

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

RODRIGO RAMALHO MACIEL

**Estudo dos Efeitos da Cinética e das Anisotropias Interfaciais na Solidificação
Equiaxial utilizando o Modelo do Campo de Fases**

São Paulo

2024

RODRIGO RAMALHO MACIEL

**Estudo dos Efeitos da Cinética e das Anisotropias Interfaciais na Solidificação
Equiaxial utilizando o Modelo do Campo de Fases**

Versão Revisada

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Doutor em Ciências

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Estudo dos Efeitos da Cinética e das Anisotropias Interfaciais na Solidificação Equiaxial utilizando o Modelo do Campo de Fases / Volte e preencha o campo Autor -- versão corr. -- São Paulo, 2024.
220 p.

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

1.solidificação facetada 2.Campo de fases 3.Simulação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: MACIEL, Rodrigo Ramalho

Título: Estudo dos Efeitos da Cinética e das Anisotropias Interfaciais na Solidificação Equiaxial utilizando o Modelo do Campo de Fases.

Tese apresentada ao departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:

Banca examinadora

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

RESUMO

Um modelo de campo de fases que considera anisotropias reduzidas ou elevadas da cinética interfacial (“attachment kinetics”) e da energia interfacial foi implementado para simular em um domínio bidimensional a solidificação equiaxial em um líquido semi-infinito e super-resfriado. O algoritmo numérico para resolução das equações do modelo foi construído em linguagem C++ na plataforma CUDA (“Compute Unified Device Architecture”) para realizar cálculos paralelizados nos diversos núcleos/processadores da unidade de processamento computacional (CPU) e da unidade de processamento gráfico (GPU) de um computador pessoal. Inicialmente, o modelo foi utilizado para simular o crescimento equiaxial isotrópico de esferas e cilindros de comprimento infinito para entender em um contexto mais simples a importância da cinética interfacial e da transferência de calor no processo de crescimento equiaxial. Os resultados dessas simulações foram também comparados com os resultados da resolução do modelo clássico a partir de um método baseado nas funções de Green, permitindo identificar as condições para um modelo de campo de fases quantitativo. Foram então simulados crescimentos não-dendríticos e dendríticos considerando anisotropias isoladas da cinética interfacial e energia interfacial e posteriormente considerando simultaneamente os dois tipos de anisotropias. Resultados quantitativos dos crescimentos cilíndricos e esféricos podem ser obtidos no modelo de campo de fases de interface fina utilizando um perfil inicial de equilíbrio da variável de fase e espessuras da interface difusa menor ou igual a 0,125 vezes o menor raio de curvatura da interface. Resultados quantitativos ainda podem ser obtidos para o crescimento dendrítico com maiores espessuras para a morfologia e velocidade da ponta dendrítica em estado estacionário. Foi verificado que, com a elevada anisotropia da energia interfacial, há a formação de arestas na direção de crescimento preferencial do sólido. Com a elevada anisotropia do coeficiente cinético ocorre a formação de facetas que dificultam a transferência de calor e diminuem a velocidade da ponta dendrítica.

Palavras-Chave: Campo de fases, simulação, solidificação facetada.

ABSTRACT

A phase-field model was implemented to simulate one-dimensional and two-dimensional solidification of pure metals, with both high and low attachment kinetics and interfacial energy anisotropies. The numerical code was written in C++ language with CUDA library (Compute Unified Device Architecture) to fully utilize all processing cores from the CPU and GPU. Initially, the model was implemented in a one-dimensional domain for equiaxial growth of cylindrical and spherical solids to better understand basic concepts of crystal growth kinetics and the importance of heat diffusion. These results were also compared to an integro-differential solution for the initial transient crystal growth with the use of the Green function to identify quantitative phase-field parameters requirements. Then, individual and combined interfacial and attachment kinetics anisotropies effects on non-dendritic and dendritic morphologies were investigated. In both cylindrical and spherical one-dimensional solutions, the phase-field method achieved quantitative results with thicknesses one order of magnitude lower than the smallest curvature radius at the solid-liquid interface, with an initial equilibrium phase variable profile. To correctly simulate the dendritic growth morphology and velocity, a diffuse interface thicknesses five times the capillarity length could be used at $-0,55$ undercooling. Edges were observed at the solid-liquid interface in the equilibrium Wulff shapes, kinetics Wulff shapes and equiaxed dendritic growth with high anisotropies of the interfacial attachment kinetics and interfacial energy. Edges were found in regularized orientations of the interfacial energy anisotropy, or at orientations with the lowest kinetic coefficient once the attachment kinetic anisotropy was high. The latter had more impact on adjacent areas of the tip, where structures similar to facets were found. These facets resulted in a decrease of tip velocity due to the more difficult heat diffusion ahead of a facet.

Keywords: Phase-field Method, Simulation, faceted solidification.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a meu orientador Prof. Marcelo Martorano, o qual em inúmeras conversas sempre teve paciência, bom senso e um grande conhecimento a me oferecer.

A minha esposa Juliet Maciel, pelo suporte, amor e carinho durante todos estes anos, sem ela, eu não teria forças para realizar este trabalho.

A meus pais Murilo e Cristiana e minha irmã Bruna, que sempre estiveram ao meu lado incondicionalmente, procurando sempre ajudar.

A meus colegas de laboratório Denir, Ygor, Nagasima e Fernando, que com várias conversas me ensinaram muito.

A meus colegas da FAEPA, Pedro, Raphael, Thiago, Leandro, Venício e Victor que me suportaram no dia a dia durante a fase final deste trabalho.

A FAPESP pelo investimento neste trabalho através do Processo 2017/22361-6 com o projeto intitulado “Efeito da convecção do líquido na purificação do silício por solidificação direcional para aplicações fotovoltaicas”.

A Capes pelas bolsas de mestrado e doutorado durante a realização desta pós-graduação.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais que promoveram a realização desta pesquisa.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Interface atômica (a) rugosa ou (b) lisa (STEFANESCU, 2009) segundo o modelo TLK.</p> <p>Figura 2 – Esquema do crescimento lateral por degraus em uma interface atômica lisa, sendo que λ_0 é o espaçamento entre degraus, v_{step} a velocidade de crescimento lateral e d a altura de um degrau (SIÓDMIÁK; SANTAMARÍA-HOLEK; GADOMSKI, 2010).....</p> <p>Figura 3 - Crescimentos Colunar (a) e Equiaxial (b) de uma substância pura. No caso colunar, o crescimento de uma instabilidade é amortecido e a interface plana é esperada. Já para o caso equiaxial, os crescimentos das perturbações são esperados (KURZ, W.; FISHER, 1998).....</p> <p>Figura 4 – Estrutura (a) celular e (b) dendrítica (b) durante crescimento (KURZ, W.; FISHER, 1998).....</p> <p>Figura 5 – Resultados observados por González-Cinca et al. para substância II: (a) observações experimentais da posição da interface em um crescimento equiaxial em super-resfriamento de $\Delta = -0.086$ nos tempos $t = 0.5s, 0.9s, 1.3s$ e $1.8s$; (b) resultados observados no modelo de campo de fases, com curvas de nível em $\phi = 0$, para um quarto do domínio e super-resfriamento $\Delta = -0.5$ nos tempos adimensionalizados $t^* = 0.104, 0.182, 0.206$, com anisotropia $\eta\gamma_{II}$ indicada na eq. (41).....</p> <p>Figura 6 – Desenvolvimento da interface no modelo de campo de fases com intensidade de anisotropia $s\gamma = 0.15$, coeficiente cinético $\mu = 0.04 m/sK$ e super-resfriamento $\Delta T = 300K$.....</p> <p>Figura 7 – Desenvolvimento da dendrita equiaxial em equilíbrio local com elevada anisotropia ($s\gamma = 0.15$) e super-resfriamento de $\Delta = -0.45$. São mostrados: (a) campo de fases, (b) campo de temperaturas adimensionalizadas por $T^* = T - T_m C_p / L$. ...</p> <p>Figura 8 – Desenvolvimento de instabilidades na interface em diferentes velocidades de crescimento e intensidade de anisotropia: (a) $s\gamma = 0.1$ e $V = 150 \mu m/s$; (b) $s\gamma = 0.25$ e $V = 200 \mu m/s$.</p> <p>Figura 9 – Perfil da interface através do plano (100) para os níveis de intensidade de anisotropia cinética, ak: (a) 8, (b) 64 e (c) 256.</p> <p>Figura 10 – Resultados para o crescimento na direção $\langle 110 \rangle$ em Si em (a) observações experimentais, (b) simulação de campo de fases.</p>	<p>8</p> <p>11</p> <p>12</p> <p>19</p> <p>31</p> <p>32</p> <p>33</p> <p>35</p> <p>36</p> <p>37</p>
--	--

Figura 11 - Esquema da função de anisotropia interfacial (linhas tracejadas) e seu respectivo formato de equilíbrio Wulff (linhas sólidas). As linhas azuis representam a função de anisotropia não regularizada e seu respectivo formato Wulff e as linhas pretas a função regularizada e o formato de equilíbrio, nas condições de $s_\gamma = 0,15$ e $\theta_\gamma = 0^\circ$ (FLECK et al., 2011).....	46
Figura 12 – Função de anisotropia da energia interfacial no plano (100) para o Si, calculadas através da eq.(57) (linha sólida) a uma intensidade de anisotropia $s_\gamma = 0.15$ e por Hesketh (HESKETH, 1993) (linha tracejada).....	47
Figura 13 – Perfis de interface aguda (step), tangente hiperbólica (tanh), equilíbrio cilíndrica e equilíbrio esférica para $\Delta = -0.5$ e $\varepsilon^*/Rc^* = 0.125$. A diferença entre os perfis de equilíbrio (cilíndrico e esférico) estão também apresentadas.	66
Figura 14 – Variação da energia livre em função do raio com os perfis de equilíbrio para os casos de crescimento de (a) um cilindro e (b) uma esfera.	67
Figura 15 – Velocidade de crescimento em função do tempo com o uso do modelo de Green, do modelo de campo de fases com o perfil inicial igual à tangente hiperbólica e o modelo com o uso do perfil de equilíbrio, para as geometrias esférica (a) e cilíndrica (b), nas seguintes condições: $\beta = 30$, $\Delta = -0,5$ e $\varepsilon^* = 0,125 Rc^*$	68
Figura 16 – Velocidade de crescimento em função do Raio com o uso do modelo de Green, do modelo de campo de fases com o perfil inicial igual à tangente hiperbólica e o modelo com o uso do perfil de equilíbrio, para as geometrias esférica (a) e cilíndrica (b), nas seguintes condições: $\beta = 30$, $\Delta = -0,5$ e $\varepsilon^* = 0,125 Rc^*$	69
Figura 17- Velocidade da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento do um sólido esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com diferentes espessuras de interface, $\varepsilon^* Rc^* = 0.125; 0,375; 0,5$ e $0,75$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.....	70
Figura 18 - Velocidade da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento do um sólido cilíndrico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com diferentes espessuras de interface, $\varepsilon^* Rc^* = 0.125; 0,375; 0,5$ e $0,75$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.	71
Figura 19 – Esquema da analogia ao circuito eletrodinâmico da força motriz de crescimento e suas resistências.....	73

Figura 20 - Velocidade da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento do um sólido cilíndrico ou esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com $\varepsilon^*/Rc^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.	75
Figura 21 – Temperatura da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento do um sólido cilíndrico ou esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com $\varepsilon^*/Rc^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.	76
Figura 22 – Velocidade em função do tempo para um crescimento cilíndrico para as espessuras de interface do modelo de campo de fases $\varepsilon^* = 0,083$ e $\varepsilon^* = 0,042$ para as seguintes condições: $\Delta = -1,5$ e $\beta^* = 0$	78
Figura 23– Temperatura da interface em função do tempo para um crescimento cilíndrico para as espessuras de interface do modelo de campo de fases $\varepsilon^* = 0,083$ e $\varepsilon^* = 0,042$ para as seguintes condições: $\Delta = -1,5$ e $\beta^* = 0$	78
Figura 24 – Velocidade de crescimento, comprimento de difusão térmica e parâmetros relacionados com a analogia eletrodinâmica para $\beta = 0$ ou 30 , $\Delta = -0,05$ durante os crescimentos cilíndricos e esféricos.	81
Figura 25 – Temperatura relativa da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento do um sólido esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelo modelo de campo de fase com $\varepsilon^*/Rc^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.	85
Figura 26 – Temperatura relativa da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento do um sólido cilíndrico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelo modelo de campo de fase com $\varepsilon^*/Rc^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.	86
Figura 27 – Velocidade (a) e Raio (b) dimensionais para os crescimentos cilíndricos (preto) e esféricos (azul) com coeficiente cinético $\mu = 0,433 \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (linha sólida) e $\mu \rightarrow +\infty$ (linha tracejada) em super-resfriamento $\Delta T = -5K$. Estão indicados em círculos a posição do raio máximo de estabilidade geométrica.	87
Figura 28 – Efeito da intensidade de anisotropia sobre: (a) formato do sólido de equilíbrio (Wulff) calculado analiticamente; (b) função de anisotropia não-regularizada (linha tracejada) e regularizada (linhas sólidas tracejadas) com $\theta\gamma = 45^\circ$ e $\eta k = 1$	90

Figura 29 – Efeito da intensidade de anisotropia ($s\gamma$) sobre a amplitude e amplitude relativa da função de anisotropia.....	90
Figura 30 – Efeito da intensidade de anisotropia ($s\gamma$) na rigidez da energia interfacial para $\theta\gamma = 45^\circ$ em casos com regularização (linhas sólidas), não-regularizado (linha tracejada) e estão apresentadas as respectivas funções de anisotropia $\eta\gamma$ regularizadas (vermelho): (a) $s\gamma = 0.01$; (b) $s\gamma = 0.05$; (c) $s\gamma = 0.07$; (d) $s\gamma = 0.15$; (e) $s\gamma = 0.25$; (f) $s\gamma = 0.60$	92
Figura 31 – Arco regularizado (θm) em graus e rigidez interfacial máxima ($(MAX\eta\gamma + \eta\gamma'')$) em função da intensidade de anisotropia ($s\gamma$).	92
Figura 32 – Formatos de equilíbrio calculados pelo modelo de campo de fases (linha) e respectivo resultado analítico (círculos) para as seguintes intensidades de anisotropia e temperatura final de equilíbrio correspondente: (a) $s\gamma = 0.05$ e $\Delta = -1,8 \cdot 10 - 2$ e (b) $s\gamma = 0.15$ e $\Delta = -8,7 \cdot 10 - 3$. Tamanho adimensional do domínio 300×300 , $\theta\gamma = 45^\circ$, $\eta k = 1$ e $\varepsilon o * = 5$	95
Figura 33 – Diagrama esquemático da definição da coordenada angular da interface. O ponto vermelho indica a posição adotada como referencial para definir a coordenada angular em todos os casos simulados.....	96
Figura 34 – Orientação da interface do formato Wulff de equilíbrio obtido pelo modelo de campo de fases em função do ângulo entre a posição da interface e o eixo x^* , com inclinação do formato Wulff em $\theta\gamma = 45^\circ$	96
Figura 35 – Efeito da intensidade de anisotropia sobre o ângulo da ponta com o eixo x^* e sobre o raio de curvatura na ponta adimensional vezes o módulo do super-resfriamento, calculado através do modelo analítico, equações (112) e (113), respectivamente, e pelo modelo de campo de fases.	98
Figura 36 – Recíproco da função de anisotropia do coeficiente cinético representado na Eq. (115) com vários valores de sk e ak e $\theta o = \pi/4$	100
Figura 37 – Formato Wulff cinético para as anisotropias: (a) $sk = 2$ e $ak = 0.3$; (b) $sk = 64$ e $ak = 0.3$; (c) $sk = 2$ e $ak = 2$; (d) $sk = 64$ e $ak = 2$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\eta\gamma = 1$, $\beta o * = 30$	102
Figura 38 – Orientação da interface em relação à origem para os formatos de Wulff cinéticos estudados.....	103
Figura 39 - Imagens calculadas do crescimento equiaxial do cristal com baixas anisotropias da energia interfacial ($s\gamma = 0.05$) com o super-resfriamento $\Delta = -0.05$ e	

$\beta_o^* = 30$ utilizando diferentes condições de anisotropia considerando um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$, estão indicados internamente na figura as anisotropias utilizadas, a velocidade (V^*) e o raio de ponta (R^*). A base da figura indica uma distância de 2000 no eixo x^* , nas seguintes condições: (a) $ak = 0.3, sk = 2$; (b) $ak = 0.3, sk = 64$; (c) $ak = 2, sk = 2$; (d) $ak = 2, sk = 64$ 106

Figura 40 - Imagens calculadas do crescimento equiaxial do cristal com elevadas anisotropias da energia interfacial ($s\gamma = 0.15$) com o super-resfriamento $\Delta = -0.05$ e $\beta_o^* = 30$ utilizando diferentes condições de anisotropia considerando um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$, estão indicados internamente na figura as anisotropias utilizadas, a velocidade (V^*) e o raio de ponta (R^*). A base da figura indica uma distância de 2000 no eixo x^* , nas seguintes condições: (a) $ak = 0.3, sk = 2$; (b) $ak = 0.3, sk = 64$; (c) $ak = 2, sk = 2$; (d) $ak = 2, sk = 64$ 107

Figura 41 - Orientação da interface em função da coordenada angular da interface em diferentes condições de anisotropia, para $s\gamma = 0.05$ (a) e $s\gamma = 0.15$ (b), nas seguintes condições: $\beta_o^* = 30; \Delta = -0.05$ 108

Figura 42 – Razão $\Delta T k^* / (\Delta T t^* + \Delta T k^*)$ em função do ângulo da posição da interface em relação à origem para (a) $s\gamma = 0.05$ e (b) $s\gamma = 0.15$, com o super-resfriamento $\Delta = -0.05, \theta\gamma = \theta k = 45^\circ$ e $\beta_o^* = 30$ e um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$ 112

Figura 43 – Rigidez da energia interfacial com $s\gamma = 0,15$ e função de anisotropia do coeficiente cinético ηk com $ak = 2$ e $sk = 64$. Está indicado em vermelho a região onde $\eta k \sim 1$ e $\eta\gamma + \eta\gamma'' > 0$. Também está novamente representado a fração $\Delta T k^* / (\Delta T t^* + \Delta T k^*)$ em eixo secundário para referência com o super-resfriamento $\Delta = -0.05$ e $\beta_o^* = 30$ e um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$ 113

Figura 44 – Orientações disponíveis calculadas como $(\pi - 2\theta m) / \pi$, em função dos termos de anisotropia $s\gamma$ e sk 113

Figura 45 – Imagens do crescimento de um núcleo sólido em diferentes tempos de simulação com linhas indicando a posição da interface a cada $\Delta t^* = 2 \cdot 10^4$, os perfis de temperatura estão no tempo $t^* = 2,8 \cdot 10^4$ e está indicado na figura a velocidade e raio da ponta, com as seguintes condições: $\beta_o = 30, s\gamma = 0.05; ak = 0.3; sk = 64; \Delta = -0.5$ e $\theta k = \theta\gamma = 45^\circ$ As linhas da posição da interface em dado tempo estão destacadas em verde ($t^* = 0$) e vermelho ($t^* = 2.5 \times 10^4$), para comparação de Wulffs de equilíbrio e cinético, respectivamente. 115

Figura 46 – Perfis de equilíbrio iniciais calculadas pela metodologia descrita no tópico 1.14.1.1 com raios um 0.1% acima e abaixo do de equilíbrio, e perfil de tangente hiperbólica e interface abruptas com o uso da função de formato Wulff apresentado na eq. (112). As seguintes condições foram utilizadas: $\Delta = -0,05$; $s\gamma = 0,05$; $\beta_0 = 0$, $\theta\gamma = 0$	116
Figura 47 – Posição da interface indicadas em verde e em vermelho em comparação aos formatos esperados de Wulff de equilíbrio em $t^*=0$ (a) e Wulff cinético em $t^*=2,5e4$ (b), nas seguintes condições: $\beta = 30$, $s\gamma = 0.05$; $ak = 0.3$; $sk = 64$; $\Delta = -0.5$	116
Figura 48 – Campos de temperaturas calculados para diferentes intensidades de anisotropia da energia interfacial: (a) $s\gamma = 0.0$ (isotrópico) no tempo $t^* = 2 \cdot 10^6$; (b) $s\gamma = 0.05$ no tempo $t^* = 10^6$, em ambos os casos a largura da imagem plotada em sua base é de 10000. As linhas são curvas de nível para $\phi=0$. Condições de simulação: $\Delta = -0.5$, $\varepsilon_0 = 5$, $\beta_0 = 3$, $\eta k = 1$, $\theta\gamma = \theta k = 45^\circ$ e domínio 12000x12000 em (a) e 10000 x 10000 em (b).....	117
Figura 49 – Campo de temperaturas calculado no instante $t^* = 5 \times 10^4$ considerando um domínio de 1500x1500 para diferentes espessuras de interface difusa: (a) $\varepsilon_0 = 10$; (b) $\varepsilon_0 = 8$; (c) $\varepsilon_0 = 6$; (d) $\varepsilon_0 = 5$; (e) $\varepsilon_0 = 4$; (f) $\varepsilon_0 = 2$. As linhas no quadrante superior direito são curvas de nível para $\phi=0$ nos instantes $t^* = 1 \times 10^4$, 2×10^4 , 3×10^4 , 4×10^4 e 5×10^4 . ($\beta = 0$, $\Delta = -0.55$, $s\gamma = 0.05$, $\eta k = 1$, $\theta\gamma = \theta k = 45^\circ$).	120
Figura 50 – Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho ($\varepsilon_0 = 6$) e calculado pelo modelo clássico, solucionado pelo método de Green e apresentado por Karma e Rappel (KR) (KARMA; RAPPEL, 1998) para $\beta = 0$, $\Delta = -0.55$, $s\gamma = 0.05$, $\eta k = 1$, $\theta\gamma = \theta k = 0^\circ$	121
Figura 51 - Velocidade da ponta dendrítica em estado-estacionário e na direção x^* calculada pelo presente modelo, pelo modelo clássico (Green) e por Karma e Rappel (KR) (KARMA; RAPPEL, 1998) em função da espessura da interface difusa (ε_0) para $\beta = 0$, $\Delta = -0.55$, $s\gamma = 0.05$, $\eta k = 1$, $\theta\gamma = \theta k = 45^\circ$	122
Figura 52 – Campos de temperaturas calculados no instante 2.5×10^5 para diferentes intensidade de anisotropia da energia interfacial: (a) $s\gamma = 0.01$; (b) $s\gamma = 0.05$ (c) $s\gamma = 0.07$ (d) $s\gamma = 0.15$ (e) $s\gamma = 0.25$ (f) $s\gamma = 0.6$. As linhas são curvas de nível para $\phi=0$, em (a) está indicada a posição da interface no tempo $t^* = 10^6$ com uma linha tracejada. Condições de simulação: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0 = 5$, $\beta_0 = 3$, $\eta k = 1$, $\theta\gamma = \theta k = 45^\circ$ e domínio 5000 x 5000.....	124

Figura 53 Inclinação local da interface em função da coordenada angular no instante 2.5×10^5 , considerando um domínio de 5000×5000 para diferentes intensidades de anisotropia da energia interfacial: $s\gamma = 0.01$; $s\gamma = 0.05$; $s\gamma = 0.07$; $s\gamma = 0.15$ e $s\gamma = 0.25$. As linhas são curvas de nível para $\phi=0$. Condições de simulação: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 3$, $\eta_k = 1$ e $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$	125
Figura 54 - Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho ($\varepsilon_0^* = 5$) e calculado pelo modelo de Ivantsov com (a) $s\gamma = 0.01$; $t^* = 4 \cdot 10^5$; (b) $s\gamma = 0.05$; $t^* = 5 \cdot 10^4$; (c) $s\gamma = 0.15$; $t^* = 5 \cdot 10^4$. Em c, é apresentado um zoom da região próxima à ponta. Condições $\beta^* = 0$, $\Delta = -0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$... 127	127
Figura 55 – Solução da função f extraídas de Brener (1991) e através da eq. (123) indicado pelas letras AG.	129
Figura 56 – Comparação dos resultados obtidos através dos modelos de Brener (eq. (122)), Alexandrov e Galenko (eq. (123) com $\sigma_0 = 30,14$ e pelo modelo de campo de fases para diferentes anisotropias. Sendo considerado o super-resfriamento indicado na Eq. (120), que resultou em $Pt = 0,2569$. Condições: $\beta_0^* = 0$; $\eta_k = 1$; $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$; $\Delta = -0.55$; domínio de 12000×12000 para $s\gamma = 0.01$ e 0.05 e 2500×2500 para $s\gamma = 0.15$	130
Figura 57 – Velocidade e raio de curvatura da ponta dendrítica em estado-estacionário nas espessuras da interface difusa $\varepsilon_0^* = 2$ e 5 em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de intensidade de anisotropia. ($\beta^* = 3$, $\Delta = -0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio de 5000×5000).	133
Figura 58 - Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho para diferentes intensidades de anisotropia da energia interfacial $s\gamma$, reposicionadas para que a ponta esteja na origem do gráfico. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000 , $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 3$, $\theta_k = 45^\circ$, e $\eta_k = 1$. 134	134
Figura 59 – Velocidade de ponta dendrítica em função do super-resfriamento com elevadas anisotropias da energia interfacial ($s\gamma = 0.15$) e equilíbrio local ($\beta_0^* = 0$) calculados pelo modelo de campo de fases deste trabalho e no publicado por Kim e Kim (2005) ($\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 1500×1500)......	134
Figura 60 – Número de Peclet da ponta dendrítica em estado estacionário na espessura adimensional $\varepsilon_0^* = 5$ em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de amplitude de anisotropia. Condições: $\beta^* = 0$ e 3 , $\Delta = -0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 5000×5000	136

Figura 61 - Número de Peclet e contante de estabilidade da ponta dendrítica em estado estacionário na espessura adimensional $\varepsilon_0^* = 5$ em $t^* = 5e5$ para $\Delta \geq 0,45$ e $t^* = 1e6$ para $\Delta < 0,45$, para diferentes super-resfriamentos. Condições: $\beta^* = 0$, $s_\gamma = 0.05$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 12000×12000	137
Figura 62 – Constante de estabilidade da ponta dendrítica em estado estacionário na espessura adimensional $\varepsilon_0^* = 5$ em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de amplitude de anisotropia. Condições: $\beta^* = 0$ e 3 , $\Delta = -0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 5000×5000	137
Figura 63 – Efeito do coeficiente cinético sobre o número de Peclet de ponta dendrítica em $t^* = 2,5 \times 10^5$ para $\beta < 10$ e $t^* = 2 \times 10^6$ para $\beta \geq 10$. Condições: domínio 9000 por 9000 , $s_\gamma = 0.05$, $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0^* = 5$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e $\eta_k = 1$	138
Figura 64 – Efeito do coeficiente cinético (a) e recíproco do coeficiente cinético (b) sobre a velocidade e raio de ponta dendrítica em $t^* = 2,5 \times 10^5$ para $\beta < 10$ e $t^* = 2 \times 10^6$ para $\beta \geq 10$. Condições: domínio 9000 por 9000 , $s_\gamma = 0.05$, $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0^* = 5$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e $\eta_k = 1$	139
Figura 65 – Frações de super-resfriamento cinético ($\Delta T k^* = -V^* \beta^* / \Delta$), de curvatura ($\Delta T c^* = -1 / (R^* \Delta)$) e difusivo ($\Delta T t^* = 1 - \Delta T k^* - \Delta T c^*$) da ponta dendrítica em função do coeficiente s_γ em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de amplitude de anisotropia. ($\beta^* = 3$, $\varepsilon_0^* = 2$, $\Delta = -0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio de 5000×5000).	140
Figura 66 – Gráfico em coordenadas polares do recíproco da função de anisotropia utilizada para definir o coeficiente cinético (Eq. (127)) para $s_k = 0.05$ e $\theta_k = 45^\circ$..	141
Figura 67 – Campo de temperatura e curva de nível para $\phi = 0$ calculados pelo presente modelo considerando um domínio de 4000×4000 , $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e $\Delta = -0.80$: (a) $\varepsilon_0^* = 4$, $s_k = 0.05$; (b) $\varepsilon_0^* = 5$, $s_k = 0.05$; e (c) $\varepsilon_0^* = 5$, $s_k = 0$. O campo de temperaturas está apresentado para $t^* = 2 \times 10^5$ e as curvas de nível indicando a interface estão mostradas em instantes crescentes $t^* = 1 \times 10^5$ (cinza) e 2×10^5 (preta).....	143
Figura 68 – Velocidade de crescimento da ponta dendrítica em função do tempo para diferentes espessuras da interface difusa ε_0^* e temperaturas iniciais Δ considerando uma intensidade de anisotropia do coeficiente cinético igual a $s_k = 0.05$ e inclinação de $\theta_k = 45^\circ$. A curva de velocidade obtida pelo modelo clássico, calculada por Karma e Rappel (KARMA; RAPPEL, 1998) pelo método da função de Green para o estado estacionário também está mostrada.	144

Figura 69 - Campos de temperatura e interface sólido-líquido ($\phi = 0$) em $t^*=1,25 \times 10^6$ com coeficientes de anisotropia: (a) $ak = sk = 0$ (sem anisotropia); (b) $ak = 0.3$ e $sk = 2$; (c) $ak = 0.3$ e $sk = 64$; (d) $ak = 2$ e $sk = 2$; (e) $ak = 2$ e $sk = 64$. Na figura (f) estão apresentados os recíprocos das respectivas funções de anisotropia em coordenadas polares. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 10$, $\theta_k = 45^\circ$ e $\eta\gamma = 1$ 146

Figura 70 - Campos de temperatura e interface sólido-líquido ($\phi = 0$) em $t^*=1,25 \times 10^6$ com coeficientes de anisotropia: (a) $ak = sk = 0$; (b) $ak = 0.3$ e $sk = 2$; (c) $ak = 0.3$ e $sk = 64$; (d) $ak = 2$ e $sk = 2$; (e) $ak = 2$ e $sk = 64$. Na figura (f) está o recíproco das respectivas funções de anisotropia em coordenadas polares. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 30$, $\theta_k = 45^\circ$ e $\eta\gamma = 1.147$

Figura 71- Orientação da interface em função da coordenada angular da interface à uma distância de 200 da ponta em $t^*=1,25 \times 10^6$ com coeficientes cinéticos (a) $\beta = 10$ e (b) $\beta = 30$. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\theta_k = 45^\circ$ e $\eta\gamma = 1$ 148

Figura 72 - V^* , R^* e δ de ponta dendrítica em função de ak em $t^*=10^6$ com: (a) $\beta_0^* = 3$; (b) $\beta_0^* = 10$ (c) $\beta_0^* = 30$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $sk = 2$ e $\eta\gamma = 1$ 150

Figura 73 - Campos de temperatura e interface sólido-líquido ($\phi = 0$) em $t^*=10^6$ com coeficientes de anisotropia: (a) $ak = 0,4$; (b) $ak = 0.6$; (c) $ak = 1,5$; (d) $ak = 2$. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 30$, $\theta_k = 45^\circ$, $sk = 2$ e $\eta\gamma = 1$ 151

Figura 74 – Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho para diferentes intensidades de anisotropia do coeficiente cinético ak , reposicionadas para que a ponta esteja na origem do gráfico. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 30$, $\theta_k = 45^\circ$, $sk = 2$ e $\eta\gamma = 1$ 152

Figura 75 – Pt e σ^* da ponta dendrítica em estado estacionário em função de ak com (a) $\beta_0^* = 3$; (b) $\beta_0^* = 10$; (c) $\beta_0^* = 30$. A linha tracejada horizontal representa a solução do número de Peclet desenvolvida por Ivantsov, a linha tracejada vertical indica a região que possivelmente possui arestas. Condições: $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $sk = 2$ e $\eta\gamma = 1$ 154

Figura 76 – Recíproco da função de anisotropia do coeficiente cinético em função da orientação para diferentes coeficientes sk , com (a) $ak = 1$ e (b) $ak = 2$ 156

Figura 77 - V^* e R^* da ponta dendrítica em função do coeficiente sk no tempo $t^*=2.5 \times 10^5$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 3$ (em preto) e $\beta_0^* = 30$ (em azul), $ak = 1$ e $\eta\gamma = 1$.	157
Figura 78 - P_t da ponta dendrítica em função do coeficiente sk no tempo $t^*=2.5 \times 10^5$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 3$ e 30 , $ak = 1$ e $\eta\gamma = 1$.	158
Figura 79 – Frações de super-resfriamentos da interface sólido-líquido nas ponta dendrítica em estado estacionário em função de ak em $t^*=10^6$ com (a) $\beta_0^* = 3$; (b) $\beta_0^* = 10$; (c) $\beta_0^* = 30$, a linha tracejada indica a posição onde $ak = 2$, onde sabe-se que o raio de ponta é próximo ao da espessura da interface. Condições: $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $sk = 2$ e $\eta\gamma = 1$.	160
Figura 80 – Frações de super-resfriamento cinético ($\Delta T k^* = -V^* \beta^* / \Delta$), de curvatura ($\Delta T c^* = -1 / (R^* \Delta)$) e difusivo ($\Delta T t^* = 1 - \Delta T k^* - \Delta T c^*$) da ponta dendrítica em função do coeficiente sk no tempo $t^*=2.5 \times 10^5$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 3$, $ak = 1$ e $\eta\gamma = 1$.	162
Figura 81 - Imagens calculadas das dendritas equiaxiais com baixas anisotropias da energia interfacial ($s\gamma = 0.05$) considerando um domínio de 10000×10000 , no instante $t^*=10^6$, $\Delta = -0.5$ e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$, utilizando os seguintes coeficientes de anisotropia do coeficiente cinético: (a) $ak = 0.3, sk = 2$; (b) $ak = 0.3, sk = 64$; (c) $ak = 2, sk = 2$; (d) $ak = 2, sk = 64$. As figuras inseridas apresentam um zoom com distância de 1000 no eixo X^* na região da ponta com os campos de temperatura.	165
Figura 82 - Imagens calculadas das dendritas equiaxiais com baixas anisotropias da energia interfacial ($s\gamma = 0.15$) utilizando diferentes condições de anisotropia e considerando um domínio de 20000×20000 nas figuras (a) e (b) e 10000×10000 nas (c) e (d), no instante $t^*=10^6$, $\Delta = -0.5$ e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$, utilizando os seguintes coeficientes de anisotropia do coeficiente cinético: (a) $ak = 0.3, sk = 2$; (b) $ak = 0.3, sk = 64$; (c) $ak = 2, sk = 2$; (d) $ak = 2, sk = 64$. A base da figura em todos os casos representa um comprimento de 10000 no eixo X^* . As figuras inseridas apresentam um zoom com distância de 1000 no eixo X^* na região da ponta com os campos de temperatura.	166
Figura 83 – Orientação da interface em função do ângulo entre o eixo X^* e a posição da interface, para $s\gamma = 0.05$ (a) e $s\gamma = 0.15$ (b), nas seguintes condições: $\beta^* = 3$; $\Delta = -0.5$ e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$.	167

Figura 84 - Razão do super-resfriamento cinético com os super-resfriamentos de curvatura e cinético em função da coordenada angular dos pontos da interface próximos à ponta dendrítica para $s\gamma = 0.05$ (a) e $s\gamma = 0.15$ (b), nas seguintes condições: $\beta^* = 3$; $\Delta = -0.5$, e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$	169
Figura 85 – Fluxograma do programa de computador implementado para solucionar as equações do modelo de campo de fases.	196

Lista de Símbolos

ΔT_c	Super-resfriamento de interface sólido-líquido devido à curvatura (K)
t	Tempo (s)
γ	Energia interfacial da interface sólido-líquido ($J m^{-2}$)
T_m	Temperatura de Fusão (K)
L	Calor latente ($J m^{-3}$)
κ	Curvatura (m^{-1})
θ	Orientação da interface ($^\circ$)
ΔT_k	Super-resfriamento de interface sólido-líquido devido à cinética de anexação de átomos (K)
ΔT_c	Super-resfriamento de interface sólido-líquido devido energia interfacial (K)
V_n	Velocidade normal da interface ($m s^{-1}$)
V	Velocidade de solidificação ($m s^{-1}$)
$G_{S,L}^T$	Gradiente de temperatura à frente da interface no líquido (L) ou sólido (S)
G_L^C	Gradiente de soluto à frente da interface no líquido
μ	Coeficiente cinético linear de super-resfriamento ($m s^{-1} K^{-1}$)
T_i	Temperatura da interface (K)
m	Coeficiente angular da curva <i>liquidus</i>
L_e	Número de Lewis
σ^*	Parâmetro de estabilidade dendrítica
P_t	Número de Peclet
T_o	Temperatura inicial (K)
$c_{S ou L}$	Concentração de soluto no líquido (L) ou sólido (S) (%)
$D_{S,L}$	Difusividade de soluto no líquido (L) ou sólido (S) ($m^2 s^{-1}$)
$K_{S,L}$	Condutividade térmica no líquido (L) ou sólido (S) ($J m^{-1} K^{-1}$)
k	Coeficiente de particionamento de soluto
k_v	Coeficiente de particionamento de soluto após correção
C_p	Capacidade térmica ($J m^{-3} K^{-1}$)
ΔG	Variação de energia livre pela adição aleatória de átomos na superfície

