobreposição dos grãos ("impingement"), conforme discutido no item (4.4.4).



Figura 5.19 - Curvas de resfriamento obtidas através do presente modelo e apresentadas por Wang e Beckermann (1993a) para três densidades de número de partículas inoculantes,  $n_0$ .

Para obter uma comparação mais completa, o presente modelo foi adaptado para não considerar a correção da sobreposição dos grãos, conhecida como correção de Avrami (BRADLEY,2993). Dessa forma, a discrepância observada na Figura 5.19 desaparece como mostra a Figura 5.20. Assim, verifica-se que os resultados apresentados pelo presente modelo estão em pleno acordo com os resultados obtidos por Wang e Beckermann (1993a).





5.2.2 Comparação com o Modelo de Kolenda et al.

O modelo de Kolenda, Donizak e Bocardo (1999) foi escolhido para a comparação com o presente modelo, pois também utiliza uma distribuição Gaussiana de super-resfriamentos críticos para a nucleação. As propriedades da liga do sistema Al-Si utilizada para as simulações estão listadas na Tabela 5.4 e as condições de simulação, na Tabela 5.5.

Propriedade	Valor
$T_f(^{\mathbf{o}}C)$	933.0
$L_{f}\left(J / kg\right)$	4.0 X 10 <sup>5</sup>
$c_p(J/kg.K)$	1088.6
$\rho(kg/m^3)$	2370.0
$m_l(K / \% peso)$	-6.61
k (-)	0.13
$\Gamma(m.K)$	9 x 10 <sup>-8</sup>
$T_{eut}(^{\circ}C)$	577.0
$D_e(m^2/s)$	4 X 10 <sup>-9</sup>

Tabela 5.4 - Propriedades da liga utilizada na simulação para comparação com o modelo de Kolenda et al. (1999).

Tabela 5.5 - Parâmetros da simulação para a comparação com o modelo de Kolenda et al. (1999).

Parâmetro	Amostra I	Amostra II
$T_0 = T_{liq}\left(K\right)$	615.86	617.58
$C_{l,0} = C_0 (\% peso)$	6.7	6.7
$\Delta T_{N}(K)$	6.97	3.45
$\Delta T_{\sigma}(K)$	1.82	1.28
$\Delta t(s)$	1 x 10 <sup>-2</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup>

A figura 5.21 compara a evolução com o tempo do raio médio dos grãos calculado no presente trabalho com aquele calculado por Kolenda et al. (1999). Os resultados estão bem próximos para a amostra II, porém observa-se uma discrepância significativa na amostra I. Entretanto, deve-se ressaltar que os dois modelos não são completamente iguais, principalmente no que se refere ao modelo de crescimento do envelope, definido pelas equações que determinam a velocidade de crescimento dos mesmos. No modelo de Kolenda et al. (1999), a velocidade de crescimento dos envelopes foi calculada por:

$$V = \mu \left( T - T_{liq} \right)^2 \tag{5.1}$$

onde  $\mu$  é uma constante cinética que depende da liga simulada.



Figura 5.21 - Evolução do raio médio para dois tipos de amostra, comparando o presente modelo com o modelo de Kolenda et al. (1999).

As Figuras 5.22 e 5.23 mostram outras comparações entre os dois modelos, através de curvas de resfriamento obtidas para as amostras I e II respectivamente. Nos dois casos, nota-se que os resultados estão relativamente próximos. Dessa forma, verifica-se que os resultados apresentados pelo presente trabalho estão de acordo com os obtidos por Kolenda et al. (1999).



Figura 5.22 - Comparação entre o presente modelo e o modelo de Kolenda et al. (1999), através de curvas de resfriamento para a amostra l.



Figura 5.23 - Comparação entre o presente modelo e o modelo de Kolenda et al. (1999), através de curvas de resfriamento para a amostra II.