N_A	Número de átomos adicionados à superfície
N	Número de possíveis locais para um átomo ser adicionado
k_B	Constante de Boltzmann ($m^2kg s^{-2}K^{-1}$)
ΔS_f	Variação de entropia na fusão ($J m^{-3}K^{-1}$)
R_g	Constante dos gases ($J mol^{-1}K^{-1}$)
α_J	Parâmetro de Jackson
Q_S	Energia de ativação para a perda de átomos pelo sólido
Q_L	Energia de ativação para a ganho de átomos pelo sólido
v_{step}	Velocidade de crescimento lateral ($m s^{-1}$)
λ_o	Espaçamento de degraus (m)
d	Elevação do degrau (m)
G_L^T	Gradiente de temperatura no líquido
G_L^c	Gradiente constitucional
c_o	Concentração média do líquido
A	Amplitude da perturbação
ω	Frequência da perturbação
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thompson
$b_{S,L,c}$	Constantes do modelo MS
$\xi_{L,S,C}$	Constantes do modelo MS
Ψ	Taxa de aumento de amplitude
v	Energia adimensional associada a um contorno
Λ	Número morfológico
s_γ	Intensidade de anisotropia da energia interfacial
γ_o	Energia interfacial média
R_{nucl}^c	Raio crítico de nucleação (m)
a	Número de ondas
ω	Modo de perturbação
ΔT	Super-resfriamento em relação à temperatura de fusão (K)
m_l	Coeficiente angular da linha <i>liquidus</i> corrigido pela velocidade de solidificação
k_v	Coeficiente de particionamento corrigido pela velocidade de solidificação
P_t	Peclét térmico

P_c	Peclét soluto
$\xi_{t,pc}$	Constantes de estabilidade para crescimento dendrítico
σ^*	Constante do modelo de estabilidade morfológica
K_0	Função de Bessel modificada de ordem zero
δ	Comprimento de difusão térmica (m)
\mathbf{n}	Vetor unitário normal à interface
V_{tip}	Velocidade de ponta dendrítica ($m s^{-1}$)
ε	Fator de gradiente do parâmetro de fases
ϕ	Parâmetro de fases
F	Funcional da energia livre
W	Altura da barreira de transformação sólido-líquido
p	Uma função de interpolação da energia livre na interface difusa
η_γ	Função de anisotropia da energia interfacial
$\Delta\eta_\gamma$	Amplitude da função de anisotropia da energia interfacial
g	Função que introduz uma energia adicional na região de transição do sólido para líquido
f_e	Função de fonte de energia
θ_0	Ângulo de orientação em relação ao eixo x
j	Modo de anisotropia
M	Mobilidade do Parâmetro de fases
$\alpha_{S,L}$	Condutividade térmica no sólido (S) ou líquido (L) ($m^2 s^{-1}$)
α	Condutividade térmica assumindo $\alpha_L = \alpha_S = \alpha$ ($m^2 s^{-1}$)
d_o	Capilaridade térmica (m)
η_k	Anisotropia do recíproco do coeficiente cinético
s_k	Constante de anisotropia
α_k	Intensidade do aumento do coeficiente cinético da direção <10> em relação ao <11>
V_{ol}	Volume (m^3)
$a_{1,2}$	Constantes do modelo de interface fina
β	Coefficiente cinético ($s m^{-1}$)
s_γ^c	Intensidade de anisotropia crítica
θ_m	Ângulo limite para regularização

d_p	Capilaridade térmica pelo modelo de campo de fases (m)
R^*	Raio da interface adimensional
β_0^*	Coefficiente cinético médio adimensional
V_n^*	Velocidade normal adimensional
x^*, y^*	Coordenadas adimensionais
ε_0^*	Espessura da interface difusa adimensional
v	Energia adimensional associada a um contorno
M^*	Mobilidade adimensional
Δt^*	Passo de tempo adimensional
R_c	Raio crítico de nucleação (m)
R_o^*	Raio inicial de interface adimensional
R_{eq}^*	Raio crítico de equilíbrio adimensional
R_{STB}^*	Raio crítico de instabilidade adimensional
R_c	Raio crítico de instabilidade (m)
V_x^*	Velocidade adimensional no eixo x^*
C_1	Constante para redução da Variação de redução de super-resfriamento
$\delta\Delta_{min}$	Super-resfriamento mínimo para parada de simulação
$\delta\Delta$	Variação de redução de super-resfriamento
T^*	Temperatura adimensional
Δ	Super-resfriamento adimensional
$L_{x,y}$	Comprimento do domínio nos eixos x^* (X) ou y^* (Y) adimensional
V_D	velocidade máxima de propagação de soluto ($m s^{-1}$)
d	Escada de comprimento, contante arbitrária
h	Entalpia por unidade de volume
n	Geometria do sólido
η	Função degrau de Heaviside
δ_d	Função de Dirac
$\phi_{tanh,o}$	Função de tangente hiperbólica inicial
$\phi_{eq,o}$	Função de equilíbrio inicial
x_R^*	Coordenada x^* da posição da interface do formato Wulff
y_R^*	Coordenada y^* da posição da interface do formato Wulff

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivo	4
3	Revisão da Literatura	5
3.1	Modelo clássico de solidificação	5
3.2	Cinética Interfacial de crescimento	7
3.2.1	Modelo de crescimento contínuo	9
3.2.2	Modelo de crescimento lateral	10
3.3	Instabilidades morfológicas da interface sólido-líquido	11
3.4	Crescimento dendrítico equiaxial	19
3.5	Propriedades interfaciais anisotrópicas	21
3.6	Método do campo de fases	26
4	Metodologia	38
4.1	Desenvolvimento das equações do modelo de campo de fases	38
4.2	Parâmetros do modelo de campo de fases	41
4.3	Funções de anisotropia da energia interfacial e do coeficiente cinético	42
4.3.1	Regularização da função de anisotropia da energia interfacial	44
4.4	Resumo das equações do modelo clássico e do modelo de campo de fases	47
4.5	Raio de curvatura e temperatura da interface	52
4.6	Resolução numérica das equações do modelo de campo de fases	53
4.7	Solução das equações do modelo clássico pelo método de green	54
4.7.1	Solidificação esférica em domínio unidimensional	57
4.7.2	Solidificação cilíndrica em domínio unidimensional	58
5	Resultados e discussões	60
5.1	Crescimento equiaxial não-dendrítico	63
5.1.1	Crescimento isotrópico esférico e cilíndrico sem anisotropias	63

5.1.2	Equilíbrio com anisotropia da energia interfacial	88
5.1.3	Crescimento com anisotropia da cinética interfacial	98
5.1.4	Crescimento com anisotropia simultânea da cinética e energia interfacial 103	
5.2	Crescimento equiaxial dendrítico	117
5.2.1	Crescimento com anisotropia da energia interfacial	118
5.2.2	Crescimento com anisotropia da cinética interfacial	140
5.2.3	Crescimento com anisotropia simultânea da cinética e energia interfacial 163	
6	Conclusões.....	170
7	Referências.....	172
8	Apêndice A – Modificação da equação de CS.....	193
9	Apêndice B – Discretizações das equações.....	194
10	Apêndice C – Fluxograma dos procedimentos de simulação do software desenvolvido	196

1 Introdução

O crescimento de sólidos facetados durante a solidificação ou cristalização a partir de soluções representa um importante fenômeno presente em alguns processos de fabricação de diversos materiais. Como exemplo, pode-se citar a solidificação unidirecional de lingotes de silício para a indústria fotovoltaica (DUFFAR; NADRI, 2010; WU, B *et al.*, 2009) e a solidificação de peças fabricadas em ligas do sistema Al-Si (onde há o crescimento de agulhas de Si) em moldes de fundição (WANG, RUYAO; LU; HOGAN, 1997). A microestrutura facetada resultante da solidificação desses materiais normalmente tem efeito nas suas propriedades de serviço ou nas propriedades necessárias aos processos posteriores de fabricação. Portanto, o desenvolvimento de métodos teóricos, como a modelagem matemática, para a previsão dessas microestruturas pode auxiliar significativamente na produção dos materiais onde ocorre a formação de algum tipo de fase facetada.

De forma geral, as facetas que aparecem na interface sólido-líquido estão associadas às anisotropias da cinética interfacial (“attachment kinetics”) e da energia da interface sólido-líquido (FUJIWARA, KOZO, 2012). O modelo clássico de solidificação aceito atualmente é capaz de prever a solidificação com interfaces sólido-líquido facetadas (ALEXANDROV, DMITRI V; GALENKO, 2020; DANTZIG; RAPPAZ, 2016; TOROPOVA *et al.*, 2022). No modelo clássico, o líquido e o sólido são considerados domínios diferentes, separados por uma interface sólido-líquido assumida como uma superfície matemática ideal, ou seja, sem espessura (interface aguda – “*sharp interface*”) (STEFANESCU, 2009). O modelo clássico vem sendo estudado e aplicado com sucesso há mais de um século (CRANK, 1987; JOSEF STEFAN, 1889), porém as dificuldades na resolução de suas equações dependem de cada caso estudado e, muitas vezes, impedem a obtenção de uma solução, principalmente quando se tem morfologias complexas como as dendríticas.

Uma técnica alternativa para a resolução do modelo clássico que vem sendo desenvolvida intensamente nas últimas décadas é o método do campo de fases (“*phase-field method*”) (BOETTINGER *et al.*, 2002; VAN DER WAALS, 1979). Nesse método, a interface sólido-líquido é denominada de interface difusa, pois é considerada como uma região de transição com espessura finita, mas relativamente

fina. Nessa abordagem, as fases sólida e líquida e a região da interface sólido-líquido são todas consideradas como partes de um mesmo domínio ("one-domain method"). A espessura da interface difusa deve ser suficientemente reduzida, mas ainda finita no modelo clássico, para que a solução das equações do modelo clássico seja obtida utilizando-se o método do campo de fases. Nessa condição, diz-se que o modelo do campo de fases é quantitativo, ou seja, fornece a solução do modelo clássico (KARMA; RAPPEL, 1998). Devido às limitações computacionais, muitas vezes não é possível se trabalhar com uma interface difusa de espessura suficientemente reduzida para se ter a solução do modelo clássico. Nesses casos, o modelo do campo de fases é considerado qualitativo.

O tempo computacional necessário para simular domínios maiores (por exemplo, um domínio abrangendo diversos grãos) utilizando um modelo de campo de fases quantitativo ainda é proibitivo. Apesar dessas limitações, o modelo de campo de fases tem mostrado sucesso na simulação de diversas condições (ALBANI *et al.*, 2021; CHEN, LONG-QING, 2002) e tem sido beneficiado por métodos que possibilitam o aumento da espessura da interface difusa sem excessiva perda de precisão na obtenção da solução do modelo clássico (CHEN, C. C.; LIN; LAN, 2014; ECHEBARRIA *et al.*, 2004; VETSIGIAN; GOLDENFELD, 2003).

O método do campo de fases tem sido utilizado para solucionar numericamente as equações do modelo clássico de solidificação com anisotropias relativamente elevadas tanto no coeficiente cinético de crescimento (anisotropia da cinética interfacial) como na energia da interface sólido-líquido. Essas anisotropias elevadas geralmente induzem a formação de facetas nas interfaces sólido-líquido, mas é necessária a utilização de funções e métodos especiais, além de maiores cuidados com a malha numérica (KASAJIMA *et al.*, 2003; KIM, SEONG GYOON; KIM, 2005; LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014; MILLER *et al.*, 2008). A presença de facetas na interface causa o aparecimento de arestas e vértices, que no caso de uma interface aguda têm raio de curvatura zero e, portanto, podem resultar em problemas para se definir as condições necessárias para o modelo quantitativo de campo de fases.

Várias abordagens qualitativas e quantitativas foram propostas para simular interfaces sólido-líquido facetadas. Dentre elas, a elevada anisotropia da energia interfacial foi considerada como o fator mais importante para impor o aparecimento de facetas, adotando-se ou não o equilíbrio termodinâmico local na interface (BOLLADA;

JIMACK; MULLIS, 2018; DEBIERRE *et al.*, 2003; KIM, SEONG GYOON; KIM, 2005; WANG, JINCHENG; INATOMI, 2010). Quando se assume o equilíbrio local, tanto a cinética interfacial como a sua anisotropia é desprezada, resultando em um super-resfriamento cinético nulo (BERGMANN *et al.*, 2017; CANTÙ; POPESCU; MILLER, 2012; KASAJIMA *et al.*, 2003). No entanto, substâncias reais que apresentam elevadas anisotropias na energia interfacial também apresentam elevadas anisotropias do coeficiente cinético, e, portanto, essa abordagem não é fisicamente realista.

Estudos com o modelo de campo de fases foram realizados para se investigar o efeito de elevadas anisotropias do coeficiente cinético, mostrando que também podem ter forte influência na morfologia do sólido e na formação de interfaces facetadas (MIURA, 2013; UEHARA; SEKERKA, 2003). A combinação das anisotropias do coeficiente cinético e da energia interfacial foram investigadas em diversos trabalhos com objetivos de determinar o efeito mais proeminente sobre a morfologia (BRENER; MEL'NIKOV, 1991; IHLE, 2000; WANG, SHUN-LIEN; SEKERKA, 1996) e também as condições necessárias para se reproduzir as morfologias observadas experimentalmente (ALBANI *et al.*, 2019, 2021; BERGMANN *et al.*, 2017; BRAGARD *et al.*, 2002; LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014). Porém, poucos estudos foram conduzidos para se verificar o efeito simultâneo de elevadas anisotropias tanto no coeficiente cinético (ou seja, na cinética interfacial) como na energia interfacial utilizando-se o modelo de campo de fases durante o crescimento equiaxial (WANG, SHUN-LIEN; SEKERKA, 1996).

2 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito das anisotropias da cinética interfacial (cinética interfacial de anexação de átomos - “attachment kinetics”) e da energia interfacial tanto na morfologia como na cinética global de crescimento de um sólido durante a solidificação equiaxial de uma substância pura em um domínio bidimensional. Pretende-se analisar principalmente o efeito das forças de anisotropia isoladamente ou combinadas (anisotropias simultâneas) no formato dendrítico e não-dendrítico, na velocidade de crescimento do sólido e nas duas etapas cinéticas envolvidas durante o crescimento (cinética interfacial e da transferência de calor) no regime estacionário.

3 Revisão da Literatura

O crescimento de um sólido a partir de um meio líquido pode resultar na formação de diversas morfologias sólidas que são consequências das propriedades do material e das condições de solidificação. Uma importante propriedade é a anisotropia de diferentes fenômenos atuando na interface sólido-líquido, como a cinética de anexação de átomos (cinética interfacial – “attachment kinetics”) e a energia interfacial. As equações do modelo clássico de solidificação, que considera a interface sólido-líquido como uma superfície sem espessura, é capaz de prever as morfologias do sólido durante o crescimento equiaxial considerando esses dois tipos de anisotropias. Durante o crescimento equiaxial, instabilidades morfológicas localizadas devem aparecer e se desenvolver, resultando em um sólido ramificado, denominado de dendrítico. Uma técnica eficiente para solucionar as equações do modelo clássico considerando as anisotropias interfaciais e prever as morfologias do sólido e suas instabilidades é o método do campo de fases.

Nesse item, as equações do modelo clássico serão apresentadas na seção 3.1 e a cinética interfacial e seus modelos serão ilustrados no item 3.2. No item 3.3, os modelos de instabilidades que levam ao crescimento dendrítico serão apresentados e, no item 3.4, o crescimento dendrítico equiaxial será revisado. Finalmente, os tipos de anisotropias que podem existir na interface sólido-líquido serão discutidos no item 3.5 e o método do campo de fases utilizado para prever o crescimento do sólido sob o efeito dessas anisotropias será apresentado no item 3.6.

3.1 Modelo clássico de solidificação

Durante a solidificação, a movimentação de cada região da interface sólido-líquido define a morfologia do sólido e sua taxa de crescimento. O modelo denominado de “modelo clássico da solidificação” é utilizado para prever essa movimentação e nele assume-se uma interface chamada de “aguda” (“*sharp*”), que é descrita como uma superfície matemática (espessura nula) que separa dois domínios: o do sólido e o do líquido. Na solidificação, geralmente ocorre um aumento da área de interface sólido-líquido, que eleva a energia livre total do sistema. Portanto, esse aumento deve

ser compensado pela liberação de energia livre causada pela solidificação do volume de sólido correspondente (STEFANESCU, 2009).

Considerando uma substância ou liga binária, no modelo clássico existe uma importante relação entre a temperatura local da interface (T_i) ou seu super-resfriamento ($\Delta T = T_m - T_i$), onde T_m é a temperatura de fusão do solvente, a curvatura local (κ) e velocidade normal local (V_n). Essa relação pode ser escrita para um ponto de uma interface tridimensional como (HERRING, 1953; STEFANESCU, 2009):

$$T_i = T_m - \frac{T_m}{L} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\gamma + \frac{d^2\gamma}{d\theta_i^2} \right)_{\theta_1^*, \theta_2^*} \frac{1}{R_i} \right] - \frac{V_n}{\mu(\theta_1^*, \theta_2^*)} + m_i c_i^* \quad (1)$$

onde R_1 e R_2 são os raios de curvatura principais, a curvatura média local $\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$, dependente dos raios de curvatura principais. Quando a energia interfacial γ e o coeficiente cinético μ variam com a orientação local da interface sólido-líquido (θ_1, θ_2), existem anisotropias associadas ao comportamento da interface sólido-líquido, que é o objeto principal de estudo do presente trabalho.

Partes da Eq. (1) representam diferentes tipos de super-resfriamento da interface. O super-resfriamento de curvatura é dado por:

$$\Delta T_c = \frac{T_m}{L} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\gamma + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta_i^2} \right) \frac{1}{R_i} \right] \quad (2)$$

e o super-resfriamento cinético, que é necessário para a existência de um fluxo líquido de átomos do líquido para o sólido ("attachment"), é definido por

$$\Delta T_k = \frac{V_n}{\mu} \quad (3)$$

Essa equação é uma boa aproximação quando o crescimento no nível atômico da interface sólido-líquido ocorre de forma contínua (interface atômica difusa) ou lateral por degraus (interface atômica lisa). Este coeficiente pode ser altamente anisotrópico para interfaces atômicas lisas, que normalmente assumem a morfologia facetada. No caso anisotrópico, para um mesmo super-resfriamento cinético, pode-se ter velocidades de crescimento muito diferentes em orientações diferentes. No caso da solidificação da maioria das fases metálicas, o coeficiente cinético, μ , é suficientemente elevado para que o super-resfriamento

cinético, ΔT_k , possa ser desprezado. Nessa situação, diz-se que existe equilíbrio termodinâmico local na interface sólido-líquido.

Além da equação que define a temperatura ou super-resfriamento local da interface sólido-líquido, podem ser definidas mais duas equações, denominadas de condições de Stefan, a partir da conservação de energia e da espécie química (soluto) na interface. A conservação de energia permite escrever

$$K_S \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_S - K_L \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_L = LV_n \quad (4)$$

onde $K_{L\text{ ou }S}$ é a condutividade térmica calor do líquido (L) ou sólido (S); $\left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_{L\text{ ou }S}$ o gradiente de temperatura normal à interface no sólido ou líquido adjacente. A conservação de soluto implica em

$$D_S \left(\frac{\partial c_s}{\partial n} \right)_S - D_L \left(\frac{\partial c_l}{\partial n} \right)_L = c_l(1 - k)V_n \quad (5)$$

onde $D_{S\text{ ou }L}$ é a difusividade de soluto no líquido (L) ou sólido (S); $\left(\frac{\partial c_{s\text{ ou }l}}{\partial n} \right)_{L\text{ ou }S}$ o gradiente de concentração de soluto normal à interface no líquido ou sólido adjacente e k é o coeficiente de partição de soluto.

Além das três equações apresentadas acima, válidas na interface sólido-líquido, as equações da conservação da energia e das espécies químicas no interior das fases sólida e líquida devem ser definidas, respectivamente, como

$$C_{p,s,l} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K_{s,l} \nabla T_{s,l}) \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_{s,l}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{s,l} \nabla c_{s,l}) \quad (7)$$

onde $C_{p,s,l}$ é capacidade térmica por unidade de volume (calor específico) do sólido ou líquido. O conjunto das equações (1) e (4) a (7) é denominado de modelo clássico da solidificação.

3.2 Cinética Interfacial de crescimento

Na escala atômica, há dois tipos principais de interfaces sólido-líquido: lisas e rugosas (Figura 1). Os dois tipos são uma região de transição entre o sólido e o líquido e apresentam uma espessura finita, que se estende por algumas camadas atômicas.

A interface sólido-líquido atômica rugosa estende-se por cerca de 50 camadas atômicas e, na passagem do líquido para o sólido durante a solidificação, os átomos não possuem posição preferencial de anexação à interface, resultando em um crescimento chamado de contínuo (STEFANESCU, 2009). Esse tipo de interface está esquematizado na Figura 1a.

As interfaces atômica lisas são mais finas, pois são regiões que se estendem ao longo de aproximadamente 5 camadas atômicas e crescem lateralmente (STEFANESCU, 2009). Durante a solidificação, os átomos do líquido são usualmente anexados a degraus existentes na interface. Devido às grandes diferenças na densidade de degraus para diferentes orientações da interface atômica lisa, tem-se elevadas anisotropias de crescimento, que resultam em morfologias microscópicas de sólidos facetados (HURLE; RUDOLPH, 2004). Um exemplo deste tipo de interface está apresentado na Figura 1b.



Figura 1 – Interface atômica (a) rugosa ou (b) lisa (STEFANESCU, 2009) segundo o modelo TLK.

Jackson (1968) propôs uma das primeiras teorias para prever se uma interface é lisa ou rugosa utilizando o modelo conhecido como TLK (“terrace-ledge-kink”) (TILLER, WILLIAM A., 1991), que descreve uma interface sólido-líquido como formada por platôs (“terrace”) de átomos, seguidos por degraus (“ledges”) e arestas nos degraus (“kinks”), como apresentado na Figura 1. No modelo TLK, a energia da interface é calculada para diferentes configurações considerando-se as energias das ligações entre os diferentes tipos de átomos e a entropia dessas configurações. Jackson (1968) adotou uma interface sólido-líquido simples, composta por uma monocamada de átomos (modelo de monocamada atômica) tanto no caso liso como rugoso, e assumiu que a configuração final seria a de menor energia livre, ou seja, de equilíbrio termodinâmico. Se a estrutura de monocamada de equilíbrio apresentasse um número relativamente elevado ou pequeno de degraus, a interface seria considerada atômica lisa, caso contrário, difusa. Foi encontrada a seguinte relação (STEFANESCU, 2009)

$$\frac{\Delta G}{Nk_bT_e} = \alpha_j N_a \frac{N - N_a}{N^2} - \ln \frac{N}{N - N_a} - \frac{N_a}{N} \ln \frac{N - N_a}{N} \quad (8)$$

onde N é o número de átomos na interface, N_a o número de átomos a serem adicionados à interface, k_b é a constante de Boltzmann e T_e a temperatura de equilíbrio. Desse modelo resultou um parâmetro importante, definido como $\alpha_j = \Delta S_f / R_g$, onde ΔS_f é a variação de entropia na fusão e R_g é a constante dos gases. Quando $\alpha_j < 2$, tem-se uma estrutura atômica de interface rugosa, enquanto para $\alpha_j \geq 2$, uma estrutura de interface atômica lisa (WOODRUFF, 1980). As previsões realizadas por esse modelo a partir dos valores de α_j mostraram uma excelente concordância com observações experimentais (KURZ, W.; FISHER, 1998).

Em contrapartida, a teoria proposta por Cahn *et al.* (1964) considera que qualquer tipo de interface possui um crescimento lateral de degraus em super-resfriamentos suficientemente pequenos e contínuo em elevados super-resfriamentos. Há uma região intermediária entre esses, com crescimento misto. Esse modelo corroborou com alguns experimentos, mas ainda são necessárias mais comparações com dados experimentais geralmente de difícil obtenção (JIAN; KURIBAYASHI; JIE, 2004).

De forma geral, durante crescimento, as interfaces rugosas ou lisas tendem a manter a sua estrutura de equilíbrio descrita pelo modelo de Jackson (1968). A movimentação das interfaces durante o crescimento depende, no nível atômico, do fluxo de átomos do líquido para o sólido. A dinâmica de movimentação desses átomos difere entre os dois tipos de interface. Por exemplo, para a interface lisa manter a sua estrutura atômica, os átomos do líquido devem posicionar-se preferencialmente nos degraus, enquanto para a interface difusa seria necessário um posicionamento aleatório. A partir dessas necessidades, foram formulados dois importantes modelos atômicos de crescimento, conhecidos como modelo de crescimento contínuo e modelo de crescimento lateral.

3.2.1 Modelo de crescimento contínuo

O modelo de crescimento contínuo adequa-se melhor à movimentação de interfaces sólido-líquido rugosas, que são a maioria no caso da solidificação de fases metálicas. Nesse modelo, a velocidade da interface foi calculada por Jackson e Chalmers (1956) a partir da diferença entre os fluxos de átomos migrando através da interface no sentido do sólido e do líquido, considerando todos os sítios atômicos na interface como equivalentes, ou seja, sem locais preferenciais para acomodação dos átomos originários do líquido. A diferença entre a temperatura da interface (T_i) e a temperatura de equilíbrio (T_m) foi assumida ser suficientemente reduzida, permitindo linearizar alguns comportamentos e resultando na equação a seguir

$$V_n = \frac{LD_l}{k_B a T_m^2} \Delta T_k = \mu \Delta T_k \quad (9)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e a é a distância interatômica média no líquido. Note que no caso de uma interface plana ($\kappa = 0$) de metais puros, $\Delta T_k = T_m - T_i$.

3.2.2 Modelo de crescimento lateral

O modelo de crescimento lateral por degraus explica melhor a movimentação de interfaces atômica e também pode ser aproximado por uma relação linear com o super-resfriamento cinético. Neste tipo de crescimento, diferentemente do caso da interface rugosa, existem sítios na interface, como os degraus, onde o decréscimo de energia livre é menor quando um átomo do líquido se aloja nesse sítio. Logo, a velocidade de crescimento depende da densidade de degraus, que é uma função da orientação do plano da interface em relação ao reticulado cristalino (WOODRUFF, 1980). Segundo esse modelo, esquematizado na Figura 2, a velocidade normal de crescimento pode ser calculada por

$$V_n = \frac{v_{step} d}{\lambda_o} \quad (10)$$

onde v_{step} a velocidade de crescimento lateral de um degrau, d é a elevação do degrau e λ_o o espaçamento entre os degraus. Para elevados índices de Miller de um mesmo cristal, λ_o é menor e a densidade de degraus é maior, resultando em uma maior velocidade V_n . Foi observado a partir de simulações atomísticas para Si (BEATTY; JACKSON, 2000; BUTA; ASTA; HOYT, 2007) uma variação linear da velocidade de

crescimento lateral (v_{step}) com o super-resfriamento para uma dada orientação. Portanto, o super-resfriamento cinético é diretamente proporcional a V_n e é anisotrópico, dependendo da orientação do plano da interface em relação aos planos cristalinos.

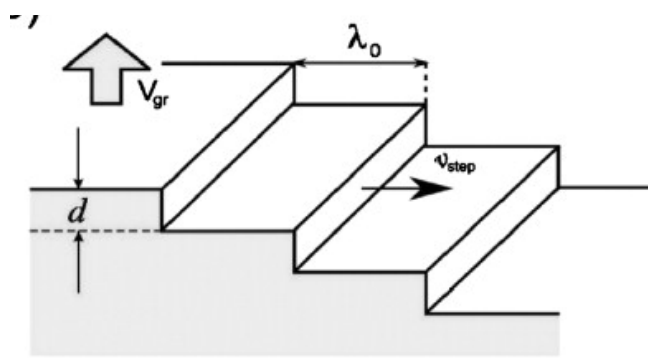


Figura 2 – Esquema do crescimento lateral por degraus em uma interface atômica lisa, sendo que λ_0 é o espaçamento entre degraus, v_{step} a velocidade de crescimento lateral e d a altura de um degrau (SIÓDIAK; SANTAMARÍA-HOLEK; GADOMSKI, 2010).

3.3 Instabilidades morfológicas da interface sólido-líquido

A solidificação pode ser classificada em equiaxial ou colunar. No crescimento equiaxial, o calor latente liberado na interface sólido-líquido durante a solidificação é extraído pelo líquido, que está super-resfriado em relação ao sólido. Nesse tipo de crescimento, uma eventual protuberância que surge em um sólido esférico em crescimento pode-se desenvolver devido à maior extração de calor e de soluto que ocorre junto à ponta da protuberância (Figura 3b). Essa protuberância poderá evoluir até ramificações dendríticas. Na solidificação colunar, por outro lado, o calor latente é extraído pelo sólido e o líquido está superaquecido (KURZ, W.; FISHER, 1998). Nesse caso, uma eventual protuberância (Figura 3a) que surge na interface, apesar de existir uma maior extração de soluto junto à ponta, a extração de calor pelo sólido é dificultada. Logo, no caso de metais puros, onde o soluto não precisa ser extraído, a protuberância encolheria e desapareceria, indicando que a interface plana é estável.

Consequentemente, tanto na solidificação equiaxial como colunar, as taxas de extração de calor e de soluto (no caso de ligas) junto à ponta da protuberância afetam o seu crescimento. Porém, para se prever se essa protuberância evoluirá ou não, também é necessário considerar os efeitos de curvatura e da energia interfacial. Como

a criação de uma protuberância aumenta a energia livre associada à interface, um aumento da energia de interface por unidade de área e um aumento das curvaturas sempre agem no sentido de reduzir o crescimento de protuberâncias.

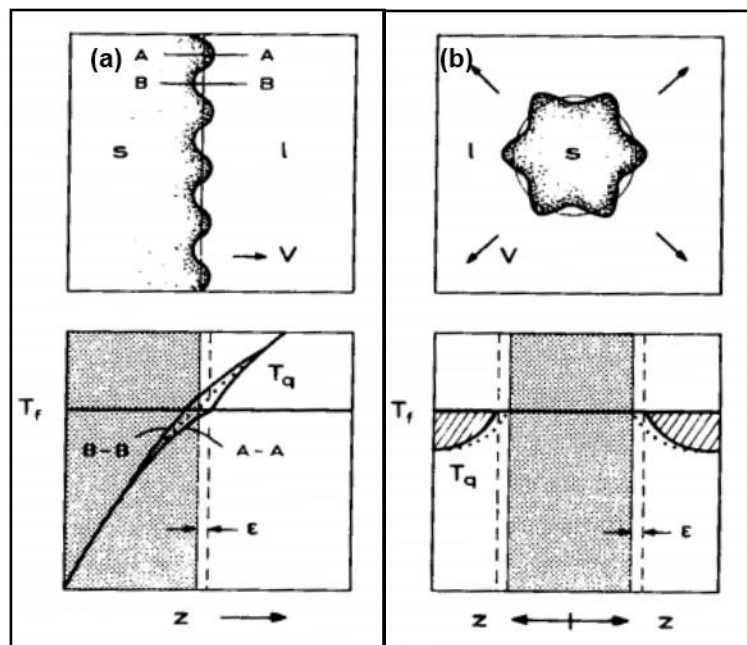


Figura 3 - Crescimentos Colunar (a) e Equiaxial (b) de uma substância pura. No caso colunar, o crescimento de uma instabilidade é amortecido e a interface plana é esperada. Já para o caso equiaxial, os crescimentos das perturbações são esperados (KURZ, W.; FISHER, 1998).

No caso da solidificação de ligas binárias foi proposto um critério quantitativo, denominado de critério do super-resfriamento constitucional (CSC), para determinar se há condições ou não para o crescimento de protuberâncias em uma situação onde o efeito supressor da energia interfacial é desprezível (TILLER, W.A *et al.*, 1953). O critério final, que indica quando a protuberância é suprimida, ou seja, uma interface sem protuberância e estável, é dado por (TILLER, W.A *et al.*, 1953)

$$\frac{G_L^T}{V} \geq -\frac{m_l c_s^* (1-k)}{D_l k} \quad (11)$$

onde V é a velocidade da interface sem perturbação; G_L^T é o gradiente de temperatura normal no líquido adjacente à interface e c_s^* é a concentração de soluto no sólido adjacente.

Mullins e Sekerka (1964) desenvolveram um critério de estabilidade considerando principalmente os efeitos da energia interfacial e das curvaturas, desprezados no desenvolvimento do CSC. No entanto, a energia interfacial foi

considerada isotrópica e o coeficiente cinético suficientemente elevado e isotrópico para que seu efeito fosse desprezível (equilíbrio termodinâmico local). Esses autores (MULLINS; SEKERKA, 1964) assumiram uma interface sólido-líquido inicial contendo uma perturbação senoidal de amplitude tendendo a zero, definida como

$$Z_i = A(t) \sin(\omega x) \quad (12)$$

onde x é um eixo paralelo à linha média da interface; Z_i é a coordenada da posição da interface segundo um eixo perpendicular a x ; $A(t)$ é a amplitude infinitesimal da perturbação e ω é o número de onda da perturbação. Assumindo condições quase-estacionárias para os campos de temperatura e de concentração de soluto, foi possível obter uma expressão para a taxa de crescimento relativa da amplitude da perturbação em função do tempo, dada por

$$\Psi = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{-\frac{T_m}{L} \gamma \omega^2 - [K_L \xi_L G_L^T + K_S \xi_S G_S^T] + m G_L^c \xi_c}{\frac{1}{V} \left(m G_L^c + \frac{K_S G_S^T - K_L G_L^T}{K_L b_L + K_S b_S^*} \right)} \quad (13)$$

onde

$$[\xi_L, \xi_S, \xi_c] = \left[\frac{b_L - \frac{V}{\alpha_L}}{K_L b_L - K_S b_S}, \frac{-b_S + \frac{V}{\alpha_S}}{K_L b_L - K_S b_S}, \frac{b_c - \frac{V}{D_L}}{b_c - (1-k) \frac{V}{D_L}} \right] \quad (14)$$

$$b_L = \frac{V}{2\alpha_L} + \sqrt{\left(\frac{V}{2\alpha_L}\right)^2 + \omega^2} \quad (15)$$

$$b_S = \frac{V}{2\alpha_S} - \sqrt{\left(\frac{V}{2\alpha_S}\right)^2 + \omega^2} \quad (16)$$

$$b_c = \frac{V}{2D_L} + \sqrt{\left(\frac{V}{2D_L}\right)^2 + \omega^2} \quad (17)$$

sendo que $\Gamma = \frac{T_m}{L} \gamma$ é o coeficiente de Gibbs-Thompson; G_L^T o gradiente de temperatura à frente do líquido na interface, G_S^T o gradiente de temperatura à frente do sólido na interface, G_L^c o gradiente do soluto no líquido à frente da interface e V a velocidade de solidificação imposta.

Quando $\Psi > 0$, a perturbação inicial cresce e, quando $\Psi < 0$, essa perturbação decresce e a interface sem perturbações é estável. Seja no crescimento colunar ou

equiaxial, pode-se mostrar que o denominador da Eq. (13) é sempre positivo. Portanto, apenas uma análise do sinal do numerador já indica se a protuberância cresce ou decresce. Nesse caso, uma análise do sinal individual de cada um dos três termos presente no numerador indica que:

- a energia interfacial favorece a estabilidade da interface sem perturbações;
- gradientes de temperatura positivos no sólido e no líquido também estabilizam a interface sem perturbações;
- gradientes de concentração de soluto no líquido, que são quase sempre negativos, auxiliam no crescimento das perturbações.

Coriell e Sekerka (1976) estenderam o modelo proposto por Mullins e Sekerka (1964) e consideraram que a energia interfacial, γ , é anisotrópica e que o super-resfriamento cinético, ΔT_k , não é desprezível e pode sofrer efeitos de anisotropia, equivalente à presença de um coeficiente cinético anisotrópico. A interface sólido-líquido foi descrita em um domínio tridimensional por $Z_i = Z_i(x, y, t)$, onde x e y são dois eixos paralelos à interface sem perturbação e Z_i a coordenada da interface em um eixo perpendicular à interface sem perturbação. A velocidade V_n foi assumida ser uma função (não necessariamente linear) do super-resfriamento cinético (ΔT_k), da concentração do líquido junto à interface (c_l^*) e da orientação (anisotropia) e curvatura locais da interface, definidas a partir das derivadas $\frac{\partial Z_i}{\partial x}$, $\frac{\partial Z_i}{\partial y}$, $\frac{\partial^2 Z_i}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2 Z_i}{\partial x \partial y}$ e $\frac{\partial^2 Z_i}{\partial y^2}$. Logo, é possível incluir anisotropias de crescimento equivalentes às adotadas para o coeficiente cinético e considerar variações de energia interfacial e super-resfriamentos cinéticos que existem conforme a orientação local da interface muda ao longo de uma perturbação. Como as perturbações são consideradas infinitesimais, todas as variações causadas pelas pequenas alterações de orientação foram calculadas por aproximações lineares.

O modelo de Coriell e Sekerka (1976) foi simplificado no Apêndice A para as seguintes condições, semelhantes às do modelo proposto por Mullins e Sekerka (1964): domínio bidimensional e difusividade de soluto no sólido muito menor que a do líquido ($D_s \ll D_l$). A equação resultante, que pode ser comparada com a Eq. (13), está apresentada a seguir

$$\Psi = \frac{-\frac{T_m}{L} \left(\gamma(\theta) + \frac{d^2\gamma(\theta)}{d\theta^2} \right) \omega^2 - \frac{1}{2} (G_S^T + G_L^T) + G_L^C \left[m_l + \frac{\mu_c}{\mu_T} \right] \xi_c - \omega^2 \left(\frac{\mu_{xx}}{\mu_T} \right) + i\omega \left(\frac{\mu_x}{\mu_T} \right)}{\frac{1}{V} \left\{ \frac{(G_S^T + G_L^T)}{2\omega} \left[1 + \frac{(K_S + K_L)\omega}{L\mu_T} \right] + \frac{2G_L^C \left[m_l + \frac{\mu_c}{\mu_T} \right]}{\left[b_c - (1-k) \frac{V}{D_L} \right]} \right\}} \quad (18)$$

onde $\mu_c = \frac{\partial V_n}{\partial c_i^*}$ indica as alterações na etapa cinética causadas por pequenas variações de concentrações de soluto no líquido adjacente à interface; $\mu_x = \frac{\partial V_n}{\partial \left(\frac{\partial z_i}{\partial x} \right)}$ permite incluir a anisotropia de crescimento, pois $\frac{\partial z_i}{\partial x}$ define a orientação local da interface em um domínio bidimensional; $\mu_{xx} = \frac{\partial V_n}{\partial \left(\frac{\partial^2 z_i}{\partial x^2} \right)}$ indica possíveis variações causadas na etapa cinética causada por alterações locais de curvatura e $\mu_T = \frac{\partial V_n}{\partial \Delta T_k}$ indica as alterações de velocidade para pequenas variações em relação ao super-resfriamento cinético existente na interface sem perturbação. Note que, se V_n depende linearmente de ΔT_k como previsto pelos modelos de crescimento contínuo ou lateral (item 3.2), então $\mu_T = \mu$. Quando se considera as variações do coeficiente cinético resultantes apenas da anisotropia, como no caso do presente trabalho, tem-se $\mu_c = \mu_{xx} = 0$. No caso da dependência linear ($\mu = \mu_T$) e sem efeitos de concentração, curvatura ou anisotropia na etapa cinética ($\mu_c = \mu_x = \mu_{xx} = 0$), um super-resfriamento cinético não desprezível (valores de μ relativamente pequenos), calculado por $V_n = \mu \Delta T_k$ não parece determinar se eventuais perturbações devem crescer ou não, mas diminuiriam a velocidade de crescimento ou decréscimo.

Em caso da existência de anisotropia na energia interfacial na forma apresentada pela equação abaixo

$$\gamma(\theta) = \gamma_o (1 + s_\gamma \cos 4\theta) \quad (19)$$

onde s_γ é a intensidade de anisotropia da energia interfacial, θ a orientação da interface e γ_o a energia interfacial média, a rigidez interfacial é dada por

$$\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} = \gamma_o (1 - 15s_\gamma \cos 4\theta) \quad (20)$$

e pode apresentar uma ordem de grandeza maior de anisotropia do que a energia interfacial $\gamma(\theta)$. A Eq. (18) mostra que, na presença de anisotropia da energia

interfacial, há elevada modificação da contribuição estabilizadora do coeficiente de Gibbs-Thompson.

Norris *et al.* (2008) desenvolveu um equacionamento para determinar as condições de estabilidade de interfaces facetadas durante o crescimento colunar. Foram consideradas condições denominadas de “*frozen temperature approximation*” (FTA) (LANGER, 1980), que significam: difusividades térmicas entre sólido e líquido iguais e condução de calor muito maior que a difusão de soluto; desprezando-se ainda a liberação de calor latente de solidificação. Além disso, foi considerado que a difusividade de soluto no sólido é desprezível em comparação à no líquido. Considerando as condições de crescimento nulo das protuberâncias (condição crítica de estabilidade), foi encontrada a seguinte equação,

$$\Lambda^{-1} = 1 - (\gamma(\theta) + \gamma''(\theta))\Gamma\omega^2 - v\omega^4 + \frac{k}{\frac{1}{2}[1 + \sqrt{1 + 4\omega^2}] - (1 - k)} \quad (21)$$

onde v é a energia adimensional associada a um contorno e é assumido muito pequeno e Λ é o número morfológico (NORRIS *et al.*, 2008) e representa a razão do gradiente de temperatura e o constitucional do sistema: quando $\Lambda^{-1} > 0$, a interface é estável, caso contrário, instável. A equação acima mostra que, nas condições estudadas pelo autor, um super-resfriamento cinético não desprezível não tem efeito sobre a estabilidade de uma interface facetada na presença de perturbações eventuais, o que parece concordar com o modelo de Coriell e Sekerka (1976). Segundo Norris *et al.* (2008), a anisotropia da energia interfacial e do coeficiente cinético diminuem a estabilidade da interface a eventuais perturbações (NORRIS *et al.*, 2008). O coeficiente de Gibbs-Thompson na equação (21), Γ , está multiplicado pela rigidez da energia interfacial (Eq. (20)), que reduz drasticamente o efeito estabilizante da energia interfacial, mesmo que não altere o sinal. Em especial, assim que a anisotropia da energia interfacial for elevada ao ponto de tornar negativa a rigidez interfacial, a energia interfacial desestabiliza a interface sem perturbações (NORRIS *et al.*, 2008).

A partir de um método de expansão de variáveis, Ming-Wen *et al.*(2009) observaram no crescimento colunar que o aumento da anisotropia da energia interfacial reduz a estabilidade da interface sem perturbações. A partir de simulações com um modelo de campo de fases, Miller *et al.* (2014) observaram que, se uma

perturbação está crescendo na direção cristalográfica preferencial e a rigidez for negativa nessa orientação, as perturbações crescem mais rapidamente, portanto, dando suporte à observação de Norris *et al.* (2008).

Mullins e Sekerka conduziram uma análise de estabilidade específica para a solidificação equiaxial de um sólido esférico em um líquido super-resfriado (MULLINS; SEKERKA, 1963). Notaram que existe um raio limite abaixo do qual as eventuais perturbações decrescem e acima do qual elas crescem. Esse raio limite pode ser calculado por

$$R_{STB} = \frac{1}{2}(\omega_l + 2)R_c \quad (22)$$

onde l número de onda da perturbação, como exemplo, se a perturbação possuir formato senoidal então $R(\theta, t) = A(t) \sin(\omega\theta)$ e $\omega_l = \frac{K_S}{K_L} \omega(\omega + 2) + (\omega + 1)(\omega + 2)$. O raio crítico de nucleação (R_c) pode ser calculado em um metal puro por (GLICKSMAN, MARTIN EDEN, 2011):

$$R_c = \frac{2\Gamma}{\Delta T} \quad (23)$$

onde $\Delta T = (T_m - T)$. A análise desse raio limite foi estendida para considerar também a existência de um super-resfriamento cinético não desprezível (CHEN, MING WEN *et al.*, 2013; CHEN, MINGWEN; WANG; XU, 2008), encontrando-se a seguinte equação

$$R_{STB} = \frac{1}{4}(\omega_l + 2)R_c \left[1 + \sqrt{1 + 8 \frac{\omega_l}{(\omega_l + 2)^2} \frac{K_L}{LR_{nucl}^c} \frac{1}{\mu}} \right] \quad (24)$$

A equação mostra que uma diminuição do coeficiente cinético, μ , que implica em um aumento do super-resfriamento cinético, aumenta a estabilidade da interface sem perturbações (esférica). Note que essa equação se reduz à Eq. (22) quando $\mu^{-1} = 0$, ou seja, no caso de super-resfriamento cinético desprezível (equilíbrio termodinâmico local). Um mesmo tipo de comportamento do raio limite frente ao coeficiente cinético foi observado por Colin e Vorhees (2016) no caso de um sistema ternário.

No entanto, a solução proposta por Chen *et al.* (2008) não é aplicável ao domínio bidimensional por considerar o crescimento de uma esfera. Uma situação mais próxima ao domínio bidimensional é o crescimento de geometrias cilíndricas. Há

alguns modelos disponíveis para se determinar o crescimento de instabilidades neste tipo de geometria, mas estão em geral limitadas à condição de baixos super-resfriamentos (CORIELL, S.R. R.; HARDY; SEKERKA, 1971; DEBROY; SEKERKA, 1996; MARTIOUCHEV; SELEZNEV; KUZNETSOVA, 2000; MARTYUSHEV; SEREBRENNIKOV, 2006). Esta condição é necessária para que seja possível o uso da solução da posição da interface na forma de $R = A_\lambda \sqrt{t}$, onde A_λ é uma constante (CARSLAW; JAEGER, 1959). Nos trabalhos de Wang e Chen (1980) foi então desenvolvido um modelo para a determinação do raio R onde ocorre o crescimento de instabilidades ocorre quando,

$$\begin{aligned} (\omega^2 - 2) \frac{Vd_o}{\alpha} \frac{R}{R_c} + \frac{\alpha c_p}{\mu L d_o^2} \left(\frac{R}{R_c} \right)^3 \frac{dV}{dt} + \omega(1 - \omega^2) \\ + \frac{Vd_o}{\alpha} \frac{R}{R_c} \left(1 - \frac{R}{R_c} + V \frac{c_p}{\mu L R_c} \right) \left(\frac{Vd_o}{\alpha} \frac{R}{R_c} - \omega + 1 \right) = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

A eq. (25) é aplicada em crescimentos na presença de soluto e requer o conhecimento da velocidade de crescimento em função do tempo, $V(t)$. Os autores a utilizaram nas condições de baixo super-resfriamento, possibilitando o uso da solução $R = A_\lambda \sqrt{t}$. A Tabela 1 apresenta um resumo das teorias de estabilidade discutidas, indicando os efeitos principais considerados.

Tabela 1 – Teorias de estabilidade da interface sólido-líquido para o crescimento colunar (COL) ou equiaxial (EQ): critério do super-resfriamento constitucional (CSC) (TILLER, W.A et al., 1953); Mullins e Sekerka - Colunar (MSC) (MULLINS; SEKERKA, 1964); Coriell e Sekerka (CS) [29]; Norris et al. (Norris) (NORRIS et al., 2008); Mullins e Sekerka – equiaxial (MSEQ) (MULLINS; SEKERKA, 1963); Chen et al. (Chen) (CHEN, MINGWEN; WANG; XU, 2008); Wang e Chen (Wang) (WANG, MAW-LING; CHEN, 1980). Os efeitos considerados ou não nas teorias são: transferência de calor (T); transferência de soluto (c); energia interfacial (γ); anisotropia da energia interfacial ($\gamma(\theta)$); super-resfriamento cinético não desprezível (μ) e anisotropia no coeficiente cinético ($\mu(\theta)$).

Autor	Crescimento	T	c	γ	$\gamma(\theta)$	μ	$\mu(\theta)$	Eq.
CSC	COL	X	X	-	-	-	-	(11)
MSC	COL	X	X	X	-	-	-	(13)
CS	COL	X	X	X	X	X	X	(18)
Norris	COL	X	X	X	X	X	X	(21)
MSEQ	EQ	X	X	X	-	-	-	(22)
Chen	EQ - Esférico	X	X	X	-	X	-	(24)
Wang	EQ-Cilindrico	X	X	X	-	X	-	(25)

3.4 Crescimento dendrítico equiaxial

Estruturas celulares de sólido podem ser formadas como um primeiro estágio após a desestabilização da interface sólido-líquido ao crescimento de perturbações eventuais. Essas estruturas possuem raio de curvatura relativamente elevado e crescem na direção paralela à do fluxo de calor, como mostrado na Figura 4(a) (KURZ, W.; FISHER, 1998). A partir do crescimento celular, como um estágio posterior de desenvolvimento das perturbações, podem-se formar dendritas. As dendritas crescem em direções cristalográficas preferenciais e apresentam ramificações, como mostrado na Figura 4(b) (KURZ, W.; FISHER, 1998).

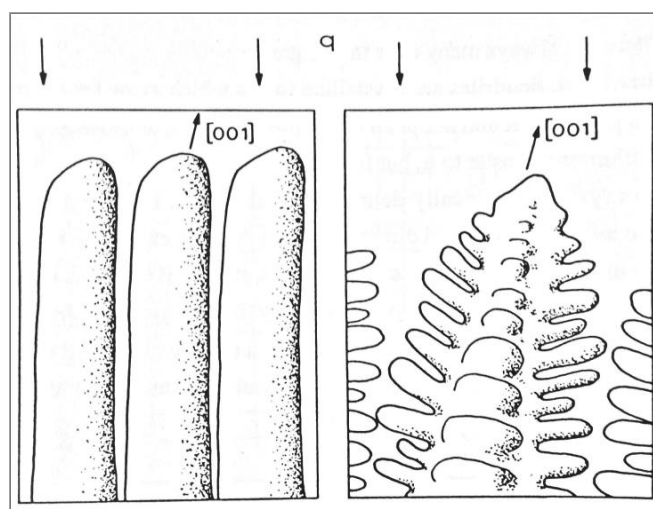


Figura 4 – Estrutura (a) celular e (b) dendrítica (b) durante crescimento (KURZ, W.; FISHER, 1998).

Experimentos mostraram que a ponta dendrítica em crescimento pode atingir estado-estacionário. Nesse caso, a ponta possui um formato semelhante ao de um parabolóide de revolução (TRIVEDI; KURZ, 1994). Assumindo que este formato é a solução do crescimento estacionário da ponta dendrítica, foi possível estimar o produto entre a velocidade de crescimento (V) e o raio da curvatura da ponta dendrítica (R), presente no número de Peclet ($P_t = \frac{VR}{2\alpha_L}$), a partir do modelo proposto por Lipton, Kurz e Trivedi (LKT) (TRIVEDI; KURZ, 1994). O modelo permitiu o cálculo do super-resfriamento na ponta dendrítica a partir da equação abaixo (GALENKO; SOBOLEV, 1997; LIPTON; KURZ; TRIVEDI, 1987):

$$\Delta T = T_m - T_l = \frac{L}{C_p} Iv(P_t) + 2\Gamma\kappa + (m_l - m_v)c_o + \frac{V_n}{\mu} + \frac{m_v c_o (k_v - 1) Iv(P_c)}{1 - (1 - k_v) Iv(P_c)} \quad (26)$$

sendo

$$m_v = \frac{1 - k_v \left[1 - \ln\left(\frac{k_v}{k}\right) \right]}{1 - k} m_l \quad (27)$$

$$k_v = \frac{k + V/V_D}{1 + V/V_D} \quad (28)$$

$$P_t = \frac{VR}{2\alpha_L} \text{ e } P_c = P_t L_e \quad (29)$$

onde Iv é a função de Ivantsov; m_v e k_v são o coeficiente angular da linha *liquidus* e o coeficiente de partição de soluto ambos corrigidos para efeitos que surgem em velocidades de solidificação relativamente elevadas; $L_e = \alpha_L/D_L$ é o número de Lewis, V_D a velocidade máxima de propagação de onda de soluto no líquido, P_t e P_c os números de Peclet térmico e de soluto, respectivamente.

As equações acima permitem apenas o cálculo do produto $V \cdot R$. Langer e Müller-Krumbhaar (1977) utilizaram o resultado da teoria da estabilidade de interfaces e propuseram uma nova equação que possibilita o cálculo de V e R individualmente, como apresentada abaixo (GALENKO; SOBOLEV, 1997):

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{\sigma^*}{\Gamma} \left[\frac{L}{C_p} P_t \xi_t + \frac{2m_v c_o (k_v - 1) P_c \xi_{pc}}{[1 - (1 - k_v) Iv(P_c)]} \right] \quad (30)$$

onde σ^* é uma constante, definida como constante de estabilidade do modelo (TRIVEDI; KURZ, 1994) e as variáveis,

$$[\xi_t, \xi_{pc}] = \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_t^2}}}, 1 + \frac{2k_v}{1 - 2k_v - \sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* (P_t L_e)^2}}} \right] \quad (31)$$

Anisotropias relativamente pequenas da energia interfacial ou do coeficiente cinético são necessárias para a estabilização do formato da ponta dendrítica (BRENER; MEL'NIKOV, 1991). No modelo LKT o coeficiente σ^* é constante, mas se

sabe que seu valor depende da anisotropia da interface. Assumindo este coeficiente como variável, foi desenvolvido o modelo de “*microsolvability*” (BRENER, 1990; BRENER; MEL’NIKOV, 1991). Este modelo considera uma pequena anisotropia na energia interfacial e no coeficiente cinético, permitindo a determinação da velocidade e raio de curvatura na ponta dendrítica. O modelo de “*microsolvability*” envolve a resolução de uma equação integro-diferencial em domínio tridimensional dada por uma função de Green (BRENER; MEL’NIKOV, 1991; KARMA; RAPPEL, 1998; MEIRON, 1986; NASH; GLICKSMAN, 1974; TOROPOVA *et al.*, 2022), como apresentado abaixo

$$\begin{aligned} & \Delta T \frac{C_p}{L} + d_o(\mathbf{n}) \kappa - \frac{C_p}{\mu(\mathbf{n})L} V \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx'}{2\pi b} \exp\left[\frac{y(x') - y(x)}{b}\right] K_0\left[\frac{\sqrt{(x - x')^2 + [z(x) - z(x')]^2}}{b}\right] \end{aligned} \quad (32)$$

onde K_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero (MEIRON, 1986), $b = 2\alpha_L/V$ é o comprimento de difusão térmica, x e y são as coordenadas da posição da interface; \mathbf{n} é o vetor unitário e normal à interface e V é a velocidade da ponta dendrítica. A equação acima permitiu a obtenção de resultados que foram utilizados para validações (“*benchmark*”) importantes do modelo do campo de fases aplicado ao crescimento dendrítico (JOKISAARI *et al.*, 2017; KARMA; RAPPEL, 1998; NESTLER; DANILOV; GALENKO, 2005).

3.5 Propriedades interfaciais anisotrópicas

Anisotropias suficientemente elevadas das propriedades dos materiais podem afetar significativamente a estabilidade de interfaces a eventuais perturbações. Esta interface pode ser, por exemplo, plana ou mesmo aquela na ponta de um braço dendrítico. Portanto, no estudo dos efeitos dessas anisotropias, o emprego de intensidades de anisotropias, energias interfaciais e coeficientes cinéticos que estejam na faixa dos valores observados experimentalmente é importante para a utilidade da análise.

Há alguns métodos disponíveis na literatura para se medir ou estimar a energia interfacial por unidade de área e o coeficiente cinético de crescimento. No caso da energia interfacial, sua anisotropia pode ser estimada experimentalmente através de sulcos presentes no encontro entre dois grãos (“grooves”) e o líquido em microestruturas eutéticas RI(GÜNDÜZ; HUNT, 1985) ou materiais translúcidos (ATA *et al.*, 2016; WILEN; DASH, 1995).

Modelos numéricos, como o de dinâmica molecular, possibilitam o cálculo da energia interfacial e sua anisotropia. Há dois principais métodos que utilizam a dinâmica molecular para o cálculo da energia interfacial: o “*cleaving wall method*” (CWM) (DAVIDCHACK; LAIRD, 2000) e o “*capillary fluctuation method*” (CFM) (SUN; ASTA; HOYT, 2004). No primeiro método (CWM), a energia livre da interface é calculada como o trabalho reversível necessário (por unidade de área) para a deformação de uma interface sólido-líquido. No segundo método (CFM) (HOYT; ASTA; KARMA, 2001), a anisotropia da energia interfacial é calculada a partir da rigidez interfacial. No caso de uma anisotropia octaédrica, a função de anisotropia da energia interfacial e a rigidez possuem, respectivamente, a forma das equações (19) e (20). O termo de anisotropia na função de rigidez torna-se $-15s_\gamma$, que é uma ordem de grandeza maior que o da função amplitude original.

As intensidades de anisotropia (s_γ) para alguns materiais obtidas experimentalmente ou calculadas pelo método da dinâmica molecular estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Energia interfacial por unidade de área para diferentes materiais e orientações cristalinas obtida experimentalmente (EXP), pelo método da dinâmica molecular (MD) ou teoria clássica de nucleação (TCN).

Material	$\gamma_{<100>}$	$\gamma_{<110>}$	$\gamma_{<100>}/\gamma_{<110>}$	Método	Referência
Si	0.42	0.35	1.20	MD	(APTE; ZENG, 2008)
Si	0.387	0.395	0,98	TCN	(WU, L.K. <i>et al.</i> , 2016)
SCN*	7.04e-3	6.98e-3	1.008	MD	(FENG; LAIRD, 2006)
SCN*	1.04e-2	1.03e-2	1.006	EXP	(WANG, LILIN <i>et al.</i> , 2013)
Fe ccc	0.207	0.205	1.01	MD	(SUN; ASTA; HOYT, 2004)
Fe cfc	0.334	0.316	1.06	MD	(SUN; ASTA; HOYT, 2004)
Ni	0.329	0.318	1.037	MD	(HOYT; ASTA; KARMA, 2001)
Al	0.10	0.098	1.018	MD	(WU, LINGKANG <i>et al.</i> , 2015)
PVA**	2.80e-3	2.53e-3	1.11	EXP	(BAYENDER <i>et al.</i> , 1998)
PVA**	6e-3	5.74e-3	1.044	EXP	(WANG, LILIN <i>et al.</i> , 2013)

*Succionitrila; ** Ácido Piválico.

A maior parte dos métodos numéricos ou experimentais utilizados para determinar o coeficiente cinético, μ , baseia-se no acompanhamento da posição da interface em função do tempo e obtenção do super-resfriamento cinético resultante nessa interface. O valor de μ é a inclinação (aproximação linear) da curva de velocidade em função do super-resfriamento cinético. No caso da dinâmica molecular, três principais métodos foram empregados para o cálculo do μ : “*forced velocity simulations*”, “*free solidification methods*” e “*random walk techniques*” (HOYT; ASTA; KARMA, 2002).

No método “*forced velocity simulations*”, uma fina camada de átomos localizada na interface é mantida a uma temperatura constante e todos os átomos do domínio são deslocados a uma velocidade constante. A posição da interface é determinada e a temperatura obtida (BROUGHTON; GILMER; JACKSON, 1982). No método “*free solidification method*”, um pequeno núcleo sólido é posicionado em um líquido na temperatura de equilíbrio. O líquido é então rapidamente resfriado e o sólido inicia seu crescimento (TYMCZAK; RAY, 1990). No método “*fluctuation technique*” a interface sólido-líquido é mantida estática em um domínio de volume constante. Alguns átomos podem transitar entre o sólido e o líquido, gerando uma mudança da pressão (devido às diferenças na densidade), que rapidamente favorece o retorno à condição de equilíbrio, ou seja, retorno da interface à sua posição inicial. A diferença no potencial

químico entre o líquido e o sólido devido a esta movimentação permite extrair o comportamento da velocidade em função da temperatura (BRIELS; TEPPER, 1997). Este método é eficiente para simulações na temperatura de equilíbrio (HOYT; ASTA; KARMA, 2002). Os coeficientes cinéticos obtidos experimentalmente ou calculados a partir do método da dinâmica molecular em diferentes orientações para diversos materiais estão dispostos na Tabela 3 e as propriedades utilizadas para o cálculo do coeficiente cinético adimensional na forma $\beta_o^* = \frac{\alpha}{d_o} \frac{C_p}{L\mu_o}$ estão indicadas na Tabela 4.

Tabela 3 – Coeficientes cinéticos (μ) para diferentes materiais em algumas orientações cristalinas obtidos experimentalmente (EXP) ou calculados por dinâmica molecular (MD) ou pelo método de Monte Carlo (MC).

Material	μ (m·s ⁻¹ ·K ⁻¹)		$\frac{\mu_{\langle 100 \rangle}}{\mu_{\langle 110 \rangle}}$	a_k $= \log_2 \frac{\mu_{\langle 100 \rangle}}{\mu_{\langle 110 \rangle}}$	Método	β_o^*	Referência
	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$					
forsterito-côndrulo	4.00x10 ⁻²		-	-	EXP	157	(MIURA <i>et al.</i> , 2010)
Si	0.12	2.51 x10 ^{-3*}	6.6	2.73	MD	1378	(BUTA; ASTA; HOYT, 2007)
Si	0.12	1.31 x10 ^{-3*}	91.6	6.52	MC	1378	(BEATTY; JACKSON, 2000)
Si	0.4		-	-	EXP	413	(NAGASHIO; KURIBAYASHI, 2005)
Si	0.031	0.029	1.06	0.084	MD	5334	(ZHOU <i>et al.</i> , 2016)
Ni	2.00		-	-	EXP	37	(CORIELL, S. R.; TURNBULL, 1982)
Ni	1.60		-	-	EXP	46	(WILLNECKER; HERLACH; FEUERBACHER, 1989)
Ni	0.45	0.32	1.4	0.49	MD	165	(HOYT <i>et al.</i> , 1999)
Pb	0.33		-	-	EXP		(RODWAY; HUNT, 1991)
Cu	0.46	0.27	1.7	0.77	MD		(HOYT <i>et al.</i> , 1999)
Cu	0.193	0.131	1.47	0.56	MD		(DEB NATH <i>et al.</i> , 2017)
Fe	0.33	0.25	1.32	0.40	MD	138	(SUN; ASTA; HOYT, 2004)
Fe	0.305	0.257	1.2	0.26	MD	149	(SHIBUTA, 2019)
Au	0.231	0.155	1.49	0.58	MD		(CELESTINI; DEBIERRE, 2002)
Al	0.433	0.283	1.53	0.61	MD	837	(DEB NATH <i>et al.</i> , 2017)

*coeficiente cinético normal à interface estimado pela equação 2 no artigo de Miller (2011).

Tabela 4 – Propriedades consideradas para calcular o coeficiente cinético adimensional β_0^* dos materiais indicados na Tabela 3.

Material	$\alpha_L [10^{-5} m^2 s^{-1}]$	$\gamma_0 [J m^{-2}]$	$T_m [K]$	$C_p [10^6 J m^{-3} K^{-1}]$	$L [10^6 J m^{-3}]$
Ni	1.60 ^a	0.324 ^b	1726 ^a	5.52 ^a	2602 ^a
Si	2.33 ^c	0.385 ^d	1687 ^c	2.48 ^c	4610 ^c
Pb	0.88 ^a		600.6 ^a	1.78 ^a	271.1 ^a
Al	3.23 ^a	0.10 ^e	933.5 ^a	2.92 ^a	1048 ^a
Cu	3.73 ^a		1358 ^a	4.44 ^a	1836 ^a
Fe	1.25 ^a	0.325 ^h	1809 ^a	6.26 ^a	2142 ^a
SNC	0.00116 ^f	0.00701 ^g	331.4 ^f	0.002 ^f	0.046 ^f
Au	3.63 ^a		1336 ^a	2.88 ^a	1252 ^a

^a (BRANDES; BROOK, 1992); ^b (HOYT; ASTA; KARMA, 2001); ^c (MILLS; COURTNEY, 2000); ^d (APTE; ZENG, 2008); ^e (WU, LINGKANG *et al.*, 2015); ^f E(GLICKSMAN, M. E.; SCHAEFER; AYERS, 1976); ^g (FENG; LAIRD, 2006); ^h(SUN; ASTA; HOYT, 2004).

3.6 Método do campo de fases

O método do campo de fases (“*phase-field method*”) pode ser considerado como uma técnica alternativa de resolução das equações do modelo clássico de solidificação. Esse método, que tem uma característica de domínio único, considera a interface sólido-líquido como uma região difusa, facilitando a sua aplicação ao crescimento de fases sólidas com formatos complexos em domínios bi ou tridimensionais (ALLEN; CAHN, 1979). Nesse método, define-se uma a variável denominada de variável de fase, ϕ , que é definida de forma que os seus limites superior e inferior representem o interior das fases e seus valores intermediários, a região da interface. Este modelo pode ser empregado em diversos tipos de solidificação (CHEN, LONG-QING, 2002; SINGER-LOGINOVA; SINGER, 2008), mas no presente trabalho sua capacidade de prever a solidificação de uma substância pura com anisotropias da energia da interface entre o sólido e líquido e da etapa cinética de anexação de átomos nessa interface será avaliada.

A aplicação do método do campo de fases exige inicialmente a definição de um funcional que representa a energia livre total (F) do domínio. No caso de uma substância pura, esse funcional possui como variáveis o campo da variável de fase, o

campo de temperaturas e alguns coeficientes e propriedades do material analisado, como mostrado abaixo (PROVATAS; ELDER, 2010)

$$F = \int_V dV_{ol} \left[\frac{(\varepsilon_o \eta_\gamma)^2}{2} |\nabla\phi|^2 - L \frac{T_m - T}{T_m} p(\phi) + Wg(\phi) \right] \quad (33)$$

onde o primeiro termo ao lado direito representa a energia gradiente, resultante da existência de um gradiente de estrutura na passagem do sólido para o líquido, e o segundo e terceiro termos representam a energia livre da fase (sólida ou líquida) em relação à energia na temperatura de equilíbrio (T_m). O coeficiente da energia gradiente é definido como $\varepsilon = \varepsilon_o \eta_\gamma$, onde ε_o é o valor médio e η_γ define a variação causada pela anisotropia da energia interfacial. A função $g = g(\phi)$ é uma função de interpolação que introduz uma barreira de energia livre na região de transição do sólido para líquido (interface difusa); W é a altura dessa barreira e $p = p(\phi)$ é uma outra função para interpolar entre as energias do sólido e do líquido através da interface. A função η_γ permite introduzir a anisotropia na energia interfacial, sendo frequentemente definida como (PROVATAS; ELDER, 2010)

$$\eta_\gamma = 1 + s_\gamma \cos[j(\theta - \theta_\gamma)] \quad (34)$$

onde θ é a orientação da interface difusa, θ_γ um ângulo de orientação de referência definido em relação a um eixo de referência, j é o modo de anisotropia e s_γ a intensidade de anisotropia.

A taxa de variação temporal da variável de fase foi postulada como sendo (ALLEN; CAHN, 1979)

$$\frac{1}{M} \frac{\partial\phi}{\partial t} = - \frac{\delta F}{\delta\phi} \quad (35)$$

onde $\frac{\delta F}{\delta\phi}$ é a derivada variacional do funcional de energia livre em relação ao campo de variável de fase; M é a mobilidade, que também pode ser anisotrópica, sendo então expressa em função da orientação da interface difusa (θ), permitindo introduzir anisotropias na etapa cinética de anexação de átomos à interface, ou seja, permitindo introduzir um coeficiente cinético μ anisotrópico. A partir da equação acima, é possível obter a equação diferencial para cálculo da evolução do campo da variável de fase, dada por (PROVATAS; ELDER, 2010)

$$\frac{1}{M} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon_o^2 \nabla_a^2 \phi + L \frac{T_m - T}{T_m} \frac{dp}{d\phi} - W \frac{dg}{d\phi} \quad (36)$$

No caso de um domínio bidimensional, o termo $\nabla_a^2 \phi$ pode ser escrito em coordenadas retangulares como (KOBAYASHI, 1993)

$$\nabla_a^2 \phi = \nabla \cdot (\eta_\gamma^2 \nabla \phi) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\eta_\gamma \eta'_\gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\eta_\gamma \eta'_\gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (37)$$

onde θ é a orientação da interface difusa e $\eta' = \frac{d\eta}{d\theta}$.

A técnica da análise assintótica, que é uma técnica analítica, foi aplicada para se relacionar os parâmetros do modelo de campo de fases M , ε e W com as propriedades presentes nas equações do modelo clássico e também para verificar a convergência das equações do modelo de campo de fases às equações do modelo clássico quando a espessura da interface difusa tende a zero (KOBAYASHI, 1993; MCFADDEN *et al.*, 1993; WANG, S.-L. *et al.*, 1993). Pode-se também verificar numericamente essa convergência comparando-se os resultados do modelo de campo de fases obtidos pela resolução numérica de suas equações aos resultados do modelo clássico para espessuras cada vez menores da interface difusa. Quando os resultados do modelo de campo de fases estão suficientemente próximos aos do modelo clássico, o modelo de campo de fases é denominado quantitativo.

Modelos do campo de fases que necessitam de uma espessura de interface difusa muito menor que o comprimento de difusão térmica para convergirem ao modelo clássico e, portanto, serem considerados quantitativos, exigem mais recursos computacionais para serem utilizados. O modelo de “interface fina” (“thin-interface”) foi um importante desenvolvimento que aumentou as espessuras de interfaces difusas necessárias para tornar o modelo quantitativo. Segundo a análise assintótica realizada para desenvolver o modelo de “interface fina”, a seguinte convergência entre os parâmetros do modelo de campo de fases e do modelo clássico foi observada à medida que a espessura da interface difusa é reduzida (KARMA; RAPPEL, 1998),

$$a_1 \varepsilon_o \sqrt{W} \rightarrow \gamma \quad (38)$$

$$\frac{a_1 T_m C_p \sqrt{W}}{M L^2 \varepsilon_o} - a_1 a_2 \frac{\varepsilon_o}{\sqrt{W} \alpha_L} \rightarrow \frac{C_p}{L \mu} \quad (39)$$

onde a_1 e a_2 são constantes do modelo. Na análise assintótica assumiu-se que a interface fina é finita em comparação à escala de difusão de calor, em lugar de assumir

que a espessura da interface deva tender a zero, como considerado nos modelos anteriores. Desta forma, há uma variação de temperatura através da interface e espessuras da ordem do comprimento da difusão de calor podem existir. Utilizando essas espessuras foi possível realizar simulações quantitativas em maiores domínios bi e tridimensionais. Outra vantagem do modelo proposto por estes autores é a independência das anisotropias, que inicialmente foi uma limitação dos modelos propostos por Wheeler (MULLIS, 2004), e a possibilidade de simulações em equilíbrio local, ou seja, $\mu \rightarrow +\infty$.

Diferentes equações foram construídas pelo método do campo de fases a partir das Eqs. (36) e (37) para calcular o campo da variável de fase em diversos tipos de solidificação, incluindo os casos nos quais há anisotropias suficientemente elevadas que levam à formação de facetas nas interfaces sólido-líquido. Nesses casos, o método do campo de fases foi modificado para permitir maiores intensidades de anisotropia, s_γ , porque essas geram orientações interfaciais que são instáveis no formato de equilíbrio (formato de Wulff). Nestas orientações instáveis, chamadas de orientações “proibidas”, uma curvatura côncava em direção ao sólido causaria um aumento da temperatura de equilíbrio, o que está em desacordo com a termodinâmica (EINSTEIN, 2014). Algumas alternativas para solução deste problema foram propostas (EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES, 2001; GONZÁLEZ-CINCA *et al.*, 1996; LIN, H.K. K.; CHEN; LAN, 2013), mas para a função de anisotropia escolhida neste trabalho, a regularização proposta por Eggleston *et al.* (2001) é a mais frequentemente adotada na literatura. O processo de regularização garante que a rigidez interfacial é sempre positiva, como exige a termodinâmica, ou seja

$$\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma(\theta)}{\partial \theta^2} \geq 0 \quad (40)$$

A regularização foi aplicada a um tipo de método de campo de fases chamado de conservativo (EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES, 2001) e utilizado para simular tanto o crescimento de interfaces facetadas (GONZÁLEZ-CINCA *et al.*, 1996; LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014; LIN, H.K. K.; CHEN; LAN, 2014; YAMANAKA; TAKAKI; TOMITA, 2006) como diversas outras situações (CAHN, J. W.; CARTER, 1996).