5.2.3 Comparação com o Modelo de Greer et al.

Nesse item, algumas comparações serão feitas entre os resultados do presente modelo e do modelo de Greer et al. (2000), o qual foi implementado com base no modelo de Maxwell e Halewell (1975). Esse trabalho foi escolhido para análise por apresentar um dos mais recentes modelos para a solidificação equiaxial. Greer et al. (2000) utilizaram um modelo de nucleação contínua com uma função densidade de distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação com formato exponencial. Desta forma, a distribuição definida pela Eq, (4.24) foi utilizada nas simulações deste item. Entretanto, Greer et al. (2000) não apresentaram

claramente o valor utilizado em suas simulações para a densidade de número de partículas de inoculante, representada por  $n_0$  na Eq. (4.24). Este parâmetro apresenta um dos maiores efeitos no número total de grãos presentes na estrutura final.

As simulações foram realizadas para uma liga Al - Ti, com adições de partículas inoculantes de composição Al - 5Ti - 1B. As propriedades para essa liga estão listadas na Tabela 5.6 e os parâmetros utilizados estão listados na Tabela 5.7.

Propriedade	Valor
$T_f(K)$	933.0
$L_{f}\left(J  /  kg   ight)$	4.0 X 10 <sup>5</sup>
$\Delta H_{V}\left(J/m^{3}\right)$	9.5 x 10 <sup>8</sup>
$c_p(J/Km^3)$	2.58 X 10 <sup>6</sup>
$D_s(m^2/s)$	2.52 x 10 <sup>-9</sup>
$\rho(kg/m^3)$	2550.0
$m_l(K / \% peso)$	25.63
k(-)	7.0

Tabela 5.6 - Propriedades da liga Al - Ti.

 Tabela 5.7 - Parâmetros da simulação para a comparação com o modelo de Greer et

 al. (2000)

Parâmetros	Simulação I (5 p.p.t.	Simulação II (2 p.p.t.
	de inoculante)	de inoculante)
$T_0 = T_{liq}\left(K\right)$	933,57	933,37
$C_{l,0} = C_0 (\% peso)$	2,25. 10 <sup>-4</sup>	1,43.10 <sup>-4</sup>
$\gamma \left( mJ / m^2 \right)$	158.0	158.0
$\Delta S_{V}\left(J/Km^{3}\right)$	1.112 x 10 <sup>6</sup>	1.112 x 10 <sup>6</sup>
$\mathbf{\hat{R}}(K / s)$	3.5	3,5
$n_0(m^{-3})$	5 x 10 <sup>13</sup>	5 x 10 <sup>13</sup>

A Figura 5.24 mostra uma comparação entre os resultados do presente modelo e do modelo de Greer et al. (2000), onde se apresenta o tamanho de grão final em função da taxa de resfriamento, com um nível de adição de 5 p.p.t. ("parts per thousand") do inoculante. Observa-se que o tamanho de grão final varia de forma semelhante em função da taxa de resfriamento para os dois modelos.





Outra comparação entre os dois modelos foi realizada. Dessa vez, o tamanho grão final foi avaliado em função coeficiente de restrição Q, onde  $Q = m(k-1)C_0$ . A simulação foi realizada para uma taxa de resfriamento de 3,5 K/s e com um nível de adição de inoculante de 2 p.p.t.. A Figura 5.25 mostra os resultados.



Figura 5.25 - Tamanho final de grão em função do fator de restrição calculado pelo presente modelo e apresentado por Greer et al. (2000) para uma adição de 2 p.p.t. de inoculante.

Os resultados obtidos neste item permitem verificar que o presente modelo está, apenas qualitativamente, de acordo com o modelo de Greer et al. (2000). Para que uma comparação quantitativa fosse realizada, seria necessário que o valor da densidade máxima de número de grãos fosse informado.

# **6 CONCLUSÕES**

Através dos resultados do modelo desenvolvido no presente trabalho foi possível concluir que:

- 1. Quanto maior a quantidade de inoculante maior será a temperatura em que a recalescência tem início e menor será o tamanho médio final do grão.
- A densidade final do número de grãos estará mais próxima do seu valor máximo quando maiores taxas de resfriamento forem utilizadas.
- Quanto maior o teor médio de soluto menor será o tamanho final médio do grão.
- 4. Quanto maior o super-resfriamento médio para nucleação ( $\Delta T_n$ ), menor a densidade final de número de grão e, conseqüentemente, maior será o tamanho médio final do grão.
- 5. A estrutura final obtida será mais refinada quando o modelo de nucleação empregado aproxima-se do modelo de nucleação instantânea.
- Em ligas do sistema Al-Si, a influência da taxa de resfriamento sobre o tamanho médio final do grão é significativa apenas para quantidades de inoculante superiores a 10<sup>5</sup> m<sup>-3</sup>.
- Em ligas do sistema Al-Si, quando se tem taxas de resfriamento superiores a 5 K/s, novas adições de soluto não causam alteração no tamanho final de grão.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BRADLEY, F.J. A Stereological Formulation for the Source Term in Micromodels of Equiaxed Eutectic Solidification. **Metallurgical Transactions B**, p. 539-542, 1993.

CHARBON, Ch; RAPPAZ, M. 3D Probabilistic Modeling of Equiaxed Eutectic Solidification. **Modelling Simulation Materials Science Engeneer**, p. 455-466, 1993.

CLYNE, T.W. Numerical Modelling of Directional Solidification of Metallic Alloys. **Metal Science**, v. 16, p. 441-450, 1982.

CLYNE, T.W. The Use of heat Flow Modeling to Explore Solidification Phenomena. **Metallurgical Transactions B**, p. 471-478, 1982.

CRANK, John. Free and Moving Boundary Problems. Oxford, Clarendan Press, 1984.

DUSTIN, Isabelle; KURZ, Wilfried. Modeling of Cooling Curves and Microstructures During Equiaxed Dendritic Solidification. **Zeitschrift for Metallkunde**, p. 265-273, 1986.

EASTON, M.A; StJOHN, D.H. A Model of Grain Refinement Incorporation Alloy Constitution and Potency of Heterogeneous Nucleant Particles. **Acta Materialia**, p. 1867-1878, 1999.

FLEMINGS, M.C. Solidification Processing. McGraw Hill, New York, 1974.

FORTUNA, Armando de Oliveira. **Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos:** Conceitos Básicos e Aplicações. São Paulo: Edusp, 2000.

GANESAN, S.;POIRIER, D.R. Conservation of Mass and Momentum for the Flow of Interdendritic Liquid During Solidification. **Metallurgical Transactions B**, p. 173-181, 1990

GARCIA, Amauri. **Solidificação:** Fundamentos e Aplicações. Campinas: Unicamp, 1980.

GOETTSCH, David D.; DANTZIG, Jonathan A. Modeling Microstructure Development in Gray Cast Irons. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25A, p. 1063-1079, 1994.

GREER et al. Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Aplication to Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B. **Acta Materialia**, p. 2823-2835, 2000. GREER et al. The Variable Potency of TiB<sub>2</sub> Nucleant Particles in the Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B Additions. **Materials Science Forum**, v. 396-402, p. 53-58, 2002.

HAWKINS, D.T. ; HULTGREN, R. Constitution of Binary Alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook.** 8<sup>th</sup> ed. Metals Park, ASM, 1973. v. 8, p.263.

JOHNSSON, Mats. Influence of Si and Fé on the Grain Refinement of Aluminium. **Zeitschrift for Metallkunde**, v. 85, p. 781-785, 1994.

JOHNSSON, Mats. Influence of Zr on the Grain Refinement of Aluminium. **Zeitschrift for Metallkunde**, v. 85, p. 786-789, 1994.

JOHNSSON, Mats. Grain Refinement of Aluminium Studied by Use of a thermal Analytical Technique. **Thermochimica Acta**, v. 256, p. 107-121, 1995.

KOLENDA, Zygmunt; DONIZAK, Janusz; BOCARDO, Jose C. Escobedo. Least-Squares Adjustment of Mathematical Model of Heat and Mass Transfer processes During Solidification od Binary Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 30B, p. 505-513, 1999.

KURZ, W.; FISHER, D.J. Fundamentals of Solidification. Third, 1989.

LEE, Y.C.; DAHLE, A.K.; STJONH, D.H. The Role of Solute in Grain Refinement of Magnesium. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 2895-2906, 2000.

LIPTON; GLICKSMAN, M.E; KURZ. Materials Science Engeneer, v. 65, p. 57-63, 1984.