A anisotropia da cinética interfacial, geralmente definida pelo coeficiente cinético μ , deve também ser considerada para simular a solidificação com interfaces facetadas. Há algumas funções que podem ser utilizadas para introduzir este tipo de

anisotropia considerando-se diferentes direções preferenciais de crescimento (MILLER *et al.*, 2008; UEHARA; SEKERKA, 2003). A consideração desses dois tipos de anisotropias, ou seja, a anisotropia da energia da interface sólido-líquido e do coeficiente cinético de crescimento, representa a principal diferença entre os modelos de campo de fases utilizados para simular a solidificação de estruturas de sólido facetadas dos modelos para estruturas não-facetadas. Alguns resultados obtidos pelo método do campo de fases para simular a solidificação facetada serão apresentados a seguir.

Wang e Sekerka (1996) implementaram um modelo de campo de fases com interface aguda (WANG, S.-L. *et al.*, 1993) com intuito de verificar os efeitos de baixas anisotropias da energia interfacial e coeficiente cinético sobre parâmetros relevantes ao crescimento dendrítico, como velocidade e raio de ponta. Foi verificado que o número de Peclet, $P_t = VR/2\alpha_L$, variou com as intensidades de anisotropia do coeficiente cinético e da energia interfacial. Além disso, foram elaboradas equações de correlações da velocidade em função do super-resfriamento, anisotropia da energia interfacial e coeficiente cinético.

González-Cinca *et al.* (1996) incorporaram na aproximação de interface difusa “fina” (MCFADDEN *et al.*, 1993) um modelo de campo de fases para solidificação com interfaces facetadas e utilizaram uma regularização numérica da função de anisotropia da energia interfacial. Os autores (GONZÁLEZ-CINCA *et al.*, 1996) realizaram simulações de solidificações equiaxiais com coeficiente cinético constante (isotrópico), porém com uma anisotropia da energia interfacial que fosse semelhante às observadas para duas substâncias orgânicas com experimentos disponíveis em literatura. As funções de anisotropia consideradas para cada substância considerada pelos autores estão representadas na eq. (41), para a substância I ($\eta_V^I(\theta)$) e substância II ($\eta_V^{II}(\theta)$). Foi concluído que o super-resfriamento adotado inicialmente na simulação deve ser maior que os observados nos experimentos para que as morfologias calculadas se aproximem das experimentais, assim como mostrado na Figura 5. Apenas resultados qualitativos de morfologias da fase sólida foram mostrados.

$$\begin{aligned}\eta_V^I(\theta) &= 1 - 0,353\theta^2 + 0,008\theta^4 \\ \eta_V^{II}(\theta) &= 1 - 0,445\theta^2 + 0,026\theta^4\end{aligned}\tag{41}$$

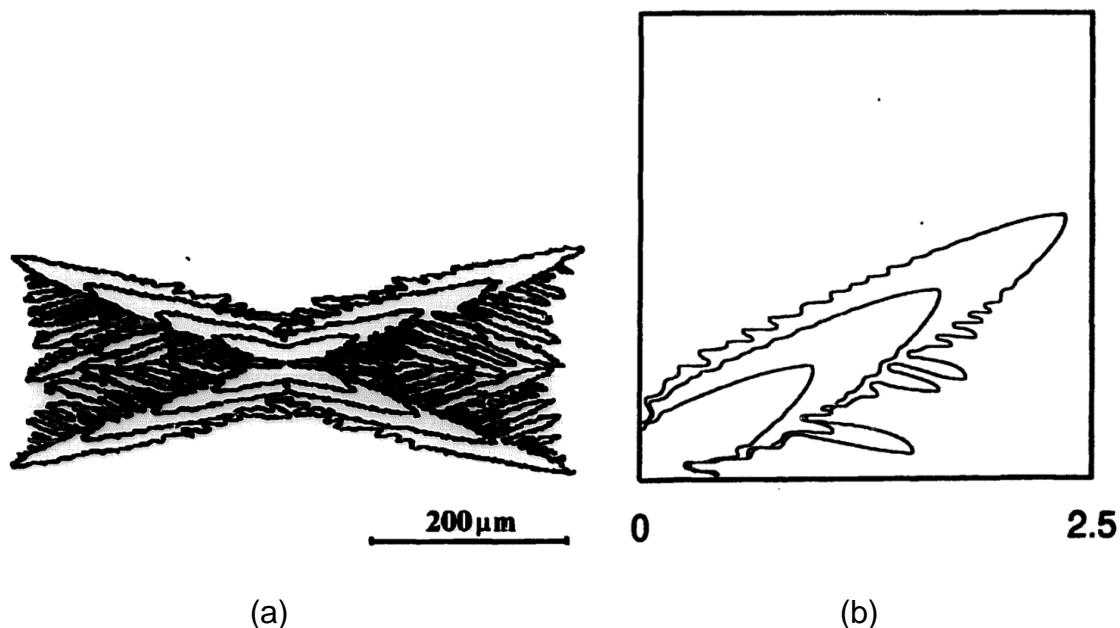


Figura 5 – Resultados observados por González-Cinca *et al.* para substância II: (a) observações experimentais da posição da interface em um crescimento equiaxial em super-resfriamento de $\Delta = -0.086$ nos tempos $t=0.5s, 0.9s, 1.3s$ e $1.8s$; (b) resultados observados no modelo de campo de fases, com curvas de nível em $\phi = 0$, para um quarto do domínio e super-resfriamento $\Delta = -0.5$ nos tempos adimensionalizados $t^*=0.104, 0.182, 0.206$, com anisotropia η_V^{II} indicada na eq. (41).

Kasajima *et al.* (2003) incorporou na aproximação de interface difusa “fina” (KARMA; RAPPEL, 1998) a regularização da anisotropia da energia interfacial com coeficiente cinético isotrópico para simular o crescimento equiaxial com interfaces facetadas em diversos super-resfriamentos. Eles (KASAJIMA *et al.*, 2003) observaram que, com a aplicação de elevadas anisotropias e super-resfriamentos cinéticos, formatos qualitativamente próximos aos de crescimento dendrítico facetado são alcançados, além de semelhante morfologia aos crescimentos não-facetados, como exemplificado na Figura 6.

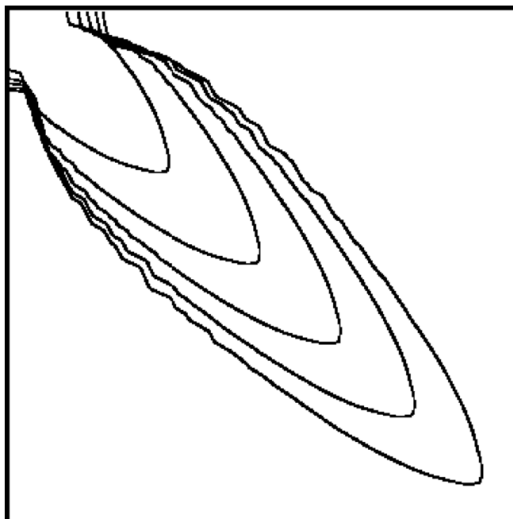


Figura 6 – Desenvolvimento da interface no modelo de campo de fases com intensidade de anisotropia $s_\gamma = 0.15$, coeficiente cinético $\mu = 0.04 \text{ m/sK}$ e super-resfriamento $\Delta T = 300\text{K}$.

Chen *et al.* (2008) avaliaram o efeito da espessura da região da interface sobre os resultados das simulações da solidificação facetada em equilíbrio local (super-resfriamento cinético nulo). Observou-se a formação de um sólido inicial facetado (região central da Figura 7a e b), a partir do qual surgiram ramificações dendríticas facetadas. Notou-se que o aumento da intensidade de anisotropia causou redução nas dimensões das facetas. Esta redução resultou em uma necessidade da diminuição da espessura da interface difusa para que se obtivesse convergência na morfologia da dendrita. O efeito da intensidade de anisotropia sobre parâmetros numéricos em simulações do modelo de campo de fases já havia sido considerado por outros autores (EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES, 2001; KIM, SEONG GYOON; KIM, 2005), mas não abordados nas condições estudadas por Chen *et al.* (2008).

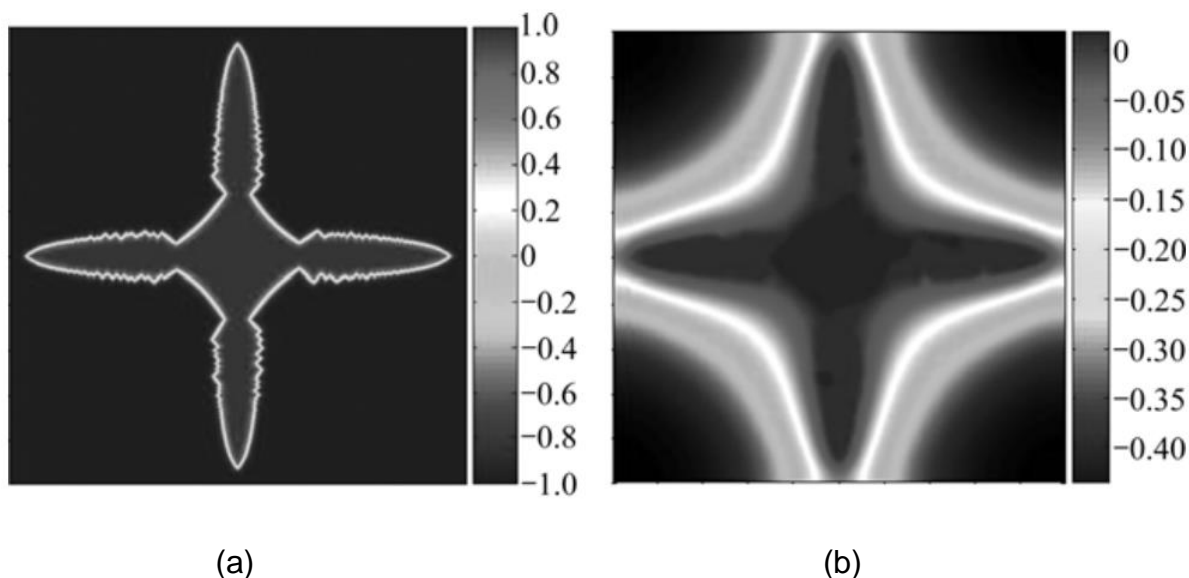


Figura 7 – Desenvolvimento da dendrita equiaxial em equilíbrio local com elevada anisotropia ($s_y = 0.15$) e super-resfriamento de $\Delta = -0.45$. São mostrados: (a) campo de fases, (b) campo de temperaturas adimensionalizadas por $T^* = (T - T_m)C_p/L$.

O efeito da transição entre um tipo de crescimento controlado pela cinética de transferência de átomos através da interface sólido-líquido (cinética interfacial) e outro controlado pela transferência de calor (equivalente ao equilíbrio termodinâmico local na interface) durante a solidificação de um material puro foi estudado por Mullis (2003). Ele mostrou que o tipo de crescimento junto à ponta dendrítica depende do super-resfriamento e do coeficiente cinético, ou seja, para super-resfriamentos menores ou maiores que um valor limite, tem-se um determinado tipo de controle de crescimento. Em seu trabalho foi verificado que, na posição de mínimo raio em função do super-resfriamento (Δ) para um dado coeficiente cinético (μ), há a mudança do tipo de controle da cinética. O super-resfriamento nesse ponto é denominado de “crítico”. A partir desse ponto de mínimo, a diminuição de $|\Delta|$ implica em um controle cinético pela difusão de calor latente da ponta dendrítica para o interior do líquido. Por outro lado, o aumento de $|\Delta|$ resulta no controle pela cinética interfacial de anexação de átomos. Este comportamento é semelhante ao observado na transição de um crescimento controlado pelo transporte de soluto para um controlado pelo transporte de calor, observado em ligas (ALEXANDROV, D. V.; GALENKO, 2017).

Bragard *et al.* (2002) implementaram o modelo de campo de fases de interface fina em domínio tridimensional (KARMA; RAPPEL, 1998) e utilizaram resultados para capilaridade térmica e coeficiente cinético provindos do modelo de dinâmica molecular

para identificar propriedades e intensidades de anisotropia do níquel. Funções de cosseno para ambas as anisotropias foram utilizadas,

$$\begin{aligned}\eta_\gamma(\theta) &= 1 + s_\gamma \cos[4(\theta - \theta_\gamma)] \\ \eta_k(\theta) &= 1 + s_k \cos[4(\theta - \theta_k)]\end{aligned}\tag{42}$$

onde θ_k e θ_γ determinam um ângulo de referência em relação ao eixo x para a anisotropia da cinética e energia interfacial, respectivamente, e s_k e s_γ são as intensidades de anisotropia destas funções, onde foram considerados apenas as anisotropias $s_\gamma = 0,018$ e $s_k = 0,13$. Foi observado forte semelhança entre os resultados experimentais e simulados, portanto, justificando a simulação em multi-escala com uso dos modelos de campo de fases e dinâmica molecular.

Liu *et al.* (2013) verificaram a possibilidade de incluir a mudança de direção preferencial de crescimento em semicondutores nos modelos de interface “fina” utilizando-se funções especiais no cálculo do coeficiente cinético. Eles implementaram diferentes funções de anisotropia do coeficiente cinético, com o diferencial de serem também em função da velocidade da interface e super-resfriamento. Foram observadas boas correlações com resultados analíticos para alguns dos casos, confirmando a possibilidade de implementar anisotropia do coeficiente cinético na forma $\eta_k = \eta_k(\theta, V, T)$.

Miller *et al.* (2014) simularam o desenvolvimento de dois grãos em um crescimento colunar de um multi-cristal puro de Si. Foram implementadas duas condições semelhantes às observadas experimentalmente de anisotropias da energia interfacial, $s_\gamma = 0,25$ na eq. (42) e a eq. (43). A função de anisotropia do coeficiente cinético considerada consiste em uma diminuição gradual e linear de μ entre as orientações $\langle 11 \rangle$ e $\langle 10 \rangle$. Com estas condições foi possível verificar o crescimento em orientações esperadas às experimentais e um procedimento para simulação em multi-escala com o modelo de campo de fases e modelo clássico em macro-escala foi proposto. No entanto, assim como indicado pelos autores, ainda são necessários estudos mais aprofundados para melhorar o entendimento deste tipo de crescimento, além da indicação da característica qualitativa das simulações realizadas em multi-escala.

$$\eta_\gamma(\theta) = 1 - 0,1896 \sin^{16}(2\theta) - 0,0036 \cos(8\theta) \quad (43)$$

Lin *et al.* (2014) propuseram um modelo que considera diferenças na capacidade térmica do sólido e do líquido e também considera a anisotropia do coeficiente cinético para simular a solidificação do Si puro. A função utilizada para a anisotropia do recíproco do coeficiente cinético foi

$$\eta_k(\theta) = \left\{ 1 + \left(\frac{\cos(4(\theta - \theta_k)) - 1}{2} \right)^{s_k} \right\}^{a_k} \quad (44)$$

onde a_k e s_k são simples constantes matemáticas ajustadas para se introduzir o tipo de comportamento desejado para a função. Os resultados obtidos pela simulação e experimentos realizados por Tokairin *et al.* (2009, 2010) corroboraram com os estudos de instabilidades morfológicas de Ming-Wen *et al.* (2009). Além disso, observou-se que um aumento da intensidade de anisotropia e/ou velocidade de solidificação causa a redução da distância entre os picos das facetas, como mostrado na Figura 8. No entanto, os resultados do modelo não corroboraram com a equação de Gibbs-Thompson e essa discrepância foi justificada pela utilização de espessuras de interface maiores que as necessárias para se convergir ao modelo clássico.

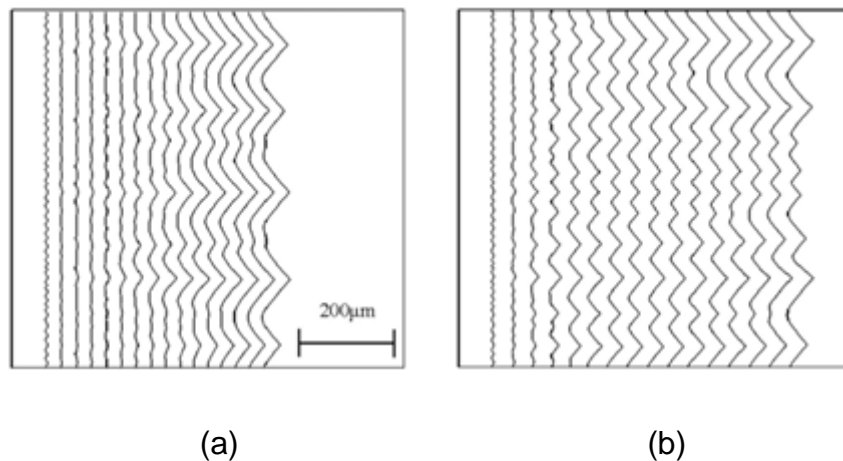


Figura 8 – Desenvolvimento de instabilidades na interface em diferentes velocidades de crescimento e intensidade de anisotropia: (a) $s_\gamma = 0.1$ e $V=150 \mu\text{m/s}$; (b) $s_\gamma = 0.25$ e $V=200 \mu\text{m/s}$.

Lin e Lan (2014) realizaram um estudo em um domínio tridimensional do desenvolvimento de perturbações na interface sólido-líquido durante a solidificação de Si puro com verificação do efeito das intensidades da função de anisotropia do

coeficiente cinético sobre a morfologia da interface. Avaliaram-se diferentes intensidades de anisotropia cinética, encontrando uma melhor correlação com os experimentos de solidificação de filmes de Si para elevados valores do parâmetro a_k na equação (44). Estudos experimentais sugerem o ângulo da ponta como sendo 90° (TOKAIRIN *et al.*, 2009) e para a função escolhida de anisotropia cinética (equação (44)) os autores indicaram $a_k = 2$ e $s_k = 256$, como mostrado na Figura 9. Em seu trabalho, também foi verificado que valores maiores que $s_k = 256$ os erros numéricos se tornaram excessivos, inviabilizando as simulações.

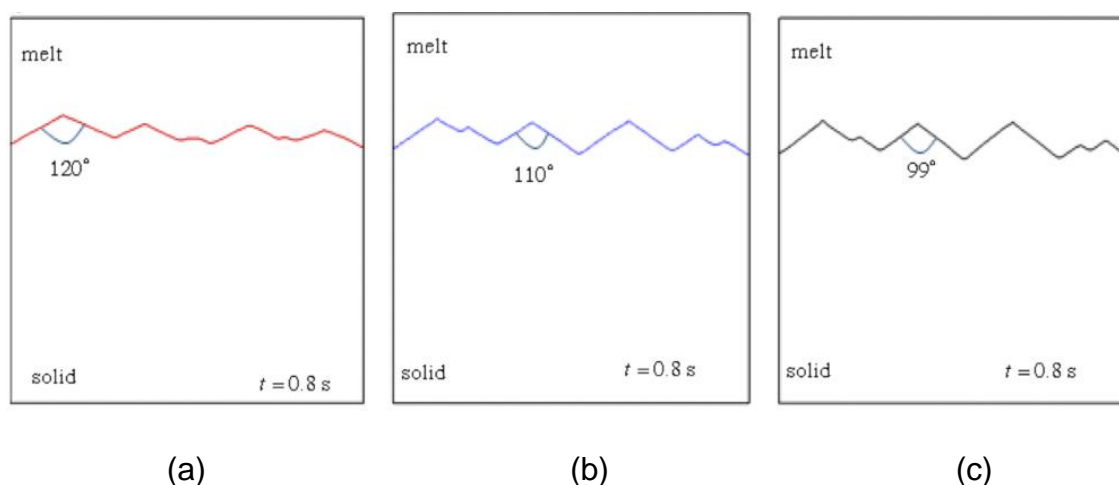


Figura 9 – Perfil da interface através do plano (100) para os níveis de intensidade de anisotropia cinética, a_k : (a) 8, (b) 64 e (c) 256.

Chen *et al.* (2016) utilizaram o modelo do campo de fases para simular o crescimento cooperativo e simultâneo de diversos cristais de Si, confirmando algumas observações qualitativas feitas em experimentos, como mostrado na Figura 10 para o crescimento preferencial na direção $\langle 110 \rangle$ nos experimentos (FUJIWARA, K. *et al.*, 2010) e simulações (CHEN, G.Y.; LIN; LAN, 2016). A partir destes resultados, os autores desenvolveram uma teoria de crescimento de multicristais de Si nas direções $\langle 112 \rangle$ e $\langle 110 \rangle$ (CHEN, G. Y.; LAN, 2016).

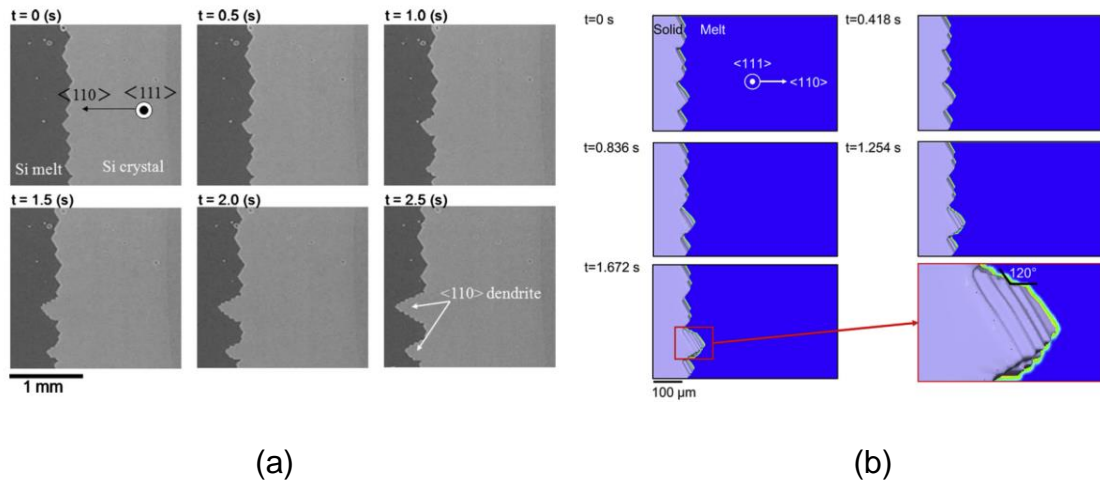


Figura 10 – Resultados para o crescimento na direção $\langle 110 \rangle$ em Si em (a) observações experimentais, (b) simulação de campo de fases.

Miller *et al.* (2017) utilizaram o modelo de campo de fases com acoplamento das energias interfaciais entre grãos, informações de modelos atômicos para determinação do coeficiente cinético e energias interfaciais sólido-líquido, grão-grão e suas respectivas anisotropias para simular o crescimento de maclas em silício. Foi observada elevada semelhança com os observados experimentalmente por Tandjaoui *et al.* (2013)..

Albani *et al.* (2019) utilizou um modelo de campo de fases tridimensional para verificar o efeito das anisotropias da energia interfacial e do coeficiente cinético (cinética interfacial) durante o crescimento inicial de um sólido. Foram observadas as condições para um controle da morfologia pela anisotropia da energia interfacial ou pela anisotropia do coeficiente cinético. Posteriormente, Albani *et al.* (2021) modificaram este modelo de campo de fases tridimensional para que fosse possível a simulação do crescimento de pilares sólidos de Si e Ge em um substrato de Si. Foi preparada uma metodologia para determinação das funções de anisotropia a partir de dados experimentais obtidos pelos próprios autores para Si e disponíveis na literatura para Ge. Foi possível verificar fortes semelhanças das morfologias do sólido obtidas aos observados experimentalmente após a calibração da metodologia. Porém, por tratarem de simulações tridimensionais, apenas o crescimento inicial foi considerado, ou seja, não se examinou o crescimento dendrítico posterior.

4 Metodologia

As equações do modelo de campo de fases para simular a solidificação equiaxial em um líquido super-resfriado infinito em um domínio bidimensional considerando as anisotropias da energia interfacial e da cinética de anexação de átomos na região da interface sólido-líquido serão desenvolvidas (item 4.1). A metodologia de resolução numérica dessas equações, incluindo a discretização das equações diferenciais e a paralelização do algoritmo de resolução, será detalhada (item 4.6). Quando a interface difusa do modelo de campo de fases tem espessura suficientemente fina, os seus parâmetros podem ser relacionados com os parâmetros físicos do modelo clássico e essa relação será também apresentada (item 4.2). As funções e procedimentos especiais para se introduzir as anisotropias serão descritas (item 4.3) e finalmente os procedimentos para se extrair parâmetros relacionados com o modelo clássico, especificamente a curvatura e a temperatura da interface sólido-líquido, serão explicados (item 4.5). Será também apresentada a metodologia para a solução do modelo clássico de solidificação, onde a interface é uma superfície sem espessura, no caso de crescimentos esféricos e cilíndricos em um domínio unidimensional através das funções de Green (item 4.7). As soluções do modelo clássico para o crescimento esférico e crescimento cilíndrico serão comparadas com as soluções do modelo de campo de fases. Essa comparação permite verificar a correta implementação do modelo de campo de fases e do modelo clássico, mas também mostra as condições em que ocorre a convergência dos resultados do modelo de campo de fases para os do modelo clássico. Quando esses resultados apresentam uma boa concordância (convergência), o modelo de campo de fases é denominado de quantitativo. A identificação dessas condições no crescimento esférico e cilíndrico auxiliam na definição das condições do modelo de campo de fases para simular os crescimentos equiaxiais bidimensionais.

4.1 Desenvolvimento das equações do modelo de campo de fases

O modelo de campo de fases desenvolvido neste trabalho foi implementado em um domínio bidimensional para a solidificação de uma substância pura. As

condutividades térmicas do sólido e do líquido foram consideradas constantes e a convecção no líquido foi desprezada. A construção da equação diferencial para a variável de fase é iniciada com a definição de um funcional de energia livre total (F) a partir da integração da densidade de energia livre ao longo de todo o domínio. No presente modelo, essa densidade de energia livre foi assumida como sendo a soma da densidade de um sistema uniforme (temperatura e estrutura cristalina uniformes em todo o domínio) e da energia gradiente associada às variações de estrutura cristalina. Desta forma, o funcional dependerá dos campos da variável de fase e da temperatura ao longo do domínio (CAHN JOHN E., 1958). Considerando a presença das fases líquida e sólida, o funcional F foi definido como:

$$F = \int_{V_{ol}} dV_{ol} \left[\frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla\phi|^2 - L \frac{T_m - T}{T_m} p(\phi) + Wg(\phi) \right] \quad (45)$$

onde V_{ol} é o volume do domínio; $g(\phi)$ é uma função de interpolação que introduz uma barreira energética do tipo duplo-poço (“double well”) na região de transição do sólido para líquido, ou seja, na interface difusa; W é a altura dessa barreira; $p(\phi)$ é uma função que interpola as energias livres do sólido e do líquido no interior da interface difusa; ε é o coeficiente da energia gradiente, que usualmente é escrito em função da orientação em relação ao reticulado cristalino, ou seja, $\varepsilon = \varepsilon_0 \eta_\gamma(\theta)$, sendo θ um ângulo que define a orientação da interface, podendo ser calculado por $\theta = \text{atan} \left(\frac{\partial\phi/\partial y}{\partial\phi/\partial x} \right)$ em um domínio bidimensional; ε_0 é uma constante e $\eta_\gamma(\theta)$ é denominada de função de anisotropia, que é utilizada para introduzir a anisotropia na energia interfacial como explicado no próximo item.

A variável de fase ϕ foi assumida variar entre -1 e 1, considerando-se que $\phi = 1$ corresponde ao interior do sólido, $\phi = -1$ corresponde ao interior do líquido e $-1 < \phi < 1$ corresponde à região da interface sólido-líquido difusa, como adotado em diversos modelos de campo de fases (SINGER-LOGINOVA; SINGER, 2008). Escolheu-se uma função $g(\phi)$ que assume $-1/4$ para $\phi = +1$ ou $\phi = -1$ e tem um ponto de máximo no intervalo entre -1 e +1, enquanto a função $p(\phi)$ varia entre $-1/2$ e $+1/2$ à medida que ϕ varia no intervalo entre -1 e +1. As funções escolhidas foram $g(\phi) = -\frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^4}{4}$ e $p(\phi) = \frac{15}{16} \left(\phi - \frac{2}{3}\phi^3 + \frac{\phi^5}{5} \right)$ (KARMA; RAPPEL, 1996).

A taxa de variação temporal da variável de fase é postulada como mostrado na equação abaixo (ALLEN; CAHN, 1979)

$$\frac{1}{M} \frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\delta F}{\delta \phi} \quad (46)$$

onde $\frac{\delta F}{\delta \phi}$ é a derivada variacional do funcional de energia livre em relação ao campo de variável de fase (KANG; WEINBERGER; CAI, 2006) e M é a mobilidade da variável de fase, que pode também ser considerada função da orientação da interface ($M = M(\theta)$) quando se deseja introduzir algum tipo de anisotropia do coeficiente cinético, como será explicado à frente. Utilizando a equação de Euler-Lagrange (KANG; WEINBERGER; CAI, 2006) para expressar o termo $\frac{\delta F}{\delta \phi}$ e substituindo na equação (45), obtém-se a equação para o cálculo da evolução com o tempo do campo de variável de fase $\phi = \phi(x, y, t)$:

$$\frac{1}{M(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon_0^2 \nabla_a^2 \phi + \frac{15}{16} L \frac{(T_m - T)}{T_m} (1 - \phi^2)^2 - W \phi (1 - \phi^2) \quad (47)$$

onde

$$\begin{aligned} \nabla_a^2 \phi = & \left(\eta_\gamma^2 + \frac{1}{2} (\eta_\gamma \eta'_\gamma)' \right) \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) \\ & + \eta_\gamma \eta'_\gamma \left[\sin 2\theta \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) + 2 \cos 2\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \right] \\ & + \frac{1}{2} (\eta_\gamma \eta'_\gamma)' \left[\cos 2\theta \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) - 2 \sin 2\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \right] \end{aligned} \quad (48)$$

onde $\eta'_\gamma = \frac{d\eta_\gamma}{d\theta}$. Na ausência de anisotropia $\eta_\gamma = 1$, $\eta'_\gamma = 0$ e $\nabla_a^2 \phi = \nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$.

A convecção no líquido foi desconsiderada e o calor específico e condutividades térmicas consideradas constantes e iguais no sólido e no líquido, resultando na seguinte equação de condução de calor aplicada em todo domínio (sólido, líquido e interface sólido-líquido) (KARMA; RAPPEL, 1998):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_{S,L} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} \frac{L}{C_p} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (49)$$

onde $\alpha_{S,L}$ representa a difusividade térmica no sólido ou no líquido, que neste trabalho será considerada igual entre as duas fases, portanto, $\alpha_{L,S} = \alpha$. As equações (47) a (49) representam o modelo de campo de fases que será utilizado no presente trabalho.

4.2 Parâmetros do modelo de campo de fases

No presente modelo de campo de fases, a região onde $-1 < \phi < 1$ representa a região da interface difusa. Logo, esta região pode ser localizada e a imagem do sólido construída após o cálculo do campo de $\phi = \phi(x, y, t)$ pela equação Eq. (47). Portanto, a espessura da interface difusa depende dos parâmetros da Eq. (47), já que o campo de ϕ é calculado por essa equação. Essa espessura, denominada ε^* , pode ser aproximadamente estimada por (KARMA; RAPPEL, 1998)

$$\varepsilon^*(\theta) \cong \frac{\varepsilon(\theta)}{\sqrt{W}} = \frac{\varepsilon_0 \eta_\gamma(\theta)}{\sqrt{W}} \quad (50)$$

sendo que uma ordem de grandeza da espessura pode ser simplesmente obtida por $\varepsilon^* \sim \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{W}}$, desconsiderando-se os efeitos de anisotropia.

Em uma análise assintótica, Karma e Rappel (1998) mostraram que as Eqs. (47) a (49) se reduzem às equações do modelo clássico (Eqs.(1) a (6)) quando a espessura da interface difusa era suficientemente reduzida. Neste caso, determinadas combinações dos parâmetros das Eqs. (47) a (49), presentes à esquerda das equações abaixo, reduzem-se a combinações de parâmetros do modelo clássico, localizadas à direita

$$a_1 \varepsilon_0 \eta_\gamma(\theta) \sqrt{W} \rightarrow \gamma(\theta) = \gamma_0 \eta_\gamma(\theta) \quad (51)$$

$$\frac{a_1 T_m C_p \sqrt{W}}{M(\theta) L^2 \varepsilon_0 \eta_\gamma(\theta)} - a_1 a_2 \frac{\varepsilon_0 \eta_\gamma(\theta)}{\sqrt{W} \alpha_L} \rightarrow \frac{C_p}{L \mu(\theta)} = \beta(\theta) = \beta_0 \eta_k(\theta) \quad (52)$$

onde β é um termo diretamente proporcional ao recíproco do coeficiente cinético, μ , e foi representado pelo produto entre um valor constante β_0 e uma função de anisotropia $\eta_k(\theta)$ que depende da orientação da interface, possibilitando introduzir alguma anisotropia no coeficiente cinético, $\mu(\theta)$. Note que a tensão interfacial, $\gamma(\theta)$, pode ser anisotrópica e, portanto, depender do ângulo de orientação do vetor normal à interface, sendo que γ_0 é um valor constante e $\eta_\gamma(\theta)$ uma função da orientação que permite introduzir a anisotropia na energia interfacial. O parâmetro de mobilidade da equação da variável de fase, $M(\theta)$, introduzido na equação do campo de fases também foi considerado anisotrópico e pode ser calculado pela equação (52) após a

definição de $\eta_\gamma(\theta)$ e $\eta_k(\theta)$. As constantes $a_1 = 0.8839$ e $a_2 = 0.6267$ foram obtidas por Karma e Rappel (1998) e são consequências das funções de interpolação escolhidas, $g(\phi)$ e $p(\phi)$, e da análise assintótica de 2ª ordem conduzida por esses autores para obtenção da Eq. (52).

Essa análise assintótica de 2ª ordem e a Eq. (52), que permite relacionar a mobilidade da equação da variável de fase, $M(\theta)$, com o coeficiente cinético, $\mu(\theta)$ ou $\beta(\theta)$, resultou no chamado modelo de interface “fina”. Observou-se que os resultados desse modelo convergiam para os resultados do modelo clássico utilizando-se espessuras de interface difusa (δ) maiores do que aquelas necessárias para a convergência dos modelos anteriores. Quando os resultados do modelo de campo de fases são suficientemente próximos dos resultados do modelo clássico, esse modelo de campo de fases é denominado de quantitativo. Caso contrário, o modelo é denominado qualitativo. Em algumas simulações de crescimento dendrítico utilizando o modelo de interface fina, observou-se que sua característica quantitativa era obtida quando a espessura δ era pelo menos uma ordem de grandeza menor do que o raio de curvatura na ponta dendrítica (KARMA; RAPPEL, 1998).

4.3 Funções de anisotropia da energia interfacial e do coeficiente cinético

As funções de anisotropias $\eta_\gamma(\theta)$ e $\eta_k(\theta)$ são de extrema importância nos modelos que simulam a evolução da forma do sólido durante a solidificação. Quando as anisotropias são relativamente baixas, a função cosseno é muito utilizada para que seja possível a comparação com resultados do modelo clássico disponíveis na literatura. Nesses casos, usualmente as funções são (IHLE, 2000; KARMA; RAPPEL, 1998; WHEELER; MURRAY; SCHAEFER, 1993),

$$\begin{aligned}\eta_\gamma(\theta) &= 1 + s_\gamma \cos[4(\theta - \theta_\gamma)] \\ \eta_k(\theta) &= 1 + s_k \cos[4(\theta - \theta_k)]\end{aligned}\tag{53}$$

No entanto, diversos materiais possuem anisotropias relativamente elevadas, que resultam na formação de interface facetadas. Na literatura, estas elevadas anisotropias foram abordadas com diferentes metodologias, resultando em diferentes soluções. A intensidade da anisotropia da energia interfacial foi usualmente limitada

em um valor máximo devido às possibilidades de descontinuidades na rigidez da energia interfacial, detectadas por $\eta_\gamma(\theta) + \eta''(\theta) < 0$ (Eq. (20)). Esta limitação proporcionou o interesse na busca por diferentes soluções que possibilitassem a elevada anisotropia de interface, como é o caso do procedimento de regularização que será descrito adiante (CHEN, G.Y.; LIN; LAN, 2016; DEBIERRE *et al.*, 2003; EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES, 2001; GONZÁLEZ-CINCA *et al.*, 1996; LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014; LIN, H.K. K.; CHEN; LAN, 2013; TORABI *et al.*, 2009).

A anisotropia do coeficiente cinético não possui esta limitação, que por consequência resultou na liberdade de escolha entre diversas soluções (CHEN, G.Y.; LIN; LAN, 2016; MIURA, 2013; UEHARA; SEKERKA, 2003). Esta liberdade de escolha, que depende do material estudado, resulta em uma ausência de padrões de funções para comparações para uma mesma função. Neste trabalho optou-se por uma função que não só permitisse introduzir anisotropias elevadas, mas que essas anisotropias fossem também compatíveis com aquelas observadas em materiais reais, como o Si.

A função de anisotropia do coeficiente cinético para o Si, dada por $\eta_k(\theta)$, foi considerada como proposto por Miller *et al.* (2008) e modificada por Lin *et al.* (2014). No caso bidimensional, a equação definida abaixo tem como objetivo reduzir o crescimento nas direções <11> e impor um crescimento preferencial nas direções <10> e adjacentes:

$$\eta_k(\theta) = \left\{ 1 + \left(\frac{1 + \cos[4(\theta - \theta_k)]}{2} \right)^{s_k} \right\}^{a_k} \quad (54)$$

onde s_k e a_k são constantes relacionadas à intensidade de anisotropia nas orientações especificadas por θ . É importante observar que a presença ou ausência da anisotropia no coeficiente cinético pode ser controlada apenas pelo coeficiente a_k . Por exemplo, quando $a_k = 0$, então $\eta_k = 1$ (não há anisotropia) e quando $a_k \neq 0$ então $\eta_k = \eta_k(\theta, s_k, a_k)$, apresentando algum tipo de anisotropia. Além disso, esta forma de função possui a característica de que $\beta_{<11>}^* = 2^{a_k} \beta_{<10>}^*$ (LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014), reduzindo drasticamente o crescimento na direção <11> em comparação à <10> na presença de um mesmo super-resfriamento.

4.3.1 Regularização da função de anisotropia da energia interfacial

A função de anisotropia da energia interfacial adotada no presente trabalho foi:

$$\eta_\gamma(\theta) = 1 + s_\gamma \cos[j(\theta - \theta_\gamma)] \quad (55)$$

onde θ é o ângulo de orientação da interface em relação ao eixo x ; θ_γ o ângulo de uma orientação cristalográfica usada para referência em relação ao eixo x ; s_γ é a intensidade da anisotropia e j representa o modo de anisotropia, que para a maioria dos cristais cúbicos é octaédrica em um domínio tridimensional, mas no caso bidimensional do presente trabalho reduz-se a $j = 4$.

A intensidade de anisotropia da energia interfacial, s_γ , para sólidos facetados que crescem a partir do líquido, como os cristais de Si ou Salol (fenil salicilato), é considerada elevada (LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014). Por exemplo, no caso do Salol $s_\gamma = 0,25$ (WANG, JINCHENG; INATOMI, 2010), enquanto para o Si foram utilizados $s_\gamma = 0,045$ (KIM, WON TAE *et al.*, 1999), 0,15 (CHEN; CHEN; HAO, 2008) ou 0,25 (LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014). Eggleston *et al.* (2001) mostraram que se s_γ ultrapassar um valor limite máximo dado por

$$s_\gamma^c = \frac{1}{j^2 - 1} \quad (56)$$

a rigidez interfacial torna-se negativa, causando inconsistências termodinâmicas e instabilidades no modelo de campo de fases. No caso do presente trabalho, onde $j = 4$, o valor limite é $s_\gamma^c = 0.06\bar{6}$.

Apesar de existirem diversas propostas para tentar eliminar estas instabilidades (DEBIERRE *et al.*, 2003; GONZÁLEZ-CINCA *et al.*, 1996; LIN, H.K. K.; CHEN; LAN, 2013; TORABI *et al.*, 2009), no presente trabalho a estratégia proposta por Eggleston *et al.* (2001) foi utilizada devido à sua grande aceitação na literatura. Segundo esta estratégia, deve-se realizar uma modificação denominada “regularização” da função de anisotropia, η_γ (EINSTEIN, 2014). A regularização consiste na mudança da função $\eta_\gamma(\theta)$ na faixa de orientações (θ) que tornam negativa a rigidez interfacial (Eq. (2)). Quando $s_\gamma > s_\gamma^c$, o recíproco da função da energia interfacial (η_γ^{-1}) torna-se não convexo nas orientações de maior energia, a regularização consiste na convexificação desta região com o uso de uma linha tangente ligando as regiões convexas (DEMANGE; PATTE; ZAPOLSKY, 2022; EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES,

2001; KASAJIMA *et al.*, 2003). A regularização deve ser feita para cada região não convexa do recíproco da função, com um número total de j regiões, resultando na seguinte função modificada η_γ para a primeira região, no intervalo $-\pi \leq \theta < \pi$:

$$\eta_\gamma(\theta) = \begin{cases} 1 + s_\gamma \cos[j(\theta - \theta_\gamma)] & \text{se } |\theta| > \theta_m \\ \frac{1 + s_\gamma \cos(j\theta_m)}{\cos(\theta_m)} \cos(\theta - \theta_\gamma) & \text{se } |\theta| \leq \theta_m \end{cases} \quad (57)$$

onde θ_m é o ângulo limite no qual a rigidez interfacial se torna negativa. O ângulo θ_m é calculado por

$$\eta_\gamma(\theta_m) \sin(\theta_m) + \eta'_\gamma(\theta_m) \cos(\theta_m) = 0 \quad (58)$$

A eq. (57) deve ser aplicada para cada região, que possui centro em $2\pi i/j$, onde i é um número inteiro de 0 à $j - 1$. A utilização da função $\eta_\gamma(\theta)$ regularizada eliminou as instabilidades e permitiu, por exemplo, que o formato de equilíbrio de Wulff fosse obtido a partir do presente modelo de campo de fases. Na Figura 11 (FLECK *et al.*, 2011) está apresentada a função $\eta_\gamma(\theta)$ para $s_\gamma = 0.2$, $\theta_\gamma = 0$ e $j = 4$ sem a regularização (η_γ não reg.) em coordenadas polares, bem como a solução do formato de equilíbrio Wulff, onde a energia livre do sólido, interface sólido-líquido e líquido encontram-se em equilíbrio instável e não há crescimento ou decrescimento do sólido (BURTON; CABRERA; FRANK, 1951). Durante a construção do formato de Wulff utilizando o método geométrico, são traçados segmentos de reta do centro do sistema de referência até encontrar a curva de $\eta_\gamma(\theta)$. Passando pelo ponto de encontro, traça-se uma reta perpendicular ao segmento de reta. O formato Wulff será aquele que contém os pontos dessas retas perpendiculares que podem ser conectados ao centro sem interceptar nenhuma outra perpendicular (BURTON; CABRERA; FRANK, 1951).

Funções $\eta_\gamma(\theta)$ que apresentam intensidades de anisotropias (s_γ) relativamente reduzidas, não precisam ser regularizadas e todos os pontos de sua curva (correspondente a uma dada orientação) apresentam uma reta perpendicular que contribui com algum ponto para o formato Wulff. Por outro lado, $\eta_\gamma(\theta)$ com valores de s_γ elevados apresentam pontos (orientações) que não contribuem para o formato Wulff. Na Figura 11, estão indicadas as orientações excluídas (Wulff inst.). Apesar da função η_γ regularizada resultar no mesmo formato Wulff da função não-regularizada, todos os seus pontos (orientações) contribuem para a construção do formato Wulff e não causam instabilidades quando utilizada no método do campo de fases.

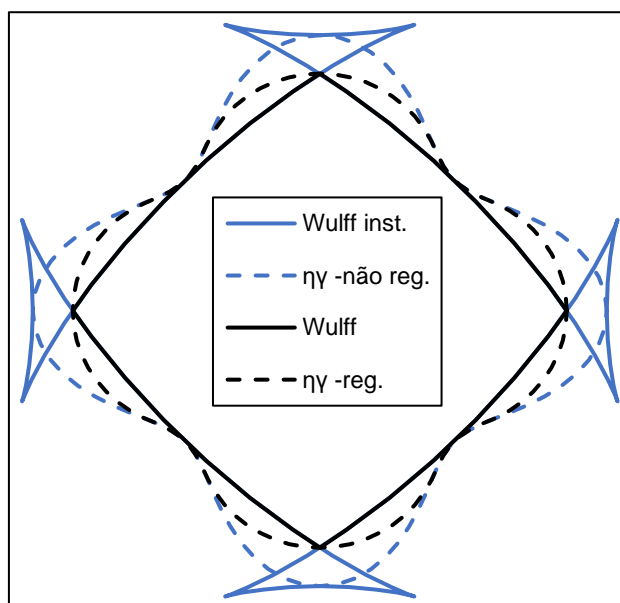


Figura 11 - Esquema da função de anisotropia interfacial (linhas tracejadas) e seu respectivo formato de equilíbrio Wulff (linhas sólidas). As linhas azuis representam a função de anisotropia não regularizada e seu respectivo formato Wulff e as linhas pretas a função regularizada e o formato de equilíbrio, nas condições de $s_\gamma = 0,15$ e $\theta_\gamma = 0^\circ$ (FLECK et al., 2011).

A função de anisotropia da energia interfacial descrita acima promove fortes influências sobre o formato de crescimento facetado. No entanto, há poucas publicações que apresentem a função contínua da energia interfacial especificamente de Si no plano (100). Uma interessante comparação entre as funções de anisotropia observadas experimentalmente e em simulações foi realizada por Cantù *et al.* (CANTÙ; POPESCU; MILLER, 2012) para se estimar as propriedades anisotrópicas do modelo de campo de fases. Nesse trabalho, foi realizada uma comparação com os resultados apresentados por Hesketh (1993), que determinou a energia interfacial em monocristais de Si após microusinagem e apresentou uma função contínua no plano (100) como apresentado pela linha tracejada na Figura 12. Na linha sólida na figura é apresentada a função de anisotropia regularizada neste trabalho com intensidade $s_\gamma = 0.15$ para comparação. É possível observar fortes semelhanças entre as funções utilizadas e por esta razão esta intensidade de anisotropia será utilizada no presente trabalho.

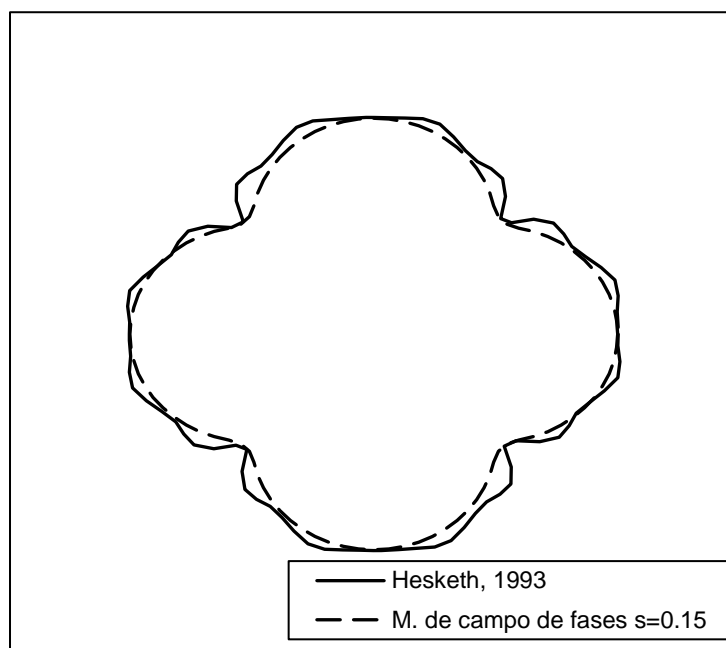


Figura 12 – Função de anisotropia da energia interfacial no plano (100) para o Si, calculadas através da eq.(57) (linha sólida) a uma intensidade de anisotropia $s_y = 0.15$ e por Hesketh (HESKETH, 1993) (linha tracejada).

4.4 Resumo das equações do modelo clássico e do modelo de campo de fases

As equações do modelo de campo de fases e suas condições de contorno adotadas no presente trabalho serão resumidas neste item e também apresentadas na sua forma adimensional. A forma adimensional das equações de um modelo matemático geralmente apresenta diversas vantagens, como uma maior abrangência das soluções obtidas e a identificação dos parâmetros realmente importantes ao fenômeno em estudo. As variáveis adimensionais foram definidas de forma comum aos dois modelos, permitindo comparar os resultados adimensionais do modelo de campo de fases com os do modelo clássico.

As equações do modelo clássico, apresentadas no item 3.1, estão reescritas a seguir em um domínio bidimensional e coordenadas retangulares. No interior do sólido e do líquido, a equação de condução de calor é escrita como

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (59)$$

e na interface sólido líquido, que é considerada como uma superfície ideal, ou seja, sem espessura e denominada de interface aguda (“sharp interface”), tem-se a

equação (4) e (1), sendo que nesta última, para um metal puro em domínio bidimensional,

$$T = T_m - \frac{T_m}{L} \left(\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \gamma(\theta)}{\partial \theta^2} \right) \frac{1}{R} - \frac{V_n}{\mu(\theta)} \quad (60)$$

O modelo do campo de fases consiste nas equações (47), (48) e (49). Na equação da conservação de energia (Eq. (49)), utilizou-se a condição inicial de temperatura uniforme $T = T_0$, enquanto que para a equação da variável de fase, foram adotadas condições específicas a cada caso simulado e, portanto, serão descritas na apresentação dos resultados. No contorno do domínio, a condição adiabática foi considerada para a equação da energia, ou seja, $\frac{\partial T}{\partial n_c} = 0$, sendo n_c a coordenada na direção normal ao contorno, ao passo que para a equação da variável de fase se adotou $\frac{\partial \phi}{\partial n_c} = 0$.

As seguintes variáveis adimensionais foram definidas para adimensionalizar tanto o modelo clássico como o modelo do campo de fases:

$$T^* = (T - T_m) \frac{C_p}{L} \quad (61)$$

$$x^* = \frac{x}{d}, y^* = \frac{y}{d} \quad (62)$$

$$t^* = \frac{t \alpha_L}{d^2} \quad (63)$$

$$R_i^* = \frac{R_i}{d} \quad (64)$$

$$V_n^* = \frac{V_n d}{\alpha_L} \quad (65)$$

sendo que d é uma escala de comprimento e, portanto, $\frac{d^2}{\alpha_L}$ é a escala de tempo para condução de calor nesta escala de comprimento. Note que segundo essas definições a temperatura de fusão é $T^* = 0$ e que, em regiões super-resfriadas, como o líquido no crescimento equiaxial, $T^* < 0$. Exceto por d , todos os parâmetros utilizados para a adimensionalização de cada variável estão presentes nas equações dos dois modelos. A escala de comprimento d foi definida como uma combinação de parâmetros diferentes para cada modelo, mas que quando a espessura da interface difusa do modelo de campo de fases é reduzida, ou seja, quando $\delta \rightarrow 0$, a definição de d para um modelo tende à definição para o outro. No modelo clássico adotou-se

$$d = d_0 = \frac{\gamma_0 C_p T_m}{L^2} \quad (66)$$

enquanto para o modelo do campo de fases

$$d = d_p = \frac{a_1 \varepsilon_0 \sqrt{W} C_p T_m}{L^2} \quad (67)$$

O comprimento d_0 é conhecido como o comprimento de capilaridade e na sua definição utiliza-se a tensão interfacial γ_0 , que não está presente nas equações do modelo de campo de fases. Por outro lado, a_1 , ε_0 e W estão presentes no modelo de campo de fases, mas não no modelo clássico.

Diferentes definições da escala de comprimento d para os dois modelos ocorrem porque alguns parâmetros aparecem apenas em um ou outro modelo. Caso por exemplo, como adotado por Karma e Rappel (1998) no modelo de campo de fases fosse definido $d_p = \frac{\gamma_0 C_p T_m}{L^2}$, como γ_0 não aparece nesse modelo, seria introduzido um parâmetro que não tem relação com as suas equações, tornando confusa a forma adimensional das equações e a interpretação de seus parâmetros e variáveis adimensionais.

A análise assintótica conduzida por Karma e Rappel (1998) mostra que à medida que a espessura da interface difusa ($\varepsilon^* \sim \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{W}}$) decresce, as equações do modelo de campo de fases se reduzem às do modelo clássico e $a_1 \varepsilon_0 \sqrt{W} \rightarrow \gamma_0$ (equação (51)), o que implica em $d_p \rightarrow d_0$. Logo, quando se define espessuras de interface suficientemente reduzidas as variáveis adimensionais do modelo do campo de fases se reduzem às do modelo clássico, permitindo que os resultados adimensionais dos dois modelos possam ser comparados.

Substituindo as definições de variáveis adimensionais apresentadas nas equações do modelo clássico e do modelo do campo de fases resulta nas equações adimensionais apresentadas nas Tabelas 5 a 7.

Tabela 5 - Forma adimensional das equações do modelo clássico de solidificação.

Descrição	Fórmula	Eq.
Equação de condução de temperatura	$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}}$	(68)
Condição de Stefan (Condição de contorno na interface)	$\left(\frac{\partial T^*}{\partial n^*}\right)_s - \left(\frac{\partial T^*}{\partial n^*}\right)_L = V_n^*$	(69)
Temperatura da interface	$T^* = -\left(\eta_\gamma(\theta) + \frac{d^2\eta_\gamma(\theta)}{d\theta^2}\right)\frac{1}{R^*} - \beta_0^*\eta_k(\theta)V_n^*$	(70)

Tabela 6 – Equações de anisotropia da energia interfacial e coeficiente cinético.

Descrição	Fórmula	Eq.
Equação da anisotropia da energia interfacial	$\eta_\gamma(\theta) = \begin{cases} 1 + s_\gamma \cos[j(\theta - \theta_\gamma)] & \text{se } \theta > \theta_m \\ \frac{1 + s_\gamma \cos(j\theta_m)}{\cos(\theta_m)} \cos(\theta - \theta_\gamma) & \text{se } \theta < \theta_m \end{cases}$	(71)
Equação de anisotropia do coeficiente cinético	$\eta_k(\theta) = \left\{ 1 + \left(\frac{1 - \cos[4(\theta - \theta_k)]}{2} \right)^{s_k} \right\}^{a_k}$	(72)

Tabela 7 – Forma adimensional das equações do modelo do campo de fases adotado no presente trabalho.

Descrição	Fórmula	Eq.
Equação do modelo de campo de fases	$\frac{1}{M^*(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial t^*} = \varepsilon_o^{*2} \nabla_a^{*2} \phi + a_1 \varepsilon_o^* T^* (1 - \phi^2)^2 - \phi(1 - \phi^2)$	(73)
Equação da anisotropia	$\begin{aligned} \nabla_a^{*2} \phi = & \left(\eta_\gamma^2 + \frac{1}{2} (\eta_\gamma \eta'_\gamma)' \right) \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^{*2}} \right) \\ & + \eta_\gamma \eta'_\gamma \left[\sin 2\theta \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^{*2}} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^{*2}} \right) \right. \\ & \left. + 2 \cos 2\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^* \partial y^*} \right] \\ & + \frac{1}{2} (\eta_\gamma \eta'_\gamma)' \left[\cos 2\theta \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^{*2}} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^{*2}} \right) \right. \\ & \left. - 2 \sin 2\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^* \partial y^*} \right] \end{aligned}$	(74)
Equação de condução de temperatura	$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t^*}$	(75)

No modelo clássico, restou apenas um único parâmetro adimensional definido a seguir

$$\beta_0^* = \frac{\alpha C_p}{d_o L \mu_o} \quad (76)$$

que pode ser interpretado como a forma adimensional do recíproco do coeficiente cinético adimensional, ou seja, $\beta_o^* = \frac{1}{\mu_o^*}$, que também será denominado de coeficiente cinético. Nas equações do modelo de campo de fases, surgiram os seguintes parâmetros adimensionais

$$\varepsilon_o^* = \frac{1}{d_o} \frac{\varepsilon_o}{\sqrt{W}} \quad (77)$$

$$M^*(\theta) = \frac{MW d_o^2}{\alpha} \quad (78)$$

onde ε_0^* representa a espessura adimensional da interface difusa ($\delta \sim \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{W}}$) e $M^*(\theta)$ é a mobilidade adimensional, função da orientação da interface.

A forma adimensional da temperatura uniforme inicial torna-se $T^* = \Delta = (T_0 - T_m) \frac{C_p}{L}$, e as condições de contorno mantém o seu formato, ou seja, $\frac{\partial T^*}{\partial n_c^*} = \frac{\partial \phi}{\partial n_c^*} = 0$. Utilizando as variáveis e parâmetros adimensionais nas equações da análise assintótica apresentada no item 4.2, conclui-se que quando $\varepsilon_0^* \rightarrow 0$, tem-se

$$d_p \rightarrow d_o \quad (79)$$

$$\frac{1}{M^*(\theta)\varepsilon_0^{*2}\eta_\gamma(\theta)} - a_1 a_2 \varepsilon_0^* \eta_\gamma(\theta) \rightarrow \beta_0^* \eta_k(\theta) \quad (80)$$

onde $a_1 = 0.8839$ e $a_2 = 0.6267$. Logo, em condições de espessura ε_0^* suficientemente reduzidas, pode-se impor o valor de coeficiente cinético $\beta_0^* \eta_k(\theta)$ do modelo clássico no modelo de campo de fases a partir da relação a seguir

$$\frac{1}{M^*(\theta)} = \varepsilon_0^{*2} \eta_\gamma(\theta) [\beta_0^* \eta_k(\theta) + a_1 a_2 \varepsilon_0^* \eta_\gamma(\theta)] \quad (81)$$

A utilização dessa relação resulta no chamado modelo de interface fina (*thin interface*), ideia proposta por Karma e Rappel (1998), que garante a convergência do modelo de campo de fases ao modelo clássico para valores maiores de espessura ε_0^* do que os necessários no modelo de campo de fases tradicional, conhecido como WBM (WHEELER; BOETTINGER; MCFADDEN, 1992). Essa melhor convergência foi investigada e mostrada por Maciel e Martorano (MACIEL, RODRIGO RAMALHO; MARTORANO, 2017). Quando se deseja impor o chamado equilíbrio termodinâmico local, ou seja, super-resfriamento cinético nulo na interface sólido-líquido ($\beta_0^* = 0$), a Eq. (81) torna-se simplesmente

$$\frac{1}{M^*(\theta)} = a_1 a_2 \varepsilon_0^{*3} \eta_\gamma^2(\theta) \quad (82)$$

4.5 Raio de curvatura e temperatura da interface

Apesar da interface difusa existente no modelo de campo de fases não apresentar uma única curvatura ou temperatura através de sua espessura, é possível extrair valores que devem convergir ao raio de curvatura e à temperatura obtidos pelo

modelo clássico. Dentre os métodos disponíveis na literatura (CHIU; LIN, 2011), foi escolhida a seguinte equação para o cálculo da curvatura local da interface

$$\kappa = \nabla^* n = \nabla^* \frac{\nabla^* \phi}{|\nabla^* \phi|} = \frac{1}{|\nabla^* \phi|} \left[\nabla^{*2} \phi - \frac{\nabla^* \phi \nabla^* |\nabla^* \phi|}{|\nabla^* \phi|} \right] \quad (83)$$

Neste trabalho, foi calculada a curvatura em todo o campo de variável de fase onde $|\nabla^* \phi|^2 > 10^{-10}$. Além disso, a equação (83) foi rearranjada para se assemelhar à forma apresentada na equação (74), portanto,

$$\kappa = \frac{1}{2|\nabla^* \phi|} \left[\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^{*2}} \right) + \cos 2\theta \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^{*2}} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^{*2}} \right) - 2 \sin 2\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^* \partial y^*} \right] \quad (84)$$

A temperatura da interface não pode ser calculada simplesmente por $T^*(\phi = 0)$. A temperatura foi calculada por (KARMA; RAPPEL, 1998; LIU; CHEN; LAN, 2013)

$$T_i^* = T^*(\phi = 0) + \sqrt{0,5 \ln(2)} \varepsilon^* V^*(\phi = 0) \quad (85)$$

4.6 Resolução numérica das equações do modelo de campo de fases

As equações do modelo de campo de fases no formato adimensional (Tabela 7) foram solucionadas através do método das diferenças finitas, na sua formulação explícita (SMITH, 1978). Com o intuito de promover a redução de uma possível anisotropia induzida pela malha numérica empregada na discretização das equações (KARMA; RAPPEL, 1998), o operador Laplaciano foi discretizado no domínio bidimensional utilizando um estêncil de nove pontos (CHEN; CHEN; HAO, 2008; KARMA; RAPPEL, 1998; YUAN *et al.*, 2015). Além disso, as derivadas de primeira ordem foram calculadas usando a média ponderada das derivadas discretizadas para os nós vizinhos (MARTORANO; FORTES; PADILHA, 2006). O passo de tempo numérico foi limitado para evitar instabilidades causadas pelo termo de condução de calor (PATANKAR, 1980):

$$\Delta t^* \leq \frac{\Delta x^{*2}}{4} \quad (86)$$

O espaçamento da malha, exceto quando mencionado, foi definido por $\Delta x^* < 0.4\varepsilon_0^*$, resultando em aproximadamente 10 nós distribuídos ao longo do interior da interface difusa, na sua direção normal.

O método numérico de solução foi implementado em um código computacional construído na linguagem C++ a partir de um compilador Microsoft Visual Studio 2015 (MACIEL, RODRIGO RAMALHO; MARTORANO, 2020). As etapas para solução numérica do conjunto de equações da Tabela 7 estão apresentados no Apêndice C. As simulações com este código foram realizadas em um computador com processador intel® i7-10700, 32GB DDR4 de memória RAM e duas placas de vídeo Nvidia GeForce® RTX 2080 e GTX 1080ti. Os tempos computacionais de simulação foram reduzidos pela utilização das bibliotecas OpenMP (*Open Multi-Processing*) e CUDA 11.5 (*Compute Unified Device Architecture*). A primeira possibilita a paralelização do código para o uso de todos os núcleos da CPU (*Central Process Unit*), enquanto a segunda permite o uso da GPU (*Graphics Processing Unit*) como processador secundário, que permitiu uma redução de até 17.7x no tempo total de simulação em relação ao uso de apenas os núcleos do CPU.

4.7 Solução das equações do modelo clássico pelo método de green

Neste trabalho foi possível realizar uma comparação dos modelos de campo de fases com o modelo de interface aguda através do método de Green, que pode fornecer dados quantitativos transientes do crescimento isotrópico inicial unidimensional esférico e cilíndrico da solidificação do cristal, antes da desestabilização morfológica. O crescimento esférico nestas condições possui diversos resultados disponíveis na literatura, enquanto que o crescimento cilíndrico pode representar o crescimento bidimensional de um círculo, pois um cilindro pode ser representado como círculo em duas dimensões. O modelo clássico de interface aguda que utiliza a função de Green representa a temperatura em um ponto como consequência de pulsos de calor, providas da movimentação da interface sólido-líquido. O conjunto de equações que definem o problema a ser solucionado é semelhante às apresentadas na Tabela 5. Em uma dimensão os termos angulares são simplificados.

Além disso, para se chegar as equações necessárias para solução pelo método de Green é necessário reescrever as equações de condução de calor e geração de calor latente, de forma a se obter apenas uma equação. Para isso, a equação de condução em termos da entalpia para um crescimento unidimensional é utilizada,

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr^n \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (87)$$

Onde h é a entalpia por unidade de volume e n define o tipo de geometria considerada, $n = 0$ representa um plano, $n = 1$ o crescimento de um cilindro e $n = 2$ o crescimento de uma esfera (LIGHTFOOT; BIRD; STEWART, 2019). Em substâncias puras a entalpia pode também ser escrita como,

$$h(r, t) = \int_{T_{ref}}^{T(r, t)} c_p(\theta) dT + L \eta(r - R(t)) \quad (88)$$

onde T_{ref} é a temperatura arbitrária abaixo da temperatura da interface e $\eta(r - R)$ é a função degrau de Heaviside. Aplicando a equação (88) na (87) e aplicando a regra da cadeia,

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^n} \frac{\partial}{\partial r} \left(kr^n \frac{\partial T}{\partial r} \right) + L \frac{dR}{dt} \delta_d(r - R) \quad (89)$$

onde δ_d é a função delta de Dirac que é nula se o termo for diferente de 0 e 1 caso contrário. A equação (89) é uma equação similar à (6), mas com a presença de um termo com a função δ_d , representando a movimentação interface sólido-líquido como fonte de calor contínua. Adimensionalizando a equação (89) com as variáveis das equações (61) a (65), e considerando a condição de contorno da interface (eq. (1)) em domínio unidimensional com coordenadas cilíndricas ou esféricas, pode-se chegar ao conjunto de equações apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Forma adimensional das equações do modelo clássico de solidificação em domínio unidimensional.

Descrição	Fórmula	Eq.
Equação de condução de temperatura	$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \frac{n}{r^*} \frac{\partial T^*}{\partial r^*} + V^* \delta_d(r^* - R^*)$	(90)
Temperatura da interface	$T_i^* = -\frac{n}{R^*} - \beta^* V^*$	(91)

O modelo de interface aguda em domínio unidimensional foi solucionado através da metodologia descrita por Hahn e Özisik (2012). Neste, o problema auxiliar

homogêneo da equação (90) com as condições iniciais de crescimento não-homogêneo em domínio infinito unidimensional e sem o termo fonte (eq. (92) até (94)) é solucionado pelo método da separação de variáveis.

$$\frac{\partial(T^*-\Delta)}{\partial t^*} = \frac{1}{r^{*n}} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^{*n} \frac{\partial(T^*-\Delta)}{\partial r^*} \right) \quad \text{para } 0 \leq r^* < +\infty, t^* > 0 \quad (92)$$

$$T^*(r^*, t^* = 0) - \Delta \rightarrow \text{finito} \quad (93)$$

$$T^*(r^*, t^* = 0) - \Delta = F(r^*) \quad (94)$$

Onde $F(r^*)$ é a condição inicial de temperatura. A solução a ser representada nas próximas seções separadamente para o cilindro e para a esfera são utilizadas na equação da função de Green. A solução pela função de Green é definida como uma equação integro-diferencial que representará o aumento de temperatura em um domínio devido a presença de pulsos. Esta equação pode ser escrita como (HAHN; OZISIK, 1993),

$$T^* - \Delta = \int G(\tau = 0) F(r^{*'}) r^{*m} dr^{*'} + \int \int G f_e' r^{*m} dr^* d\tau + \sum_{i=1}^n \left\{ \int [r^{*m} G]_{r'=r_i} f_i d\tau \right\} \quad (95)$$

onde G é a função de Green, $f_e = \delta_d(r^{*'} - R^{*'}) V^{*'}$ representa a fonte de energia que está sendo pulsada, R^* a posição da interface, f_i representa as condições de contorno e a apóstrofe representa o valor da variável em um dado tempo de pulso τ . Para encontrar a função G para um crescimento em domínio semi-infinito, é igualada a solução do problema homogêneo com a equação (95). Devido ausência de termo fonte e condições de contorno, a equação (95) resume-se apenas ao primeiro termo do lado direito da equação.

Neste trabalho, a condição inicial é uniforme ($F(r^*) = T_o^* - \Delta = 0$) e não necessita da definição das condições de contorno ao ser apresentado como na Tabela 8. Portanto, a solução da forma auxiliar homogênea fornece a função de Green e pode-se chegar na solução final ao assumir $F(r^*) = 0$ e $f_e' = \delta_d(r^{*'} - R^{*'}) V^{*'}$, anulando o primeiro e último termo do lado direito da equação (95) e chegando à solução do crescimento através do modelo de interface aguda.

Das equações apresentadas nos tópicos a seguir, a temperatura da interface é determinada pela equação (95), a velocidade é determinada através da equação (91) e a posição da interface é rastreada em função do tempo na forma,

$$R^* = R_o^* + \int_0^{t^*} V^{*'} d\tau \quad (96)$$

onde R^* é a posição da interface, τ é o tempo em que o pulso de temperatura da interface na posição $R^{*'}$ e velocidade $V^{*'}$ foi emitido e R_o^* é o raio inicial da esfera sólida.

Nos próximos itens serão apresentadas as soluções para o crescimento cilíndrico e esférico. A solução do modelo de interface aguda que serão representadas nos itens 4.7.1 e 4.7.2 foram realizadas em paralelo utilizando o modelo de redução (HAN; SHARMA, 2019) no somatório do método de trapézios utilizados nas integrais. O passo de tempo nesta solução é inversamente proporcional à velocidade máxima atingida durante o crescimento (SCHAEFER; GLICKSMAN, 1969), portanto, foram realizadas simulações preliminares com progressivas diminuições do passo de tempo $\Delta\tau$ de forma à velocidade ser independente diminuições adicionais de $\Delta\tau$.

4.7.1 Solidificação esférica em domínio unidimensional

O crescimento de uma esfera sólida com propriedades interfaciais isotrópicas em um domínio líquido semi-infinito pode ser aproximado como sendo unidimensional em relação à variável r^* , onde $n = 2$. Este problema pode ser solucionado numericamente através do método de Green. Para determinação da função G é necessário a solução do problema auxiliar homogêneo com ausência de termo fonte, representado pelas equações (92) a (94) com $n = 2$. Este problema foi solucionado por Hahn and Özisik (2012) na forma,

$$T^* - \Delta = \int_0^{+\infty} \frac{F(r^{*'}) r^{*'}}{\sqrt{4\pi t^*} r^*} \left\{ \exp \left[-\frac{(r^* - r^{*'})^2}{4t^*} \right] - \exp \left[-\frac{(r^* + r^{*'})^2}{4t^*} \right] \right\} dr^{*'} \quad (97)$$

Portanto a função de Green,

$$G(r^*, t^* | r^{*'}, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi(t^* - \tau)}} \frac{1}{r^* r^{*'}} \left\{ \exp \left[-\frac{(r^* - r^{*'})^2}{4(t^* - \tau)} \right] - \exp \left[-\frac{(r^* + r^{*'})^2}{4(t^* - \tau)} \right] \right\} \quad (98)$$

Aplicando a equação (98) e (91) na (95) e assumindo $F(r^*) = T_o^* - \Delta = 0$ e $f_e' = \delta_d(r^{*'} - R^{*'})V^{*'}$ pode-se chegar na equação,

$$\begin{aligned} -\Delta - V^* \beta^* - \frac{2}{R^*} \\ = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{t^*} \frac{V^{*'}}{\sqrt{(t^* - \tau)}} \frac{R^{*'}}{R^*} \left\{ \exp \left[-\frac{(R^* - R^{*'})^2}{4(t^* - \tau)} \right] - \exp \left[-\frac{(R^* + R^{*'})^2}{4(t^* - \tau)} \right] \right\} d\tau \end{aligned} \quad (99)$$

que representa a solução para a movimentação da interface esférica através do modelo de interface abrupta e é a equação utilizada por Schaefer e Glicksman (1969).

4.7.2 Solidificação cilíndrica em domínio unidimensional

Analogamente aos passos seguidos para a solução do crescimento de esferas, pode-se calcular numericamente o crescimento do raio de um cilindro de comprimento infinito em um líquido super-resfriado semi-infinito, com $n = 1$. A solução do problema homogêneo para o caso de um crescimento cilíndrico pode ser feita também através da separação de variáveis (HANH; ÖZİŞİK, 2012), resultando na equação,

$$T^* - \Delta = \int_{r^{*'}}^{\infty} \left[\frac{1}{2t^*} \exp \left(-\frac{r^{*2} + r^{*'^2}}{4t^*} \right) I_0 \left(\frac{r^* r^{*'}}{2t^*} \right) F(r^{*'}) r^{*'} \right] dr^{*'} \quad (100)$$

onde $I_0(z)$ é a função modificada de Bessel de ordem 0 do argumento z . A função $I_0(z)$ pode também ser representada como (ABRAMOWITZ; STEGUN, 1972)

$$I_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cosh(z \cos \theta) d\theta = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{z \cos \theta} d\theta \quad (101)$$

que será mais conveniente pois possibilitará o agrupamento das funções exponencias. Esta multiplicação resulta em erros numéricos com o crescimento do raio e incremento do tempo, portanto a forma alternativa da função de Bessel foi utilizada (ABRAMOWITZ; STEGUN, 1972), possibilitando a combinação dos termos da integral

de exponencial e função de Bessel, melhorando a solução numérica. Aplicando as equações (100), (101) e (91) na (95), pode-se chegar na seguinte equação,

$$\begin{aligned}
 & -\Delta - V^* \beta^* - \frac{1}{R^*} \\
 & = \frac{1}{2\pi} \int_0^{t^*} \frac{V^{*'} R^{*'}}{t^* - \tau} \int_0^\pi \exp \left[-\frac{R^{*2} + R^{*'}^2 - 2R^* R^{*'} \cos \theta}{4(t^* - \tau)} \right] d\theta d\tau \quad (102)
 \end{aligned}$$

5 Resultados e discussões

Foram conduzidas simulações com o modelo de campo de fase da solidificação equiaxial de substâncias puras em um líquido super-resfriado e suficientemente extenso para ser considerado semi-infinito. As simulações principais foram definidas com o objetivo de revelar os efeitos do coeficiente cinético de crescimento e das anisotropias da energia da interface sólido-líquido e do coeficiente cinético de crescimento sobre as morfologias dos sólidos e suas velocidades de crescimento. O entendimento da capacidade do modelo de campo de fases em simular esses efeitos é essencial para a construção de um modelo robusto e quantitativo para a solidificação com interface sólido-líquido facetada.