MALISKA, Clovis R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**: Fundamentos e Coordenadas Generalizadas. Rio de Janeiro: LTC, 1995.

MARTORANO, M.A.; CAPOCCHI, J.D.T. Dendrite Structure Control in Directionally Solidified Bronze Castings. **Internacional Journal of Cast Metals Research**, v. 13, p. 49-57, 2000.

MARTORANO, M.A.; BECKERMANN, C.; GANDIN, A. A Solutal Interaction Mechanism for the Columnar-to-Equiaxed Transiction in Alloy Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1657-1674, 2003. MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. A Simple Model for Grain Refinement During Solidification. Acta Metallurgica, v. 23, p. 229-237, 1975.

MONDOLFO, L.F.; BARLOCK, J.G. Effect of Superheating on Structure of Some Aluminium Alloys. **Metallurgical Transaction B**, v. 6B, p. 565-572, 1975. NI, J.; BECKERMANN, C. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena During Solidification. **Metallurgical Transactions B**, v. 22B, p. 349-361, 1991.

OHNO, A.; MOTEGI, T. Principles of Grain Refining of Cast Structures. **AFS Cast Metals Research Journal**, p. 45-51, 1975.

OHNO, A.; MOTEGI, T. Grain Size Control in Castings. Chiba-ken, 1983.

OLDFIELD, W. A Quantitative Approach to Casting Solidification: freezing of Cast Iron. **Transactions of the ASM**, v. 59, p. 945-961, 1966.

PATANKAR, Suhas V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow.** Minnesota: Taylor&Francis, 1980.

QUESTED, T.E.; GREER, A.L. The Effect of the Size Distribution of Inoculant Particles on As-Cast Grain Size in Aluminium Alloys. **Acta Materialia**, p. 3859-3868, 2004.

RAPPAZ, M. et al. Micro-Macroscopic Modelling of Equiaxed Solidification. Strasbourg, p. 277-285, 1986.

RAPPAZ, M.; THÉVOZ, Ph. Solute Diffusion Model for Equiaxed Dendritic Growth: Analytical Solution. **Acta Metalls**, v. 35, n. 12, p. 2929-2933, 1987.

RAPPAZ, M.; STEFANESCU, D.M. Modeling of Microstructural Evolution. **Computer Applications in Metal Casting**, p. 883-891, 1988.

RAPPAZ, M. Modelling of Microstructure Formation in Solidification Processes. **International Materials Reviews**, v. 34, n. 3, p. 93-122, 1989.

SCHEIL, E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. **Zeitschrift für Metalkunde**, p.70-72,1942.

SPITTLE, J.A;SADLI, S. Effect of Alloy Variables on Grain refinement of Binary Aluminium Alloys With Al-Ti-B. Materials Science and Technology, v. 11, p. 533-537, 1995.

STEFANESCU et al. Modeling the Evolution of Equiaxed Microstructures in Castings. **JOM**, p. 22-25, 1989.

STEFANESCU, Doru M.; UPADHYA, G.; BANDYOPADHYAY, D. Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings. **Metallurgical Tansactions A**, v. 21A, p. 997-1005, 1990.

TARSHIS, L.A.; WALKER, J.L.; RUTTER, J.W. Experiments on the Solidification Structure of Alloy Castings. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 2589-2597, 1971.

THÉVOZ, Ph.; DESBIOLLES, J.L.; RAPPAZ, M. Modeling of Equiaxed Microstructure Formation in Casting. **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, p. 311-322, 1989.

VENKATARAMANI, R.; SIMPSON, R.; RAVINDRAN, C. Microstructural Modeling of Solidification in A356 Alloy. **Materials Characterization**, v. 35, p. 175-194, 1995.

WANG, C.Y; BECKERMANN, C. A Multiphase Solute Diffusion Model for Dendritic Alloy Solidification. **Metallurgica Transactions A**, v. 24A, p. 2787-2802, 1993.

WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. A Unified Solute Diffusion Model for Columnar and Equiaxed Dendritic Alloy Solidification. **Materials Science and Engineering**, p. 199-211, 1993.

WANG, C.Y; BECKERMANN, C. During Diffusion-Controlled Dendritic Alloy Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25A, p. 1081-1093, 1994.