No conjunto de simulações conduzidas, diversas situações para as quais é possível obter uma solução analítica ou quantitativa numérica do modelo clássico foram examinadas com o objetivo de comparar as soluções do modelo de campo de fases com as do modelo clássico. Essas comparações têm permitido verificar a correta implementação do modelo de campo de fases e mostrar as condições numéricas nas quais esse modelo pode ser considerado quantitativo.

As simulações foram subdivididas em dois grupos: (1) simulações do crescimento equiaxial não-dendrítico e (2) simulações do crescimento equiaxial dendrítico. No caso do crescimento não-dendrítico, inicialmente foram considerados os crescimentos isotrópicos, ou seja, sem anisotropia (crescimento esférico e cilíndrico) para mostrar a importância da curvatura, da cinética interfacial e da transferência de calor durante o crescimento em um contexto mais simples (sem anisotropia), possibilitando também se obter as condições de malhas numéricas necessárias para se ter o modelo quantitativo. Nesses casos isotrópicos, o modelo de campo de fases foi solucionado em um domínio unidimensional e comparado com soluções do modelo clássico obtidas no presente trabalho. Posteriormente, as anisotropias isoladas ou combinadas da energia interfacial e do coeficiente cinético foram introduzidas e as simulações conduzidas em um domínio bidimensional para sólidos iniciais com tamanhos reduzidos, nos quais possíveis instabilidades que resultariam na formação de ramificações dendríticas não evoluem e, portanto, não há formação de dendritas.

No caso do crescimento dendrítico, os tamanhos iniciais do sólido foram suficientemente grandes para que pelo menos ramificações dendríticas primárias (braços primários) pudessem se desenvolver. Nesses casos, procurou-se sempre se atingir um estado-estacionário de velocidade e, portanto, também de morfologia para realizar a análise dos resultados. Nas simulações de crescimento dendrítico, algum tipo de anisotropia sempre esteve presente, pois não há a formação de braços dendríticos com forma estável sem nenhum tipo de anisotropia. Assim como no crescimento não-dendrítico, as anisotropias tanto da energia interfacial como do coeficiente cinético foram introduzidas, inicialmente de forma isolada e posteriormente aplicadas simultaneamente. Um panorama geral da maior parte das simulações conduzidas no presente trabalho e as figuras com algum tipo de resultado dessas simulações estão indicados na Tabela 9, permitindo uma visão rápida das diferenças e semelhanças nas principais condições utilizadas.

Tabela 9 – Relação de figuras e respectivas condições de simulação.

Crescimento	$ \Delta $	β_0^*	s_γ	a_k	s_k	Figura
Esférico/Cilíndrico	0,5	30	0	0	0	16
Esférico	0,05-1,5	30-1300	0	0	0	17,18
Esférico/Cilíndrico	0,05-1,5	30-1300	0	0	0	20, 21
Cilíndrico	0,05-1,5	30-1300	0	0	0	22
Esférico/Cilíndrico	0,05	0-30	0	0	0	24
Esférico	0,05-1,5	30-1300	0	0	0	25
Esférico/Cilíndrico	0,05	0-30	0	0	0	26
Esférico/Cilíndrico	0,0139	837,5	0	0	0	27
Wulff equilíbrio	1*	0	0,01-0,6	0	0	28,29,30,31
Wulff equilíbrio	0,05*	0	0,05	0	0	46
Wulff equilíbrio	$(0,87 - 1,8) \cdot 10^{-2**}$	0	0,05;0,15	0	0	32
Wulff equilíbrio	1*	0	0,05-0,15	0	0	34
Wulff cinético	$(3,51 - 3,99) \cdot 10^{-3**}$	30*	0	0,3-2	2- 64	36,37,38
Não-dendrítico	0,05	30	0,05	0,3-2	2-64	39
Não-dendrítico	0,05	30	0,15	0,3-2	2-64	40
Não-dendrítico	0,05	30	0,05;0,15	0,3-2	2-64	42,41
Dendrítico	0,5	30	0,05	0,3	64	45
Dendrítico	0,55	0	0,05	0	0	49, 50,51
Dendrítico	0,55	0	0,01-0,15	0	0	54
Dendrítico	0,55	3	0,05-0,25	0	0	57, 58
Dendrítico	0,45-0,65	0	0,15	0	0	59
Dendrítico	0,55	0	0,01-0,25	0	0	60
Dendrítico	0,35-0,65	0	0,05	0	0	61
Dendrítico	0,55	3	0,05-0,6	0	0	52,53
Dendrítico	0,55	0-30	0,05	0	0	64, 63
Dendrítico	0,8	3	0	0	0-0,05	67,68
Dendrítico	0,55	10	0	0,3-2	2-64	69
Dendrítico	0,55	30	0	0,3-2	2-64	70,71
Dendrítico	0,55	3	0	1	0,01-64	77
Dendrítico	0,55	3-30	0	0,3-5	2	72, 73, 74, 79, 75
Dendrítico	0,5	3	0,05	0,3-2	2-64	81
Dendrítico	0,5	3	0,15	0,3-2	2-64	82
Dendrítico	0,5	3	0,05;0,15	0,3-2	2-64	84, 83

* O valor afeta o tamanho do sólido, mas não afeta sua forma. ** Esses valores são super-resfriamentos obtidos pelo método no momento de convergência.

5.1 Crescimento equiaxial não-dendrítico

Neste tópico serão abordados os crescimentos não dendríticos, usualmente associados ao crescimento inicial do cristal. O crescimento inicial esférico e cilíndrico isotrópico será abordado e comparado a soluções analíticas, existentes e desenvolvidas neste trabalho, verificando então o efeito de cada variável relevante ao crescimento. Estes casos desconsiderarão a anisotropia e o desenvolvimento de instabilidades da interface. Em seguida, será abordado o crescimento com a presença de anisotropias da energia interfacial, cinética e finalmente da combinação de ambas, sempre em morfologias não-dendríticas. Nesta seção, os formatos de Wulff de equilíbrio e cinético serão mais relevantes para a representação das anisotropias. Com a avaliação da fase inicial do crescimento, será mais didático e visível a relevância de cada parâmetro no formato dendrítico final, apresentado no capítulo seguinte.

5.1.1 Crescimento isotrópico esférico e cilíndrico sem anisotropias

Neste tópico será avaliada a solidificação equiaxial com energia interfacial e coeficiente cinético isotrópicos na ausência de instabilidades morfológicas, representando um estágio intermediário de referência para o estudo posterior dos efeitos das anisotropias. As geometrias esféricas e cilíndricas foram o foco de estudo deste tópico, pois pode-se localizar a interface e as linhas isotermas unicamente através da variável de raio. No entanto, os resultados podem ser aplicados a casos reais apenas até o raio limite de estabilidade, pois acima deste raio ocorreria o crescimento de instabilidades que poderiam originar braços dendríticos.

O crescimento esférico pode fornecer informações referentes ao crescimento globulítico que ocorre inicialmente após a nucleação homogênea. O crescimento cilíndrico é útil, por exemplo, na realização de “benchmarks” de simulações bidimensionais, que ainda são muito comuns na literatura devido ao menor poder computacional necessário. As simulações do crescimento esférico e cilíndrico foram realizadas e os resultados comparados com a solução do modelo clássico, indicando a correta implementação do modelo. Para isso, a equação do modelo de campo de

fases e de transferência de calor (Eq. (73) e (75)) utilizados foram simplificados para um domínio unidimensional, resultando em

$$\frac{1}{M^*} \frac{\partial \phi}{\partial t^*} = \varepsilon_o^{*2} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^{*2}} + \frac{n}{r^*} \frac{\partial \phi}{\partial r^*} \right) + a_1 \varepsilon_o^* T^* (1 - \phi^2)^2 - \phi(1 - \phi^2) \quad (103)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \frac{n}{r^*} \frac{\partial T^*}{\partial r^*} + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t^*} \quad (104)$$

5.1.1.1 Exame das condições iniciais de simulação

Após algumas simulações preliminares, observou-se que a convergência dos resultados do modelo de campo de fases aos resultados do modelo clássico era afetada pelas condições iniciais adotadas no modelo de campo de fases. Conseqüentemente, foram conduzidas simulações especificamente para verificar o efeito de alguns tipos de condições iniciais usualmente adotadas nos modelos de campo de fases. Inicialmente foram avaliadas simulações do crescimento de uma partícula sólida em ambos os crescimentos esféricos e cilíndricos com raio 0,1% maior que o raio crítico em um meio super-resfriado, ou seja, $R_o^* = 1.001 \cdot R_C^*$. Foram examinados dois perfis adotados como condição inicial no modelo de campo de fases:

- Perfil de tangente hiperbólica, que é a solução do perfil de estado estacionário das equações do modelo de campo de fases, com $\Delta = 0$ e desconsiderando os efeitos de curvatura;
- Perfil de equilíbrio $\phi_{eq}(r^*)$, obtido por uma metodologia “*ad hoc*” baseada na metodologia de Debierre e Karma (2003) descrita adiante.

O perfil de tangente hiperbólica é obtido a partir da solução da equação do modelo de campo de fases com variação temporal nula do parâmetro de fases (estado-estacionário), considerando super-resfriamento do líquido e efeito de curvatura nulos. Esta solução (DOBRAVEC; MAVRIČ; ŠARLER, 2020) é a solução da equação (103) nas condições $\Delta = n = 0$, resultando em

$$\phi(r^*) = - \tanh \left(\frac{r^* - R^*}{\varepsilon_o^* \sqrt{2}} \right) \quad (105)$$

O perfil de equilíbrio, $\phi_{eq}(r^*)$, resulta em variação temporal do parâmetro de fases nula, considerando efeitos de curvatura e super-resfriamento diferentes de 0. A identificação deste perfil é de extrema importância para o crescimento do sólido logo após a nucleação (GRÁNÁSY *et al.*, 2019; WU, W. *et al.*, 2021). Existem métodos para a obtenção do perfil de equilíbrio no raio crítico que utilizam o ponto de sela do funcional de energia livre, que representa o caminho de maior variação de energia livre do potencial (GRÁNÁSY *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2016).

Neste trabalho, uma metodologia baseada no modelo de Debierre e Karma (2003) foi implementada. Para implementar esta metodologia, assumiu-se que a cada interação da solução da equação do modelo de campo de fases (eq.(103)) na presença de um super-resfriamento uniforme e constante Δ , o perfil do parâmetro de fases na interface se desenvolve e se afasta do raio crítico a uma velocidade V^* . Portanto, translada-se este perfil com o dobro da velocidade na direção oposta de V^* , resultando em uma distância de $-2V^*\Delta t^*$. Com um número suficiente de iterações, a velocidade na interface diminui até estar próxima de 0, resultando então no perfil de equilíbrio $\phi_{eq}(r^*)$. A velocidade utilizada a cada iteração é calculada por uma interpolação de primeiro grau na posição de $r^*(\phi = 0)$ utilizando a relação

$$V^* = -\frac{\partial\phi}{\partial t^*} / \frac{\partial\phi}{\partial r^*} \quad (106)$$

O critério de parada é quando $\partial\phi/\partial t^* \leq 10^{-10}$, e o translado é realizado na forma,

$$[\phi_i^{t^*+\Delta t^*}]_{transladado} = \phi_i^{t^*+\Delta t^*} + \frac{\phi_{i+1}^{t^*} - \phi_{i-1}^{t^*}}{\Delta r^*} V^* \Delta t^* \quad (107)$$

Como resultado, obtêm-se o perfil de equilíbrio para um dado super-resfriamento. Este novo perfil difere do perfil de tangente hiperbólica, como mostrado na Figura 13. É possível observar diferenças na ordem de 4% e 1% (com $\Delta = -0.5$ e $\varepsilon_o^*/R_c^* = 0.125$) para os casos de crescimento esférico ($n=2$) e cilíndrico ($n=1$), respectivamente. A menor diferença entre os perfis cilíndrico com a tangente hiperbólica em comparação ao esférico pode ser atribuída à maior parcela da energia interfacial de curvatura presente no caso cilíndrico.

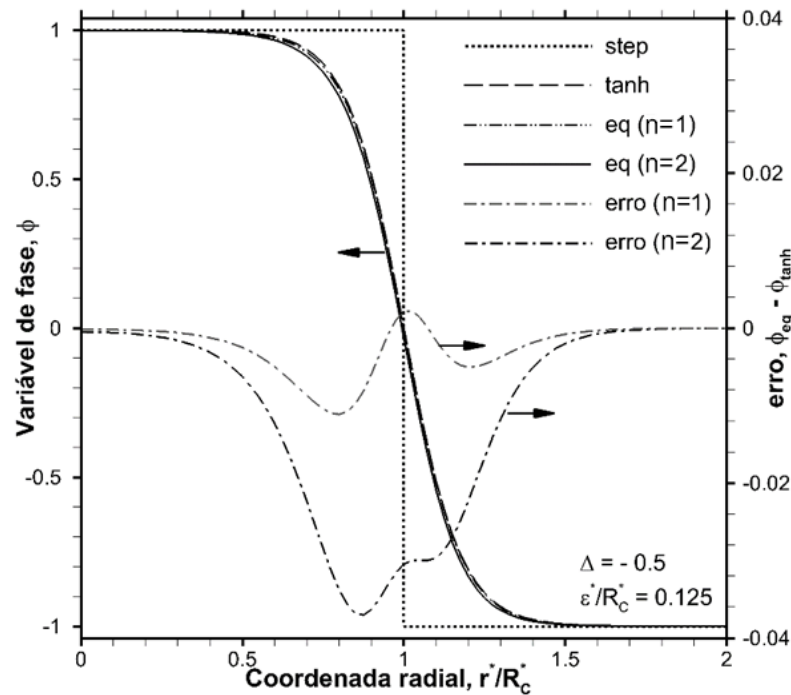


Figura 13 – Perfis de interface aguda (step), tangente hiperbólica (tanh), equilíbrio cilíndrica e equilíbrio esférica para $\Delta = -0.5$ e $\varepsilon^*/R_c^* = 0.125$. A diferença entre os perfis de equilíbrio (cilíndrico e esférico) estão também apresentadas.

Sabe-se que a energia livre total de um sistema com a solidificação de um material puro é máxima quando o raio é igual ao crítico. O raio crítico é a posição da interface em que a energia livre do volume solidificado e da energia interfacial sólido-líquido entram em equilíbrio. Outra característica desta posição é que com o aumento ou diminuição do raio, a energia livre do sistema diminui.

No modelo clássico, o raio crítico pode ser calculado para as geometrias esféricas e cilíndricas pelas equações $2d_o/\Delta$ e d_o/Δ , respectivamente. No caso dos modelos de campo de fase, a equação (45) foi adimensionalizada e adaptada para os modelos de crescimento esférico e cilíndrico em uma dimensão. Para a determinação da posição de energia livre máxima em relação ao domínio completamente líquido, a função da energia livre total foi então subtraída da energia do líquido puro com temperatura igual à inicial. Como resultado foi obtida a seguinte equação,

$$\Delta F^* = 2n\pi \int \left[\frac{1}{2} \left(\varepsilon^* \frac{\partial \phi_{eq}}{\partial r^*} \right)^2 + \frac{(\phi_{eq}^2 - 1)^2}{4} - \frac{16}{15} a_1 \varepsilon^* \Delta (p(\phi_{eq}) + 0.5) \right] r^{*n} dr^* \quad (108)$$

A equação (108) foi utilizada para calcular a variação de energia livre do sistema com o crescimento cilíndrico ($n = 1$) ou esférico ($n = 2$) numericamente através do método de trapézios. Os resultados do cálculo da energia livre estão apresentados na Figura 14 para diferentes posições da interface. Pode-se observar que, em ambos os casos, o valor máximo de energia livre no modelo de campo de fases encontra-se na posição de $R_{C,eq}^*$, que é diferente do raio crítico calculado pelo modelo clássico, $R_{C,eq}^* \neq R_C^*$, e representa o valor máximo de energia livre.

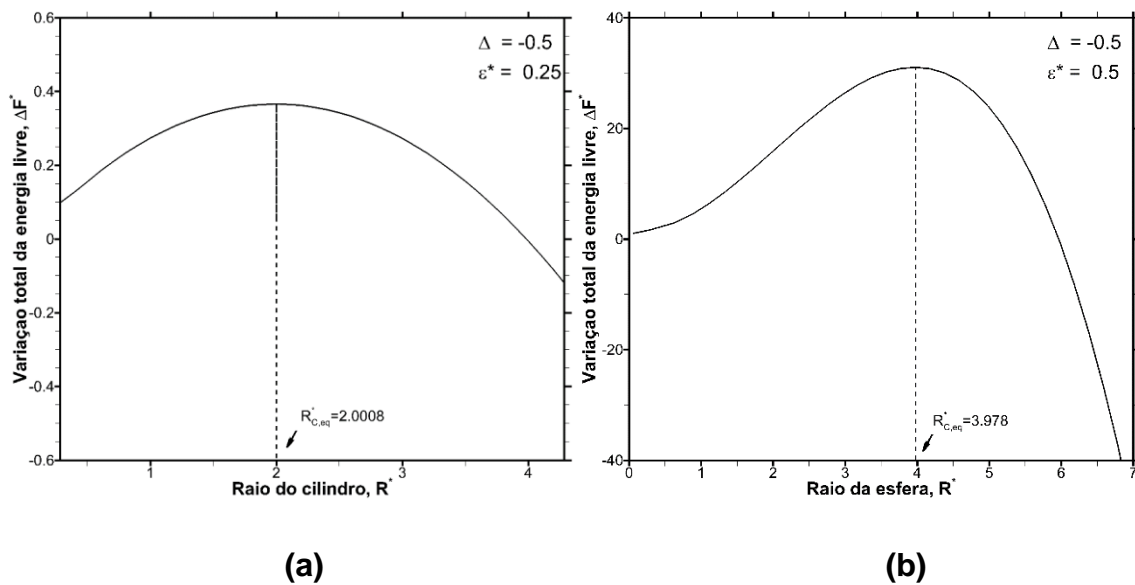


Figura 14 – Variação da energia livre em função do raio com os perfis de equilíbrio para os casos de crescimento de (a) um cilindro e (b) uma esfera.

A velocidade de crescimento inicial de um sólido com tamanho próximo ao do raio crítico é muito sensível ao perfil inicial da variável de fase. Devido a esta sensibilidade, a velocidade da interface torna-se muito útil para verificação da convergência de modelos de campo de fases (WU, W. *et al.*, 2021). Na Figura 15 está apresentada a velocidade em função do tempo para o crescimento esférico (Figura 15a) e cilíndrico (Figura 15b) calculada de diferentes formas: solução do modelo clássico (método de Green), modelo do campo de fases com perfil inicial dado pela tangente hiperbólica e modelo de campo de fases com perfil inicial de equilíbrio. Nas duas geometrias, o crescimento ocorreu para um raio inicial igual a 0.1% acima do raio crítico e a fusão a 0.1% abaixo do raio crítico.

Uma espessura suficientemente fina não é o suficiente para garantir quantitatividade dos resultados. Wheeler *et al.* (1993) verificou em seu trabalho que com o perfil de tanh, não foi possível convergir aos resultados do modelo de interface

aguda. É possível observar que com o uso dos perfis de função tangente hiperbólica há uma divergência entre o modelo de campo de fases e o modelo clássico (método de Green). O modelo de campo de fases com o uso de uma interface suficientemente fina e com perfil inicial de equilíbrio proporcionou resultados muito próximos dos resultados do modelo clássico para o crescimento esférico e cilíndrico e, portanto, pode ser considerado quantitativo.

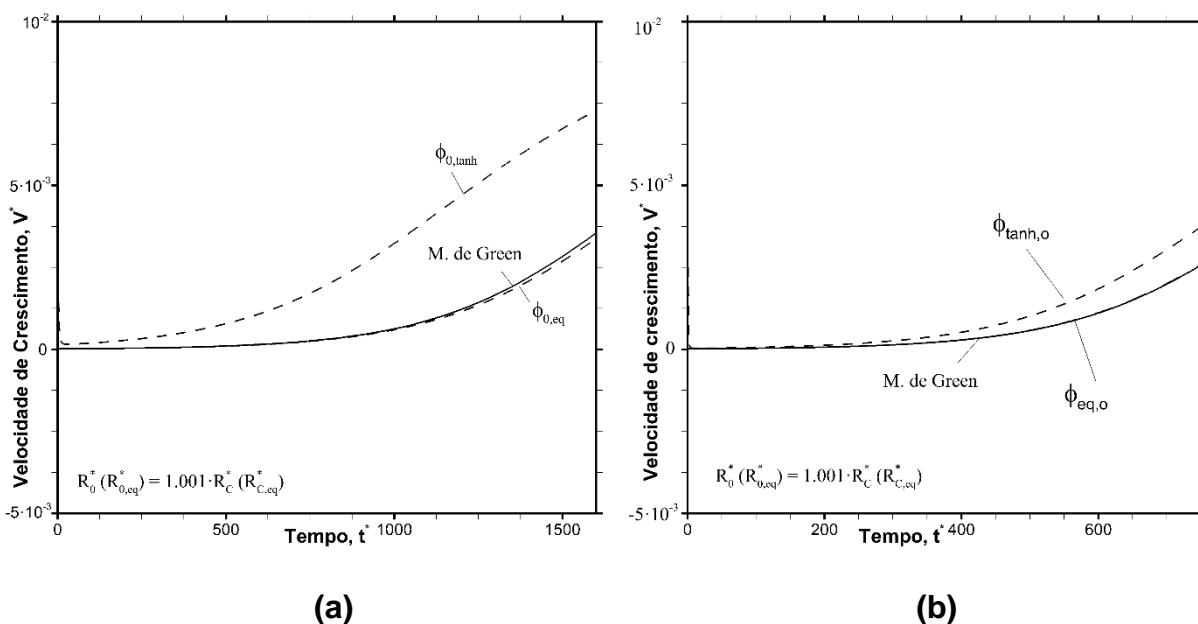


Figura 15 – Velocidade de crescimento em função do tempo com o uso do modelo de Green, do modelo de campo de fases com o perfil inicial igual à tangente hiperbólica e o modelo com o uso do perfil de equilíbrio, para as geometrias esférica (a) e cilíndrica (b), nas seguintes condições: $\beta = 30$, $\Delta = -0,5$ e $\varepsilon^* = 0,125 R_C^*$.

No entanto, vale ressaltar que a diferença encontrada nas velocidades de crescimento em função do tempo com o uso de ambos os perfis iniciais apresentados na Figura 15 não é observável ao se plotar a velocidade versus o raio de crescimento, em raios maiores que o de equilíbrio (Figura 16). Portanto, as divergências do crescimento calculado através do modelo de campo de fases com diferentes perfis encontradas estão limitadas à região com raios muito próximos aos de equilíbrio. Ao a interface se afastar do equilíbrio, o modelo de campo de fases volta a se aproximar do modelo clássico. Este mesmo comportamento foi observado Wheeler *et al.* (1993), indicando que na fase transiente de crescimento é gerado um erro (quando em função do tempo), mas o modelo ainda está em condições quantitativas após um autoajuste do perfil da interface difusa durante o crescimento.

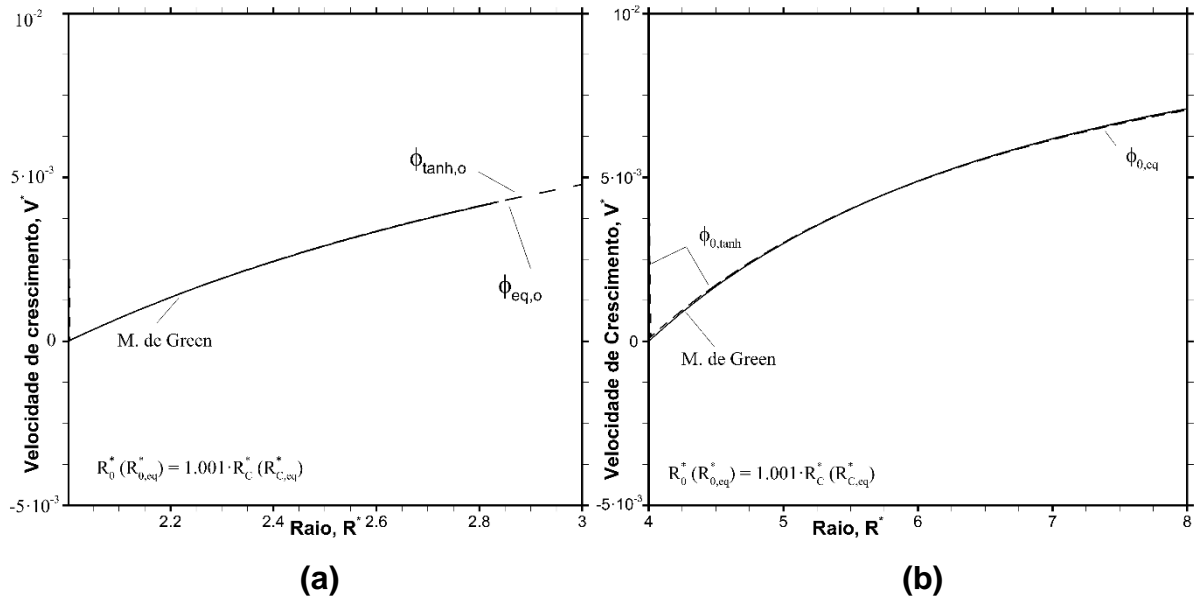


Figura 16 – Velocidade de crescimento em função do Raio com o uso do modelo de Green, do modelo de campo de fases com o perfil inicial igual à tangente hiperbólica e o modelo com o uso do perfil de equilíbrio, para as geometrias esférica (a) e cilíndrica (b), nas seguintes condições: $\beta = 30$, $\Delta = -0,5$ e $\varepsilon^* = 0,125 R_C^*$.

Utilizando o perfil de equilíbrio como condição inicial e realizando as simulações até maiores instantes de tempo, observam-se diferenças significativas entre o modelo de campo de fases e o modelo clássico (método de Green) dependendo da espessura da interface difusa adotada no modelo de campo de fases. Na Figura 17 e Figura 18 são apresentados V^* em função de t^* em diferentes espessuras relativas ao raio crítico (ε^*/R_C^*) com $\Delta = -0.05, -0.5, -1$ e -1.5 em crescimentos esféricos (Figura 17) e cilíndricos (Figura 18). Observa-se que com uma espessura $\frac{\varepsilon^*}{R_C^*} = 0.125$ o perfil de velocidade é indistinguível em relação aos perfis encontrados pelo modelo clássico em todas as condições de geometria, e coeficiente cinético em uma ampla variação de super-resfriamento. Este comportamento de convergência foi observado em todas as condições de crescimento unidimensional com geometrias cilíndricas e esféricas avaliadas nos itens subsequentes. A convergência entre estes dois resultados indica que a característica de modelo quantitativo foi atingida no modelo de campo de fases. Assim, ambos resultados podem servir de “benchmark” para outros tipos de modelos, especialmente bidimensionais, o que ainda não está disponível na literatura.

O crescimento cilíndrico possui algumas peculiaridades em comparação ao crescimento esférico. A curvatura média da interface cilíndrica é metade da esférica para um mesmo raio do sólido, resultando em um raio crítico esférico (R_C^*) duas vezes maior que o raio crítico cilíndrico. Devido à estas condições, a espessura do modelo

de campo de fases (ε^*) necessária para se obter resultados quantitativos em uma geometria cilíndrica será metade da espessura do caso esférico.

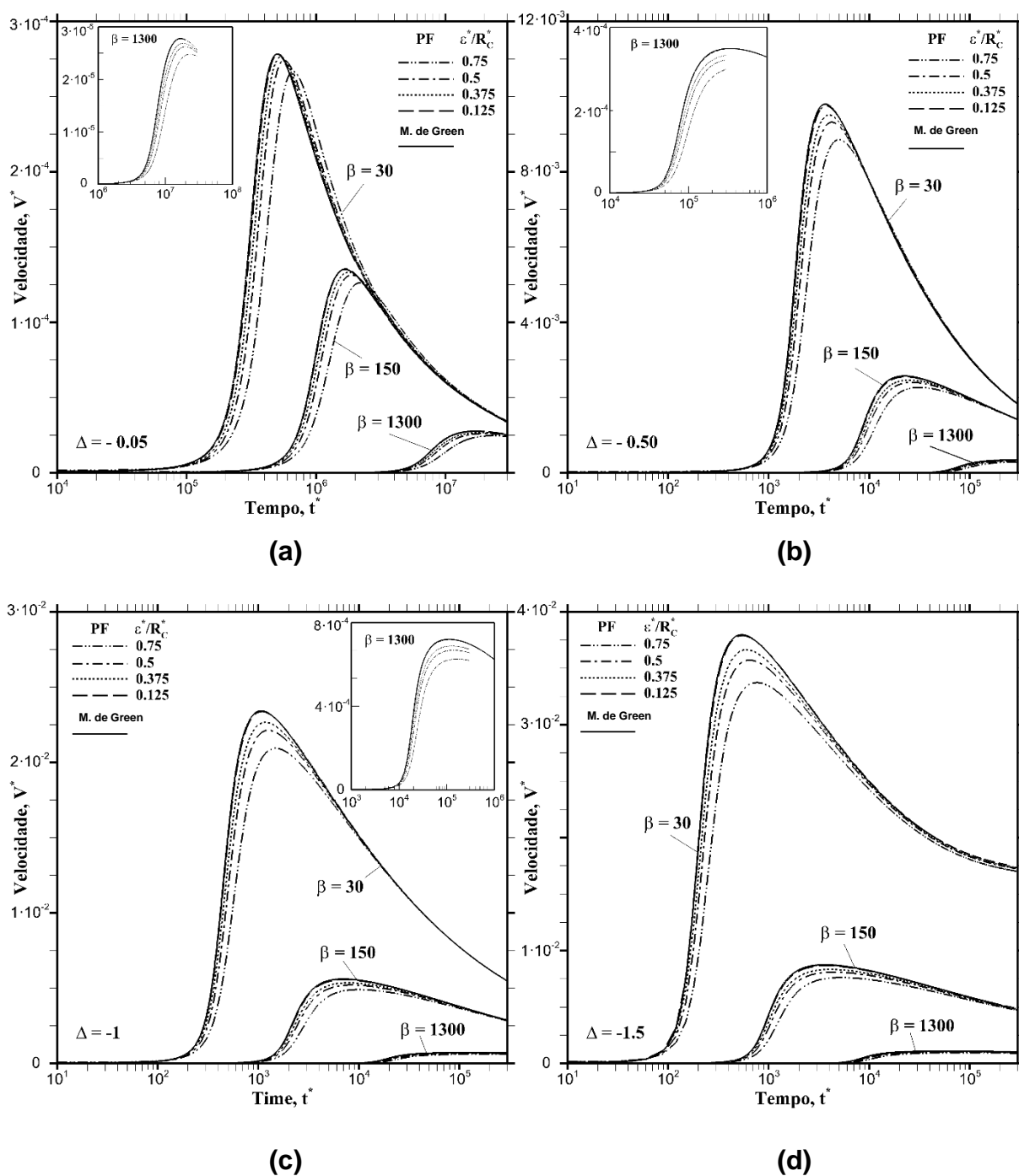


Figura 17- Velocidade da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento de um sólido esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com diferentes espessuras de interface, $\frac{\varepsilon^*}{R_c} = 0.125; 0.375; 0.5$ e 0.75 , nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.

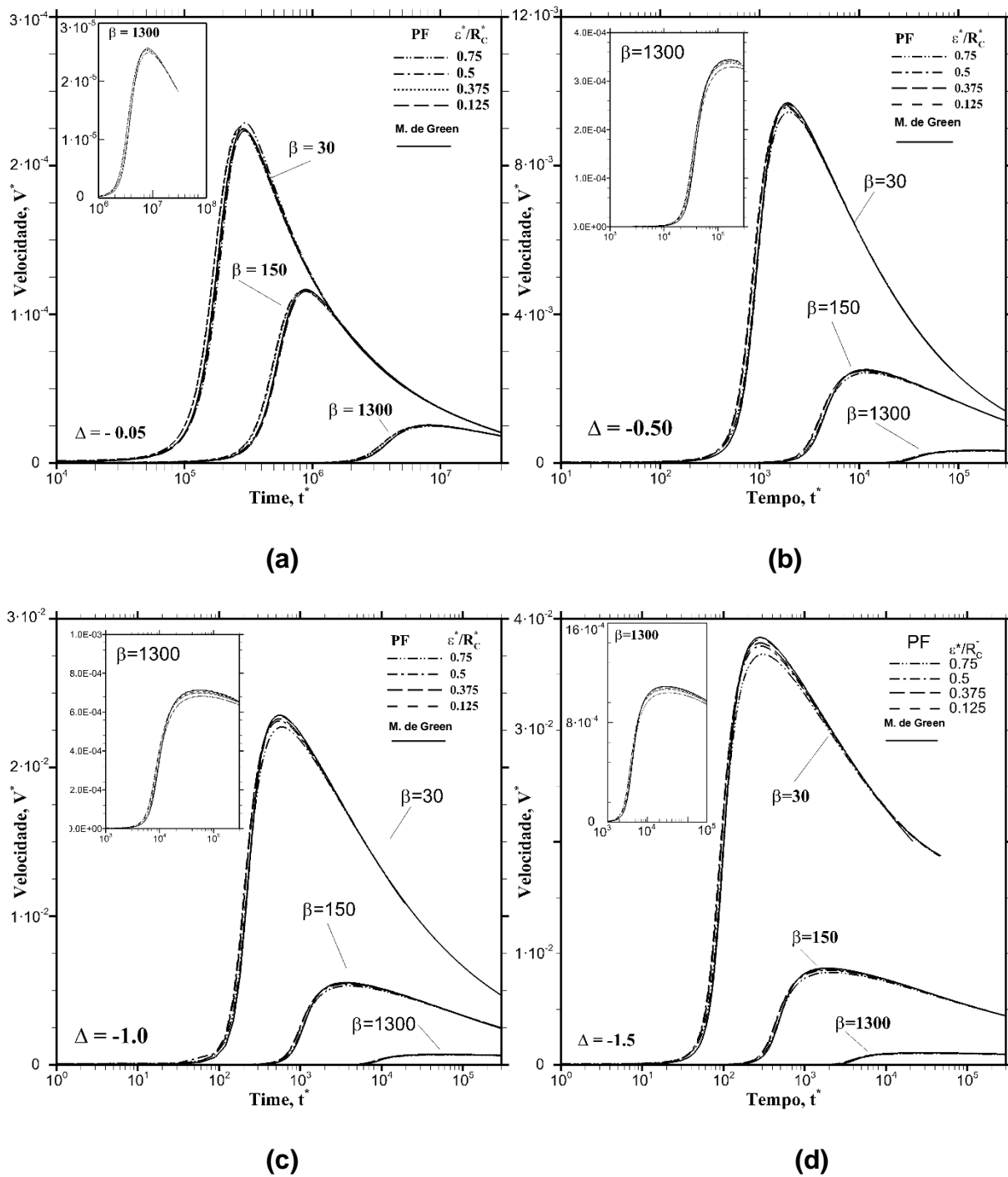


Figura 18 - Velocidade da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento de um sólido cilíndrico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com diferentes espessuras de interface, $\frac{\epsilon^*}{R_c} = 0.125; 0.375; 0.5$ e 0.75 , nos super-resfriamentos (Δ): (a) - 0.05 ; (b) -0.50 ; (c) -1.00 e (d) -1.50 .

5.1.1.2 Cinética do crescimento

Neste tópico serão descritos diferentes efeitos do resfriamento sobre a velocidade, temperatura e raio da interface durante a solidificação. A força motriz total para o crescimento é provida pelo super-resfriamento inicial no líquido e limitada pelo super-resfriamento de curvatura, como uma consequência da existência da energia interfacial. A força motriz total disponível no sistema para o crescimento de esferas ou cilindros sólidos pode ser calculada como $-\frac{n}{R^*} - \Delta$. Outros importantes efeitos que influenciam o desenvolvimento da interface é a velocidade de anexação de átomos ao sólido na interface (cinética da anexação de átomos ou simplesmente cinética interfacial) e a taxa de transferência de calor latente da interface sólido-líquido para o interior do sólido e do líquido. Este último está relacionado principalmente com os perfis de temperatura à frente da interface sólido-líquido na direção radial ao líquido super-resfriado, que apresenta gradientes de temperatura em torno de uma ou mais ordens de grandeza maior em módulo que os gradientes do sólido. Nos modelos de campo de fase e do método de Green, ambos os gradientes na direção do sólido e líquido são considerados. Mesmo assim, com esta consideração é possível realizar a analogia aos sistemas eletrodinâmicos, na forma de um adimensional de um comprimento de condução de calor δ definido por $-\left(\frac{\partial T^*}{\partial r^*}\right)_{R^{*+}} \equiv \frac{T_i^* - \Delta}{\delta}$, que ao combinar com as equações de crescimento resultam em

$$V^*(t^*) = \frac{\left(-\frac{n}{R^*(t^*)}\right) - T_i^*(t^*)}{\beta} = \frac{T_i^*(t^*) - \Delta}{\delta(t^*)} = \left(-\frac{n}{R^*(t^*)} - \Delta\right) \left(\frac{1}{\beta + \delta(t^*)}\right) \quad (109)$$

onde os termos de temperatura de interface (T_i^*) e da velocidade (V^*) podem ser extraídos a partir dos resultados apresentados para os crescimentos esféricos e cilíndricos.

A equação acima pode ser vista como sendo uma solução quase-estacionária, mas na realidade esta equação é válida para o crescimento em qualquer tempo ao se considerar o gradiente de temperatura no sólido muito pequeno. Além disso, o último termo do lado direito da equação fornece uma visão do crescimento em função da razão entre a força motriz $\left(-\frac{n}{R^*(t^*)} - \Delta\right)$ e a resistência ao crescimento $\beta + \delta$. A resistência está relacionada com a cinética de anexação de átomos no sólido β e com

a dificuldade de extração de calor, medida pelo comprimento de difusão δ . Desta forma é conveniente comparar o modelo à eletrodinâmica, onde as resistências β e δ estão em série, a variação de temperatura entre a interface em equilíbrio local e o líquido super-resfriado representa a variação do potencial elétrico. A temperatura interfacial é a medida intermediária entre as duas resistências e a velocidade V^* representa a corrente através deste circuito. Um esquema deste modelo está esquematizado na Figura 19.

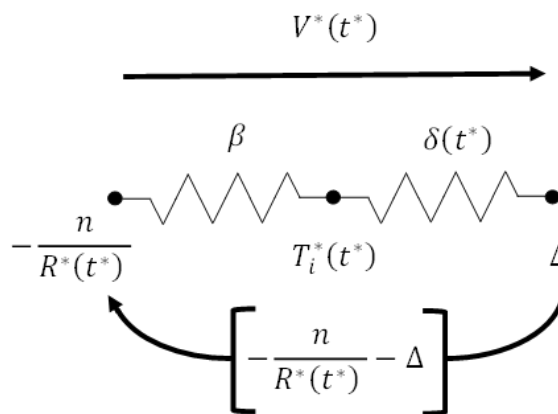


Figura 19 – Esquema da analogia ao circuito eletrodinâmico da força motriz de crescimento e suas resistências.

As figuras 20 e 21 apresentam novamente os resultados de velocidade V^* (já indicados na figuras 18 e 19) e de T_i^* em função do tempo, respectivamente, calculados pelo modelo de campo de fases e pelo método de Green durante o crescimento esférico e cilíndrico. As simulações foram realizadas para os crescimentos unidimensionais em diferentes coeficientes cinéticos (β^*) abrangendo diversos tipos de materiais como: Si ($\beta^* = 1300$), Ni e Fe ($\beta^* = 30, 150$) (BUTA; ASTA; HOYT, 2007; HOYT *et al.*, 1999; SHIBUTA, 2019). Além disso, os super-resfriamentos $\Delta = -0.05, -0.5, -1$ e -1.5 foram escolhidos por abrangerem diversas condições observadas em experimentos de crescimento dendrítico e serem semelhantes às escolhidas por Schaefer e Glicksman (1969) em crescimentos esféricos. Em todas as condições apresentadas, as espessuras do modelo de campo de fases foram mantidas em $\frac{\varepsilon^*}{R_c^*} = 0.125$.

Em todas as condições apresentadas nestas figuras a velocidade inicialmente aumenta com o aumento do raio, portanto, ocorre uma diminuição da importância da energia da interface. Em maiores tempos, a velocidade decresce assintoticamente,

diminuem os efeitos de curvatura devido ao aumento do raio, causando um aumento da temperatura da interface. Um acréscimo no módulo do super-resfriamento inicial (Δ), causa um aumento de aproximadamente uma ordem de grandeza no pico de velocidade (para $\beta = 30$, V^* varia de $2 \cdot 10^{-4}$ para $9 \cdot 10^{-3}$ com o aumento de $|\Delta|$ de 0.05 para 1). Um aumento do coeficiente cinético de $\beta^* = 30$ para 1300 resulta em uma diminuição dos picos de velocidade e em temperaturas interfaciais mais próximas à do líquido inicial.

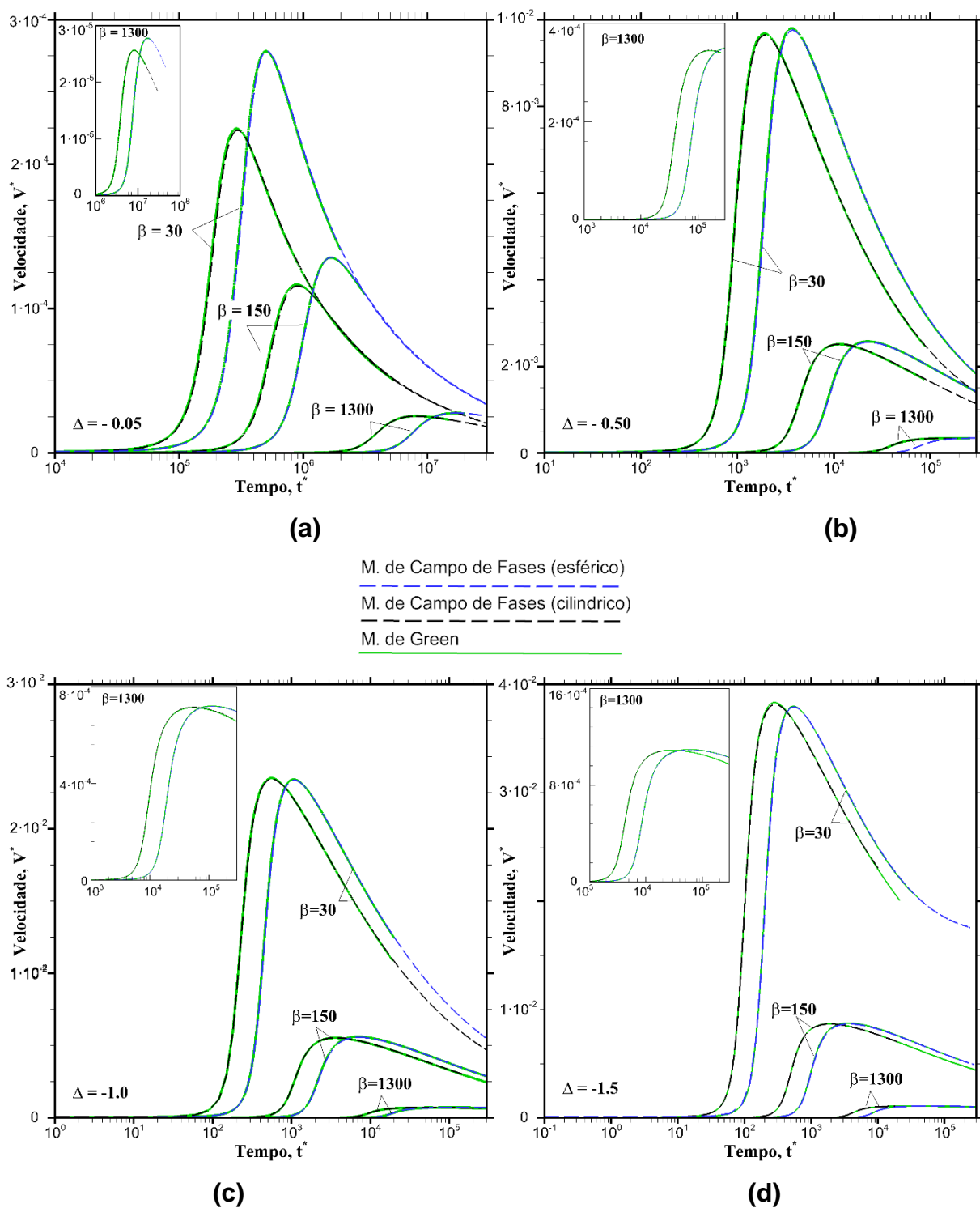


Figura 20 - Velocidade da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento de um sólido cilíndrico ou esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com $\varepsilon^*/R_c^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05 ; (b) -0.50 ; (c) -1.00 e (d) -1.50 .

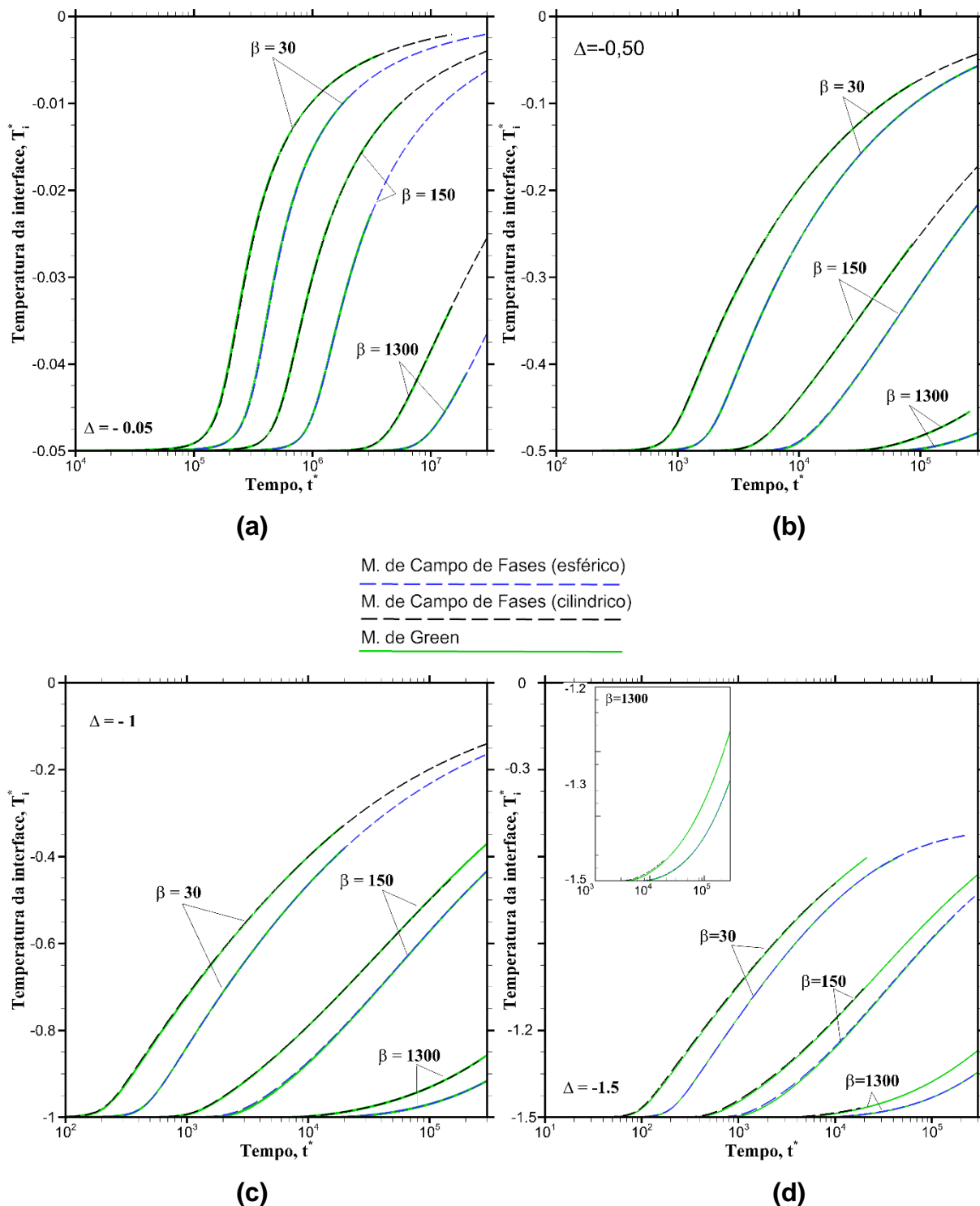


Figura 21 – Temperatura da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento de um sólido cilíndrico ou esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelos modelos de Green e campo de fase com $\varepsilon^*/R_c^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.

A característica quantitativa do modelo de campo de fase não foi obtida nos casos de super-resfriamentos iguais ou superiores a $|\Delta| \geq 1$ e $\beta^* = 0$. Nestas condições, não há uma solução do modelo clássico de solidificação (KING; EVANS, 2005). Na Figura 22 são apresentadas duas simulações com diferentes espessuras

da interface que representam o crescimento cilíndrico com elevados super-resfriamentos. É possível observar que com a diminuição da espessura da interface, a velocidade aumenta de modo inversamente proporcional sem convergir a um valor fixo, divergindo do comportamento observado para baixos β^* com elevados $|\Delta|$ observados na Figura 20d. O modelo de campo de fases apresenta uma solução que mostra a existência de um coeficiente cinético artificial dependente da espessura da interface difusa. Este coeficiente cinético pôde ser identificado através do modelo de campo de fases para crescimento cilíndrico ($n = 1$) como

$$\beta^* = -\frac{R^*T_i^* + n}{V^*R^*} \quad (110)$$

onde foi possível encontrar que β^* igual a 0,0038 e 0,0020 para $\varepsilon^* = 0,083$ e 0,042, respectivamente (Figura 22). Nota-se na Figura 22, com a diminuição da espessura pela metade, que a velocidade dobrou. Considerando a Eq. (70), na ausência de coeficiente cinético espera-se que, com o aumento do raio, a temperatura da interface aproxime-se de zero ($T_i^* \rightarrow 0$), o que não foi observado na Figura 23. Porém, quando o coeficiente cinético não é nulo, verificam-se as características quantitativas do modelo de campo de fases ao se comparar com o modelo de Green. Nesse caso, a velocidade da interface tende a $V^* \rightarrow -(\Delta + 1)/\beta$ (KARMA; RAPPEL, 1998), portanto, a temperatura da interface $T_i^* \rightarrow \Delta + 1$.

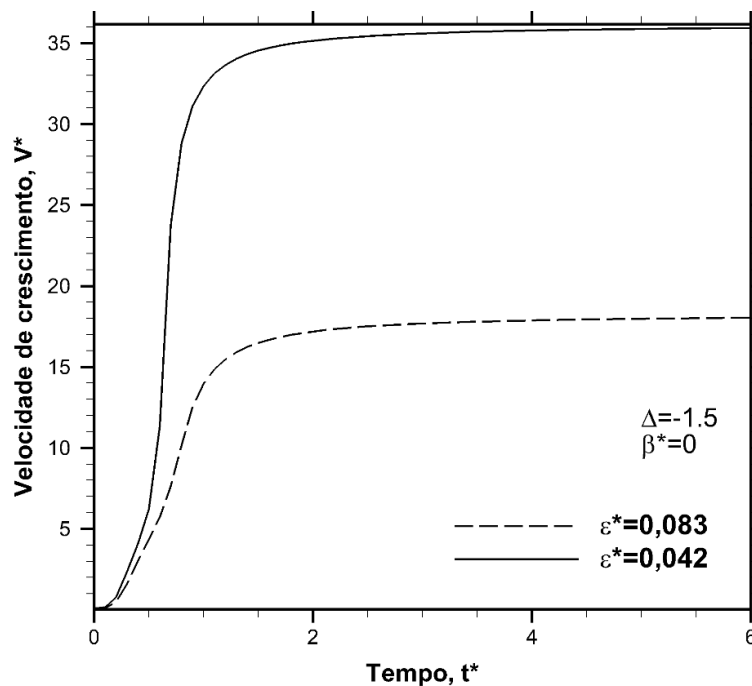


Figura 22 – Velocidade em função do tempo para um crescimento cilíndrico para as espessuras de interface do modelo de campo de fases $\varepsilon^* = 0,083$ e $\varepsilon^* = 0,042$ para as seguintes condições: $\Delta = -1,5$ e $\beta^* = 0$.

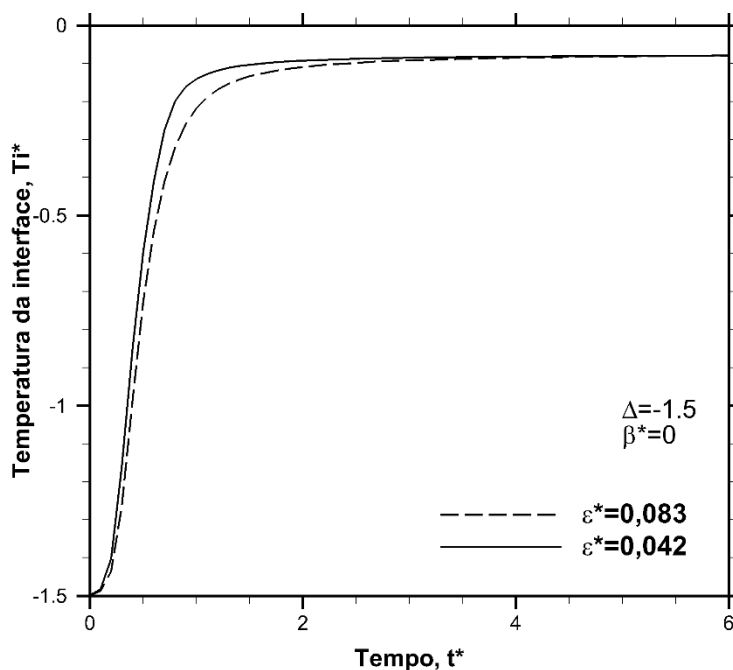


Figura 23– Temperatura da interface em função do tempo para um crescimento cilíndrico para as espessuras de interface do modelo de campo de fases $\varepsilon^* = 0,083$ e $\varepsilon^* = 0,042$ para as seguintes condições: $\Delta = -1,5$ e $\beta^* = 0$.

Utilizando a analogia ao circuito elétrico representada pela Eq. (109) e Figura 19 pode-se entender melhor os efeitos que resultam nos comportamentos observados V^* e T_i^* . Nesta analogia, o efeito de curvatura n/R^* é um termo que reduz a força

motriz máxima $|\Delta|$. Com o crescimento do sólido há um aumento do raio e conseqüentemente um aumento da força motriz disponível para o crescimento. No entanto, o desenvolvimento do sólido e a conseqüente liberação de calor latente ao líquido aumenta o comprimento de difusão de calor δ , diminuindo a condutância de calor e a velocidade da interface. Estas duas variáveis são fundamentais para o entendimento do comportamento da interface, pois o aumento da velocidade inicial é conseqüência do aumento da força motriz com o aumento de R^* . A diminuição posterior da velocidade é causada pelo aumento do comprimento de difusão de calor.

O comportamento da temperatura da interface pode também ser entendida pela analogia eletrodinâmica. A temperatura da interface é um potencial intermediário entre o líquido e o caso de equilíbrio local ($\beta = 0$). Esta temperatura sempre crescerá com o aumento de δ e R^* em função do tempo. O aumento de R^* resulta em um aumento de potencial elétrico, enquanto que o aumento de δ causa uma diminuição da condutância e eventualmente este termo pode se tornar mais relevante que o coeficiente cinético. Estes dois efeitos resultam em uma diminuição da temperatura da interface com o crescimento do sólido, assim como pode-se observar na Figura 21.

É possível observar a dinâmica das alterações das variáveis através de um caso de crescimento conhecido. Na Figura 24 são apresentados os termos eletrodinâmicos em função do tempo para o crescimento de um sólido em diversas condições, nesta figura é apresentada termos que são denominados como indicadores de cinética de crescimento, ou seja, comprimento de capilaridade térmica (δ), força motriz de crescimento $\left(-\frac{n}{R^*(t^*)} - \Delta\right)$ e velocidade. É possível observar na Figura 24a que o comprimento de difusão térmica aumenta com o aumento do raio, indicando que a taxa de liberação de calor latente liberada ao líquido solidificar-se, causa um aumento do comprimento de difusão térmica. Além disso, o efeito de capilaridade, $-1/R^*$, possui uma alta taxa de variação inicial seguido de uma taxa mais lenta, causando um aumento rápido seguido de uma diminuição da força motriz de crescimento. Além da diminuição da taxa de aumento da força motriz, o comprimento δ continua a aumentar em função do tempo, causando a presença de um ponto de máximo na taxa de crescimento, que agora reduz em função do tempo, como pode-se observar na Figura 24b.

O aumento do coeficiente cinético resulta em uma cinética de crescimento da interface mais lenta e da taxa de aumento do comprimento de difusão térmica. Portanto, o perfil de velocidade em função do tempo é deslocado para a direita. Este efeito pode ser observado na Figura 24a e b com o aumento do coeficiente cinético de 0 para 30 e, em especial na Figura 20, com o aumento de β de 0 até 1300. Com o aumento da magnitude do super-resfriamento, há um aumento da força motriz de crescimento e o efeito inverso ao discutido para β pode ser observado, onde os picos de velocidade são deslocados para esquerda devido ao aumento mais rápido de R^* e δ .

Uma das principais diferenças entre as geometrias cilíndrica e esférica está o maior efeito de capilaridade para as esferas. A mudança na força motriz resultante de $-\frac{n}{R^*} - \Delta$ ($n=1$ para geometria cilíndrica e $n=2$ para a esférica), causa importantes efeitos sobre o perfil de velocidade. Na Figura 24c e d estão apresentados os perfis de crescimento para o super-resfriamento $\Delta = -0.05$ com $\beta = 0$ para as geometrias cilíndrica (azul) e esférica (preto). A diferença entre as geometrias consiste nesta variação entre intensidade de força motriz e comprimento de difusão térmica. A Eq. (109) calcula a velocidade como sendo a multiplicação entre a condutância e a força motriz de crescimento. No caso apresentado na Figura 24d pode-se observar que a condutância térmica (neste caso representada por δ^{-1}) é menor em cilindros que para esferas em todos os tempos estudados. Este efeito é observado devido à maior quantidade de calor latente liberada no crescimento de cilindros de comprimentos infinitos do que no de esferas de mesmo raio, causando maiores comprimentos δ em cilindros. No entanto, as forças motrizes na geometria esférica são menores em todos os tempos. O efeito combinado destes dois fatores resulta inicialmente em maiores velocidade cilíndricas (maior força motriz), e posteriormente, maiores velocidade esféricas (menores condutâncias térmicas δ^{-1}).

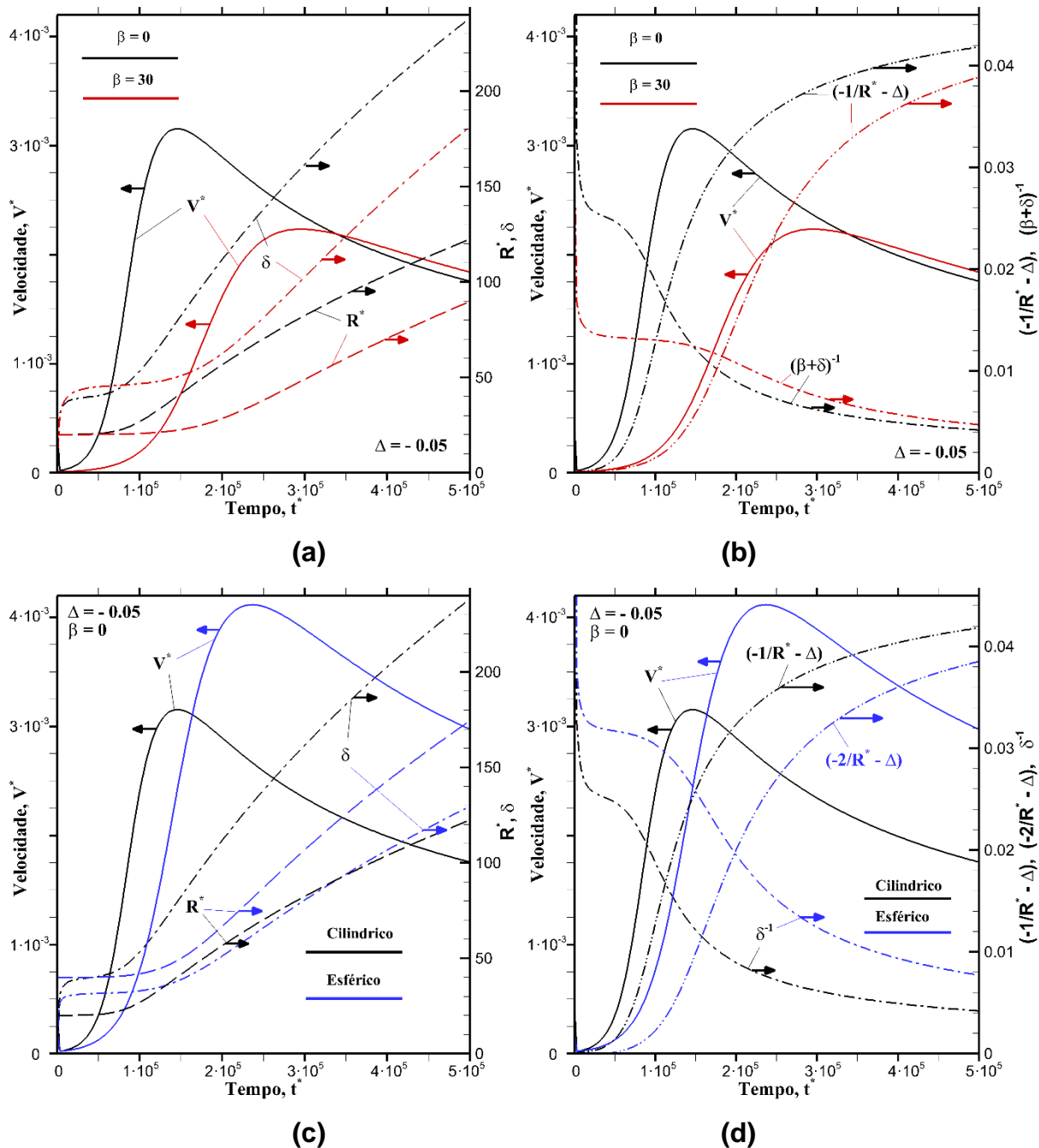


Figura 24 – Velocidade de crescimento, comprimento de difusão térmica e parâmetros relacionados com a analogia eletrodinâmica para $\beta = 0$ ou 30, $\Delta = -0,05$ durante os crescimentos cilíndricos e esféricos.

5.1.1.3 Super-resfriamento na interface sólido-líquido

A Eq. (70) deixa evidente três tipos de modificações da temperatura da interface, que serão neste tópico considerados como uma fração do super-

resfriamento total, denominados de curvatura $\Delta T_c^* = -\frac{n}{\Delta \cdot R^*}$; cinética de crescimento $\Delta T_K^* = -\frac{V^* \beta}{\Delta}$; e difusivo $\Delta T_T^* = 1 - \Delta T_K^* - \Delta T_R^*$. Estes três tipos de super-resfriamentos estão representados na Figura 25 para a geometria esférica e Figura 26 para a cilíndrica.

O super-resfriamento de curvatura ($\Delta T_c^* = \frac{n}{(R^*/R_c^*)}$) depende apenas do raio relativo (R^*/R_c^*), sendo independente de β^* , Δ e da geometria. Além disso, a fração ΔT_c^* torna-se menor que 10% do super-resfriamento total em esferas assim que $\frac{R^*}{R_c^*} > 10$. A diminuição do super-resfriamento de curvatura promove uma maior disponibilidade de força motriz para movimentação da interface, determinando então o potencial disponível para o crescimento. Este aumento resulta em um aumento de velocidade, e conseqüentemente do super-resfriamento cinético ΔT_K^* , que segue o mesmo comportamento da velocidade. O super-resfriamento denominado difusivo, ΔT_T^* , é proporcional a δ , representando com seu aumento, um aumento do comprimento de difusão térmica. Adicionalmente, a fração ΔT_T^* é menor durante o crescimento esférico devido às vantagens de dissipação de calor desta geometria, ou seja, a difusão do calor gerado no aumento do raio é mais rápida em esferas, tornando-se um fator menos limitante para a velocidade. Já o super-resfriamento cinético aumenta com o aumento de β^* e V^* , portanto, a posição de máxima velocidade também é de máxima fração de super-resfriamento cinético $\Delta T_K^* = \frac{\beta}{n} (V^* R_c^*)$ para um mesmo coeficiente cinético. Mesmo com a diminuição de velocidade ao aumentar o coeficiente cinético, a fração de ΔT_K^* aumenta em todos os casos para um mesmo Δ .

Com o crescimento do sólido durante a solidificação, a movimentação da interface pode ser controlada pela transferência de calor, pela cinética de crescimento ou por ambos, denominado daqui como controle misto. A fração de super-resfriamento disponível como força motriz de crescimento pode ser calculada como $1 - \Delta T_c^* = \Delta T_K^* + \Delta T_T^*$. Caso a cinética de crescimento seja controlada pela extração de calor da interface então $\Delta T_K^* + \Delta T_T^* \approx \Delta T_T^*$ e, caso seja controlada pela cinética de anexação de átomos à interface, então $\Delta T_K^* + \Delta T_T^* \approx \Delta T_K^*$. Portanto, a curva de limite de super-resfriamento $\Delta T_K^* + \Delta T_T^* = 1 - \Delta T_R^*$ representa o máximo possível que ambas as

frações cinéticas ou difusivas podem possuir. O limite de super-resfriamento pode ser atingido por ΔT_K^* quando $\beta^* \rightarrow +\infty$ ou por ΔT_T^* com $\beta = 0$.

Durante o crescimento inicial a partir do raio crítico, a velocidade aumenta consideravelmente, com temperatura da interface próximas à do líquido ao longe, resultando em ΔT_K^* próximo ao limite de super-resfriamento para todos os casos de Δ e $\beta > 0$. Com maiores tempos de solidificação, uma maior quantidade de calor latente é transferida ao líquido, resultando em uma diminuição na velocidade e no aumento da diferença entre as curvas de limite de super-resfriamento e a curva de super-resfriamento cinético (ΔT_K^*). Em maiores tempos de simulação torna-se mais evidente o controle misto da interface, sendo dividido entre o controle cinético e difusivo devido aos respectivos super-resfriamentos estarem na mesma ordem de grandeza, reduzindo eventualmente a velocidade de crescimento. O aumento do coeficiente cinético resulta em uma manutenção da proximidade da curva ΔT_K^* com o limite de super-resfriamento para maiores raios relativos (R^*/R_C^*). De maneira semelhante, com o aumento da magnitude do super-resfriamento na presença de $\beta^* > 0$, há um aumento da fração de ΔT_K^* , causado pela maior taxa de extração de calor promovida pela maior diferença de temperatura da interface com o líquido ao longe. Portanto, a combinação de super-resfriamentos e coeficiente cinético elevados resultam em um distanciamento das condições de crescimento de equilíbrio local.

O acúmulo de calor latente liberado pela interface ao líquido adjacente faz com que ΔT_T^* se torne mais proeminente e inicie a diminuição da velocidade da interface. Pelo comportamento observado, se a geometria esférica/cilíndrica fosse mantida indefinidamente para $|\Delta| < 1$, o crescimento se tornaria controlado pela difusão de calor em todas as condições de β^* . No entanto, sabe-se que, com o crescimento de uma geometria como a esférica ou cilíndrica, há um raio máximo de estabilidade, aqui denominado $R_{STB}^* = \frac{R^*}{R_C^*}$ que também está indicado nas figuras 25 e 26. Para se determinar esta posição a Eq. (24) foi utilizada para ambos os crescimentos esférico e cilíndrico. A Eq. (24) pode ser escrita nos termos adimensionais deste trabalho na forma,

$$R_{STB}^* = \frac{11}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{20}{121} \beta^* \Delta} \right] \quad (111)$$

Esta equação foi desenvolvida o crescimento esférico, indicando um raio de início de formação de instabilidades possivelmente maior que o esperado para o crescimento cilíndrico. No entanto, na literatura não há soluções da instabilidade morfológica em crescimento cilíndrico de sólidos puros sob elevados super-resfriamentos do líquido. Portanto, a eq. (24) foi usada para determinar o raio máximo de estabilidade também para o crescimento cilíndrico.

O raio de estabilidade permite definir um raio máximo até o qual a simulação deve ser conduzida. Pode-se observar então que na condição de maior fração de super-resfriamento difusivo ($\Delta T_T^* = 0.8$) entre todas as condições estudadas e maior tempos de simulação com o raio máximo de absoluta estabilidade (crescimento cilíndrico com $\Delta = -0.05$ e $\beta^* = 30$), a fração difusiva ainda não atinge o limite de super-resfriamento e o crescimento ainda sofre influências da fração cinética, seja no crescimento cilíndrico ou esférico. Além disso, o crescimento cilíndrico possui maiores frações de ΔT_T^* que no caso esférico, indicando que a geometria cilíndrica está mais suscetível ao controle difusivo de calor. Portanto, nas condições de baixos super-resfriamentos e geometria cilíndrica, o controle ainda é misto, mas com uma maior fração difusiva.

Estas verificações indicam que inicialmente o super-resfriamento cinético (ΔT_K^*) se mantém próximo ao limite do super-resfriamento da interface, sendo o controle mais proeminente. Com o crescimento, o super-resfriamento difusivo começa a crescer e dividir a intensidade de controle de interface. No entanto, antes que ΔT_T^* se torne a fração mais proeminente, o sólido possui dimensões acima da estabilidade geométrica ($R^* > R_{STB}^* R_C^*$) e ainda está em controle misto de interface. Por outro lado, com elevado coeficiente cinético e módulo de super-resfriamento, o controle da interface é mantido com ΔT_K^* , mas eventualmente se torna misto com a proximidade da posição da interface a R_{STB}^* .

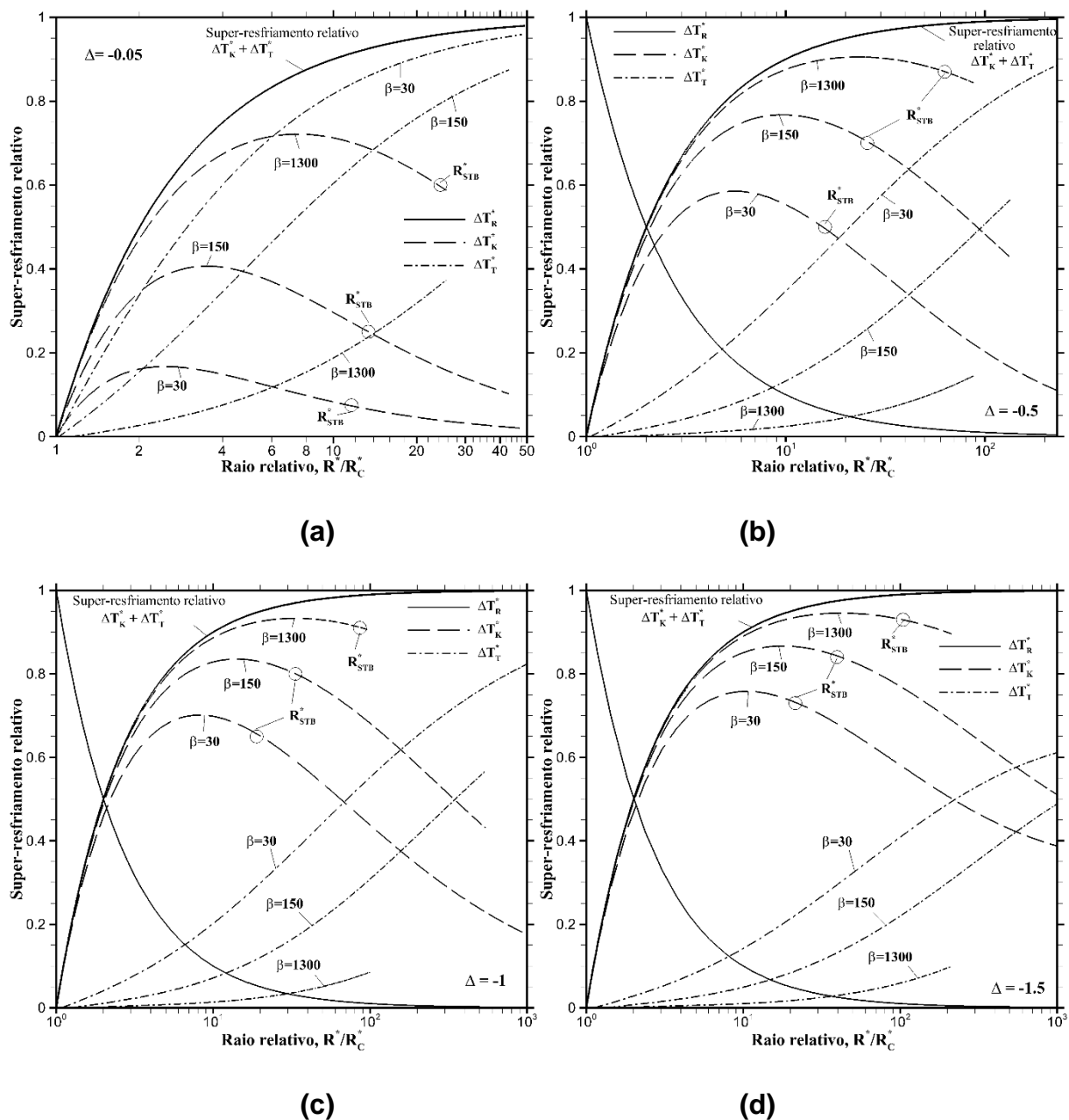


Figura 25 – Temperatura relativa da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento de um sólido esférico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelo modelo de campo de fase com $\varepsilon^*/R_c^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.

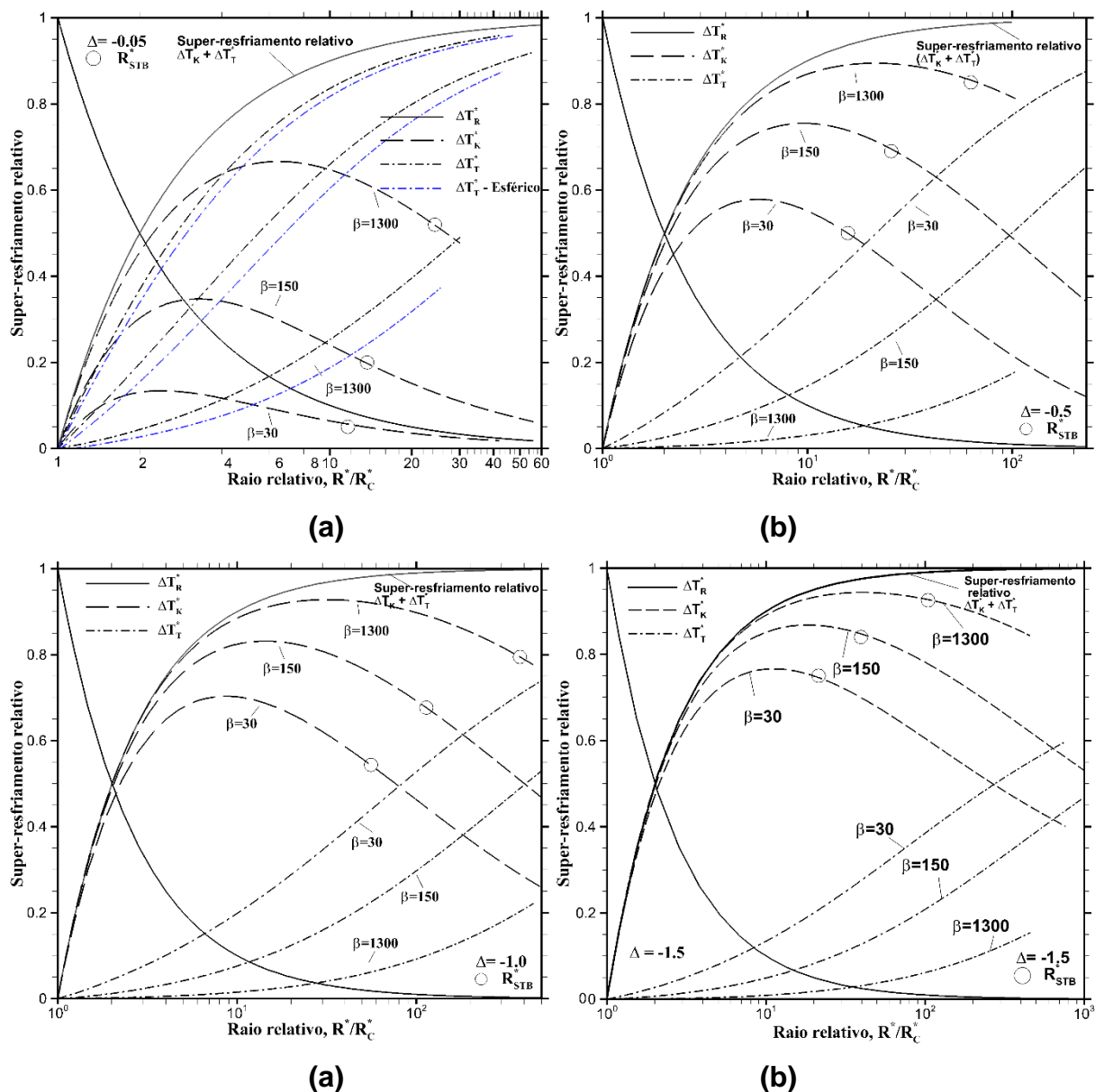


Figura 26 – Temperatura relativa da interface sólido-líquido em função do tempo para o crescimento de um sólido cilíndrico com diferentes coeficientes cinéticos (β) calculados pelo modelo de campo de fase com $\varepsilon^*/R_c^* = 0.125$, nos super-resfriamentos (Δ): (a) -0.05; (b) -0.50; (c) -1.00 e (d) -1.50.

As verificações realizadas até o momento estão na forma adimensional, representando de maneira mais geral o crescimento de um sólido. No entanto, o crescimento dimensional pode proporcionar um entendimento mais prático. Na Figura 27 estão apresentados resultados em condições dimensionais da solidificação de Al com geometrias cilíndricas e esféricas. Os parâmetros adotados seguem os apresentados na Tabela 2 e Tabela 3, ou seja, $\mu = 0.433 \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (DEB NATH *et al.*, 2017), $d_o = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\gamma = 0.1 \text{ J m}^{-2}$ (WU, LINGKANG *et al.*, 2015), $\alpha = 3.23 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_p = 2.92 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$, $L = 1.048 \cdot 10^9 \text{ J m}^{-3}$, $T_m = 933.5 \text{ K}$

(BRANDES; BROOK, 1992) o raio crítico para a geometria cilíndrica é $R_c = 0.0179 \mu\text{m}$ e para a geometria esférica $R_c = 0.0357 \mu\text{m}$. Foi escolhido um super-resfriamento de $T_o - T_M = -5\text{K}$ para representar a recalescência observada em experimentos com Al (EMADI; WHITING, 2002). O coeficiente cinético para a condição de equilíbrio local ($\mu \rightarrow +\infty$) também foi adicionada para comparar os efeitos deste tipo de aproximação no comportamento do crescimento.

É possível observar na Figura 27a que a aproximação de equilíbrio local na interface resulta em um aumento expressivo na velocidade durante tempos iniciais em ambas as geometrias, com aumentos de em torno de 100 a 400% de picos de velocidade. Em tempos em torno de $3 \cdot 10^{-7}\text{s}$ em diante, as velocidades com $\mu = 0.433$ e $0 \text{ ms}^{-1}\text{K}^{-1}$ tornam-se próximas. No entanto, as qualidades quantitativas do modelo já não são válidas neste tempo, pois o raio da interface já ultrapassou o limite de estabilidade, como observado na Figura 27b.

Além disso, é possível observar a maior velocidade inicial do crescimento cilíndrico em relação ao esférico, associada à menor curvatura média da geometria cilíndrica, portanto, menor super-resfriamento de curvatura. Em maiores tempos, a velocidade da esfera se torna maior, indicando que a maior curvatura média de uma geometria esférica promove uma menor resistência a dissipação de calor latente resultando em uma maior velocidade quando a energia interfacial se torna menos relevante.

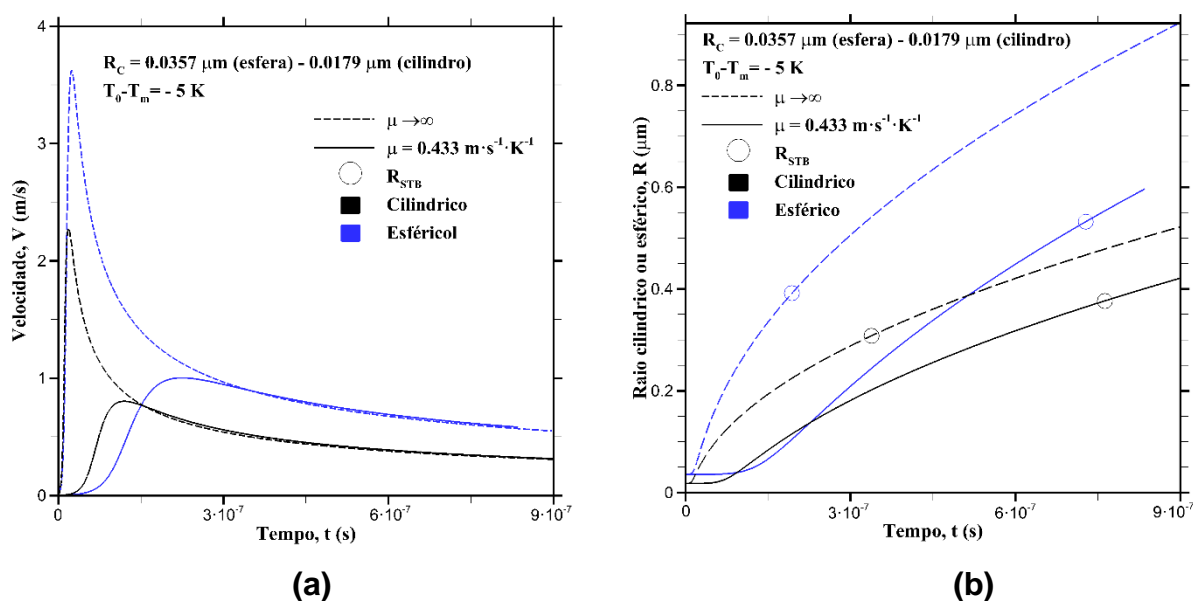


Figura 27 – Velocidade (a) e Raio (b) dimensionais para os crescimentos cilíndricos (preto) e esféricos (azul) com coeficiente cinético $\mu = 0,433 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (linha sólida) e $\mu \rightarrow +\infty$ (linha tracejada) em super-

resfriamento $\Delta T = -5K$. Estão indicados em círculos a posição do raio máximo de estabilidade geométrica.

A diminuição do coeficiente cinético resultou em um aumento de velocidade para todos os super-resfriamentos testados. Em especial o equilíbrio local ($\beta^* = 0$) proporcionou as maiores velocidades de crescimento em um dado super-resfriamento e em cada posição de interface, pois a anexação de átomos não consome força motriz. Além disso, é usual assumir o coeficiente cinético como nulo em modelos de solidificação para metais comuns como Ni ou Fe. No entanto como observado nos perfis de velocidade, o crescimento inicial globulítico com condição de equilíbrio local difere na ordem de 50 a 200% em relação à condição $\beta^* = 30$ e 150, respectivamente, no super-resfriamento de $\Delta = -0.05$. Portanto, durante todo o crescimento estável, a aproximação de equilíbrio local para metais pode causar erros significativos.

5.1.2 Equilíbrio com anisotropia da energia interfacial

O estudo dos efeitos da anisotropia da energia interfacial foi iniciado utilizando-se o modelo de campo de fases para prever o formato do sólido de equilíbrio em um líquido super-resfriado, denominado de formato de Wulff. Uma análise foi conduzida dos formatos de equilíbrio para diferentes intensidades de anisotropia da energia interfacial, s_γ . Esse formato pode também ser obtido pelo método analítico proposto por Burton *et al.* (1951), possibilitando a comparação com os resultados do modelo de campo de fases. Esses autores (BURTON; CABRERA; FRANK, 1951) mostraram que as coordenadas da posição da interface (que definem o formato do sólido), denominadas de x_R^* e y_R^* , podem ser calculadas a partir de funções parametrizadas pela coordenada angular em um sistema de coordenadas polares, como apresentado a seguir (BURTON; CABRERA; FRANK, 1951; DEBIERRE *et al.*, 2003; VOORHEES *et al.*, 1984),

$$\begin{aligned} x_R^* &= (\eta_\gamma(\theta) \cos \theta - \eta'_\gamma(\theta) \sin \theta) R_c^* \\ y_R^* &= (\eta_\gamma(\theta) \sin \theta + \eta'_\gamma(\theta) \cos \theta) R_c^* \end{aligned} \quad (112)$$

onde R_c^* é o raio de crítico de nucleação adimensional, η_γ é a função de anisotropia da energia interfacial e η'_γ é a sua derivada em relação ao ângulo θ . Nesse formato, o raio de curvatura na ponta pode ser calculado como (WEISSTEIN, 2017):

$$R^* = \left| \frac{(x_R^{*'}^2 + y_R^{*'}^2)^{3/2}}{x_R^{*'} y_R^{*''} - x_R^{*''} y_R^{*'}} \right| = R_c^* \left(\eta_\gamma(\theta) + \frac{\partial^2 \eta_\gamma(\theta)}{\partial \theta^2} \right) \quad (113)$$

onde as apóstrofes indicam derivadas parciais de x_R^* e y_R^* , parametrizados como na Eq. (112), em relação a θ . O termo entre parêntesis ao final da segunda equação é a rigidez interfacial. Quando $s_\gamma > s_\gamma^c = 0.0\bar{6}$, o processo de regularização é aplicado, tornando nula a rigidez interfacial e o raio de curvatura da ponta do sólido. Nesse caso, tem-se um típico vértice do formato facetado. Pode-se concluir que, para a função de anisotropia adotada, sempre quando a intensidade de anisotropia $s_\gamma > s_\gamma^c = 0.0\bar{6}$, o formato de equilíbrio apresentará vértices.

O efeito da regularização sobre a função η_γ e os formatos de Wulff obtidos pelo método analítico em várias intensidades de anisotropia estão representados na Figura 28. Para intensidades $s_\gamma \leq s_\gamma^c$ a regularização não é necessária e as curvas regularizadas e não regularizadas coincidem. Essa faixa de valores é considerada de baixas anisotropias. Para as maiores intensidades, $s_\gamma > s_\gamma^c$, a função regularizada difere da função original não-regularizada e a intensidade de anisotropia é considerada elevada. A curva da função regularizada (Figura 28b) não segue a função cosseno da função original (não-regularizada) a partir do ângulo θ_m (Eq. (58)).

Além disso, nesta faixa de valores, há uma modificação na amplitude absoluta da função η_γ . Portanto, foi verificado também o efeito de s_γ em $\Delta\eta_\gamma = \text{MAX}(\eta_\gamma) - \text{MÍN}(\eta_\gamma)$ e $\Delta\eta_\gamma = \Delta\eta_\gamma / \text{MÍN}(\eta_\gamma)$ (Figura 29). É possível observar que há um decaimento da amplitude de anisotropia ($\Delta\eta_\gamma$) com o aumento de s_γ a partir do início da regularização da função, que ocorre para $s_\gamma > 0,0\bar{6}$. A amplitude relativa da função de anisotropia ($\Delta\eta_\gamma / \text{MÍN}(\eta_\gamma)$) por outro lado, aumenta continuamente com o aumento de s_γ . Nesse caso, há uma melhor representatividade com o formato Wulff, pois há um aumento gradativo do facetamento do formato Wulff (Figura 28a), mas com cada vez menores diferenças entre as morfologias, quando comparado com as variações com $s_\gamma \approx s_\gamma^c$.

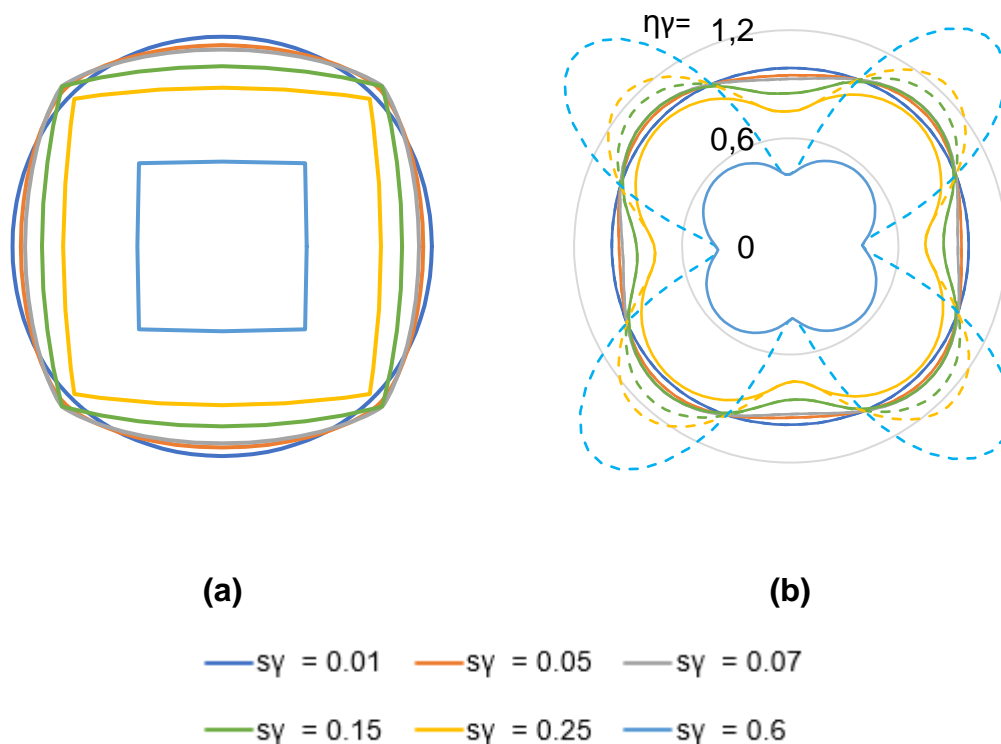


Figura 28 – Efeito da intensidade de anisotropia sobre: (a) formato do sólido de equilíbrio (Wulff) calculado analiticamente; (b) função de anisotropia não-regularizada (linha tracejada) e regularizada (linhas sólidas tracejadas) com $\theta_\gamma = 45^\circ$ e $\eta_\kappa = 1$.

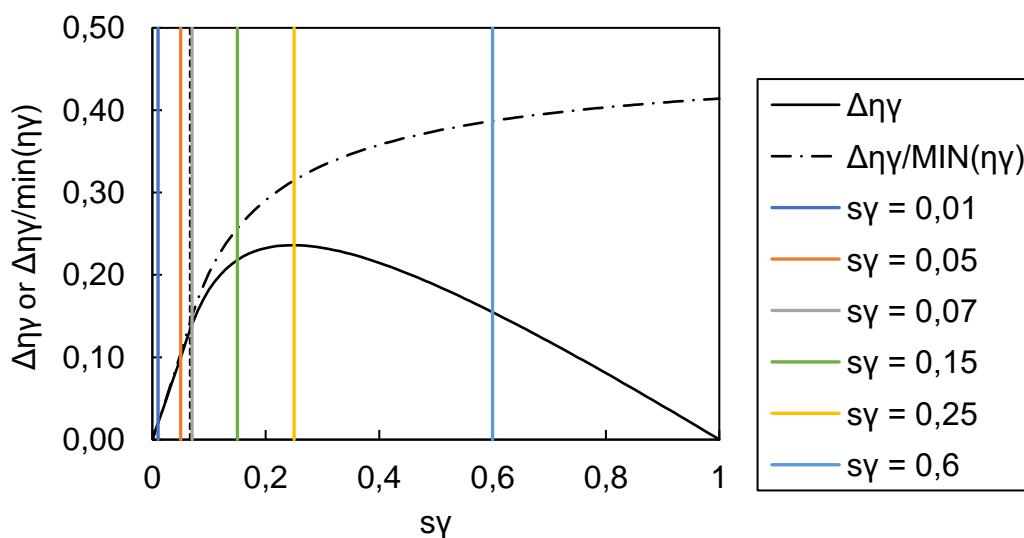


Figura 29 – Efeito da intensidade de anisotropia (s_γ) sobre a amplitude e amplitude relativa da função de anisotropia.

O efeito na rigidez da energia interfacial é de extrema importância para determinação das orientações preferenciais de crescimento (HAXHIMALI *et al.*, 2006). A função de anisotropia considerada neste trabalho possui maiores energias associadas em orientações com o mínimo de rigidez, resultando na diminuição da

área (neste caso raio) para que o sistema se mantenha em um estado de menor energia. Na Figura 30 a rigidez da energia interfacial e a função de anisotropia estão apresentadas em coordenadas polares para diferentes intensidades de anisotropia. Pode-se observar que, ao se implementar a regularização, a rigidez se torna nula a partir do ângulo θ_m , favorecendo a formação de uma aresta nesta orientação. Desta forma, como descrito anteriormente, a rigidez interfacial presente na equação de Gibbs-Thompson é mantida positiva nas regiões $|\theta| > \theta_m$, e mantida nula quando $|\theta| \leq \theta_m$. Na orientação $|\theta| = \theta_m$ há um aumento descontínuo da intensidade da rigidez da energia interfacial.

Na Figura 31 é mostrado o efeito da intensidade de anisotropia no arco regularizado (θ_m) e no máximo de rigidez da energia interfacial. O valor máximo de rigidez interfacial aumenta linearmente com o aumento de intensidade de anisotropia. Com $|\theta| > \theta_m$, chega-se ao arco da função $\eta_\gamma(\theta)$ não regularizada e elevados valores de rigidez são observados. O ângulo θ_m cresce assintoticamente, aumentando rapidamente a região regularizada quando s_γ é próximo a s_γ^c , e variando em menores taxas com s_γ se aproximando de 1.

Quando a rigidez interfacial é nula na equação de Gibbs-Thompson, elevados valores de curvatura aparecem na região $|\theta| \leq \theta_m$, portanto, resultando em arestas no formato de equilíbrio. Para $|\theta| > \theta_m$ o efeito inverso é então observado, apresentando elevados raios de curvatura. A combinação da presença de arestas em orientações de elevada energia e de facetar (regiões com elevados raios de curvaturas) resultam no formato facetado do Wulff de equilíbrio observados na Figura 28A.

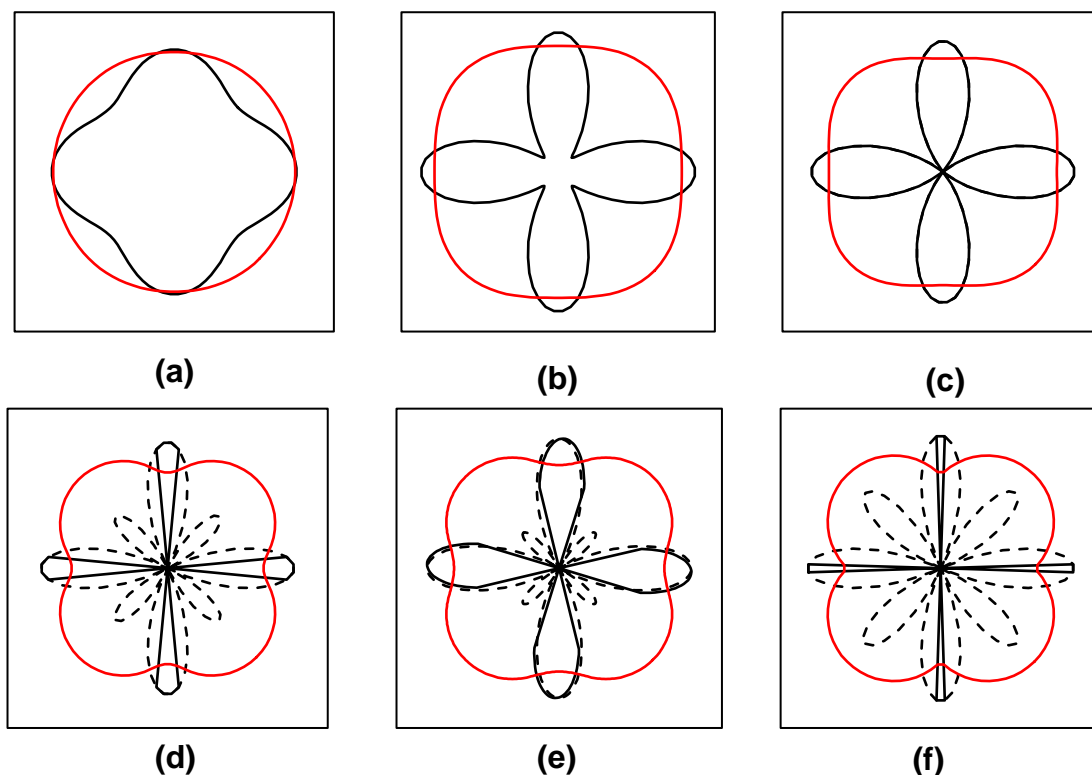


Figura 30 – Efeito da intensidade de anisotropia (s_γ) na rigidez da energia interfacial para $\theta_\gamma = 45^\circ$ em casos com regularização (linhas sólidas), não-regularizado (linha tracejada) e estão apresentadas as respectivas funções de anisotropia η_γ regularizadas (vermelho): (a) $s_\gamma = 0.01$; (b) $s_\gamma = 0.05$; (c) $s_\gamma = 0.07$; (d) $s_\gamma = 0.15$; (e) $s_\gamma = 0.25$; (f) $s_\gamma = 0.60$.

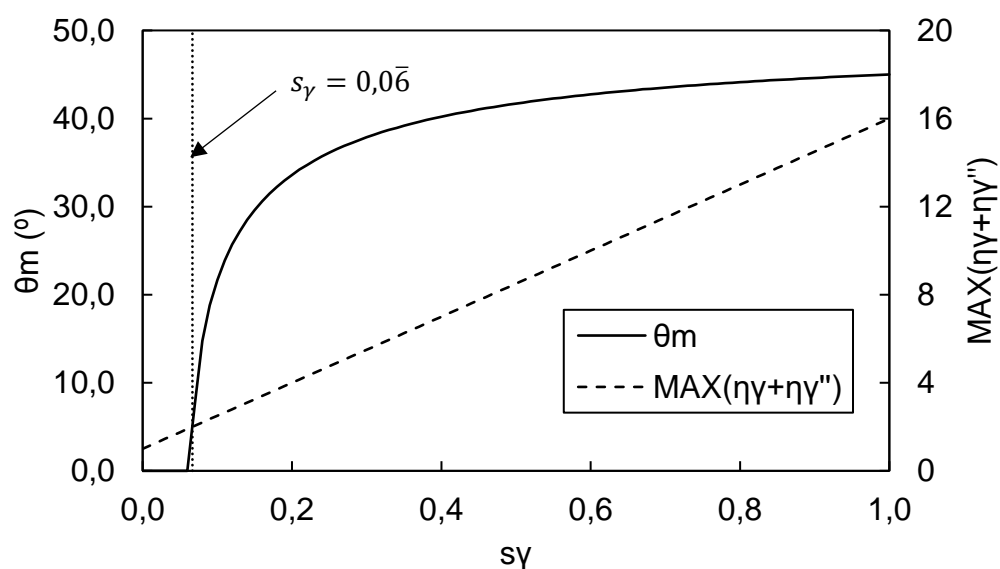


Figura 31 – Arco regularizado (θ_m) em graus e rigidez interfacial máxima ($\text{MAX}(\eta_\gamma + \eta_\gamma'')$) em função da intensidade de anisotropia (s_γ).

O formato de um sólido circular em equilíbrio com um líquido de super-resfriamento Δ pode ser calculado por $R_c^* = -1/\Delta$, que é exatamente o raio crítico de nucleação dado pela teoria clássica da nucleação (KURZ, W.; FISHER, 1998). Como mostra essa teoria, o sólido com raio crítico é instável e qualquer pequena flutuação para um raio maior ou menor promoverá respectivamente o seu crescimento ou decréscimo. O mesmo tipo de comportamento ocorre para sólidos com interfaces facetadas na presença de anisotropia da energia interfacial, ou seja, também apresentam um determinado tamanho e formato de equilíbrio para um dado super-resfriamento no líquido.

As simulações com o modelo de campo de fases reproduzem esse comportamento. Portanto, quando um sólido com determinado tamanho inicial é colocado em um líquido super-resfriado, ocorrerá seu crescimento ou decréscimo sempre se distanciando cada vez mais do tamanho de equilíbrio. Na presença de uma anisotropia da energia interfacial, é esperado que o formato de menor energia interfacial seja inicialmente formado antes de se iniciar o crescimento. Diversas técnicas especiais estão disponíveis para se determinar o formato inicial de equilíbrio em mais de uma dimensão, na presença de anisotropias (DEBIERRE *et al.*, 2003; EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES, 2001; FLECK *et al.*, 2011; LAXMIPATHY *et al.*, 2022). No entanto, foi observado que na presença de elevadas anisotropias ($s_\gamma > 0.0\bar{6}$), a metodologia de determinação do perfil de equilíbrio utilizada em domínio unidimensional se tornou instável. Então, a técnica proposta por Debierre *et al* (2003) foi utilizada por utilizar apenas o sinal da velocidade da interface e o super-resfriamento como controle. Segundo esse método, um sólido de formato inicial qualquer é colocado no líquido com um super-resfriamento imposto Δ . Como a energia interfacial é anisotrópica, haverá crescimento e fusão em diferentes partes da interface circular, levando até à formação de facetas. A velocidade de crescimento de alguma parte da interface será monitorada, como por exemplo, a velocidade na direção x^* (V_x^*) do pedaço de interface que intercepta esse eixo. Se essa velocidade for positiva ($V_x^* > 0$), aumenta-se a temperatura uniforme do líquido, T^* , de um valor predefinido $\delta\Delta$, mas se for negativa ($V_x^* < 0$), diminui-se T^* deste mesmo valor $\delta\Delta$. Este processo é repetido continuamente e o valor da variação $\delta\Delta$ é reduzida, dividindo-se $\delta\Delta$ por uma constante $C_1 > 1$ após cada mudança de orientação de V_x^* até que $\delta\Delta \leq \delta\Delta_{min}$. O valor $\delta\Delta_{min}$ corresponde a precisão que se deseja na determinação da temperatura e formato de

equilíbrio. Note que nesse processo a equação da energia não é solucionada e a temperatura do sistema T^* é sempre assumida uniforme.

Este método foi aplicado no presente trabalho definindo-se $\delta\Delta = 0.055$, que foi decrescido até $\delta\Delta_{min} = 10^{-10}$ utilizando $C_1 = 1,005$. Devido à simetria do problema, um sólido inicial triangular com lado adimensional 200 foi posicionado no vértice inferior esquerdo de um domínio bidimensional quadrado. O formato inicial triangular foi escolhido por estar mais próximo à forma de equilíbrio, diminuindo o tempo necessário para que o sólido atinja o formato final. O triângulo inicial foi modificando-se durante a aplicação do método até atingir um formato que não mais sofria alterações, que foi considerado como o formato de equilíbrio obtido pelo método do campo de fases.

Este método é semelhante ao utilizado para determinação do perfil de equilíbrio no modelo unidimensional, com a diferença de que o controle da posição da interface é realizado através da mudança da temperatura do domínio inteiro uniformemente, ao invés do controle da velocidade da interface. Esta mudança é fundamental, pois com a presença da ponta nos formatos de equilíbrio em alguma das condições na Figura 28, a medida da velocidade torna-se de difícil ($V^* \approx 10^{-10}$), resultando em mudanças de posição irregulares que causaram erros numéricos. Utilizando apenas a informação de crescimento ou decréscimo, o método de Debierre foi mais robusto.

Na Figura 32 estão apresentados os formatos obtidos pelo modelo do campo de fases e pela solução analítica dada pela Eq. (112) para dois valores de intensidade de anisotropia, s_γ : 0,05 (anisotropia fraca, sem regularização) e 0,15 (anisotropia forte, com regularização). Nota-se uma excelente aderência entre os dois resultados, indicando a capacidade do modelo do campo de fases em conjunto com o procedimento de regularização da anisotropia da energia interfacial em simular as diferentes intensidades da anisotropia da energia interfacial. No caso da menor intensidade (Figura 32a), observa-se um formato de círculo distorcido, porém na maior intensidade tem-se um formato claramente facetado semelhante ao dos cristais de Si (YANG *et al.*, 2014), onde se tem facetadas separadas por vértices.

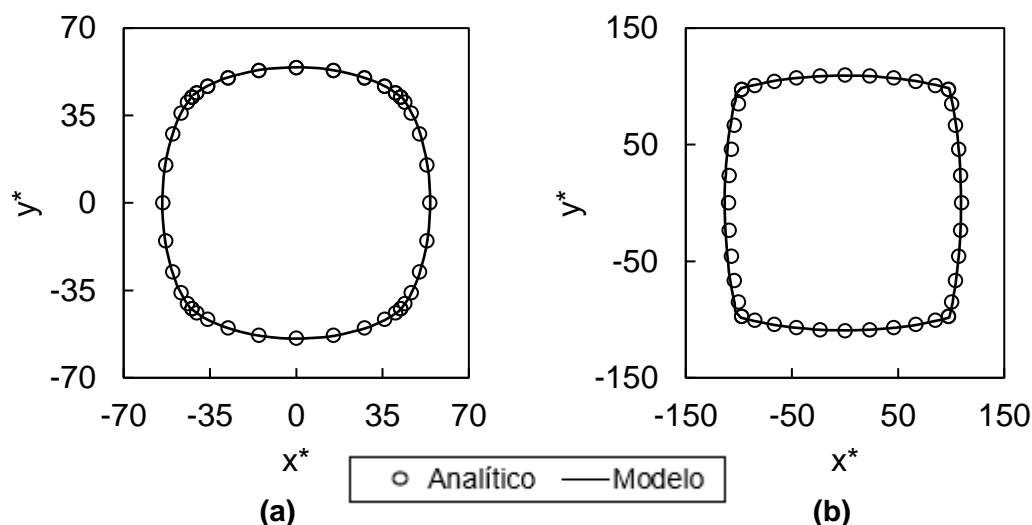


Figura 32 – Formatos de equilíbrio calculados pelo modelo de campo de fases (linha) e respectivo resultado analítico (círculos) para as seguintes intensidades de anisotropia e temperatura final de equilíbrio correspondente: (a) $s_\gamma = 0.05$ e $\Delta = -1,8 \cdot 10^{-2}$ e (b) $s_\gamma = 0.15$ e $\Delta = -8,7 \cdot 10^{-3}$. Tamanho adimensional do domínio 300×300 , $\theta_\gamma = 45^\circ$, $\eta_k = 1$ e $\varepsilon_o^* = 5$.

Como mencionado, o aumento da intensidade de anisotropia diminui o raio de curvatura da ponta do formato de equilíbrio até que, para $s_\gamma > s_\gamma^c = 0,0\bar{6}$, esse raio torna-se nulo formando um vértice. Este vértice pode ser evidenciado através da descontinuidade da orientação local da interface. A orientação local da interface, que aqui é definida como $\theta = \text{atan}\left(\frac{\partial\phi(\phi=0)}{\partial y^*} / \frac{\partial\phi(\phi=0)}{\partial x}\right)$ em um ponto da interface, foi representada em função da coordenada angular desse ponto, em regiões próximas à ponta dendrítica. Para definir essa coordenada angular, optou-se por adotar uma posição de referência a uma distância adimensional de 200 da ponta, ao longo do eixo central da orientação preferencial de crescimento, em todos os casos simulados (Figura 33). Esta metodologia foi escolhida porque possibilitou uma comparação mais detalhada entre as morfologias de pontas dendríticas e não dendríticas obtidas. Este comportamento está sendo mostrado na Figura 34, onde o ângulo de orientação da interface foi obtido ao longo da própria interface a partir dos formatos gerados pelo modelo de campo de fases na Figura 32. Esse ângulo varia suavemente para $s_\gamma = 0,05 < s_\gamma^c = 0,0\bar{6}$, porém apresenta uma descontinuidade para $s_\gamma = 0,074$ e $0,15$, que são valores acima de $0,0\bar{6}$, indicando a formação de um vértice, como previsto.

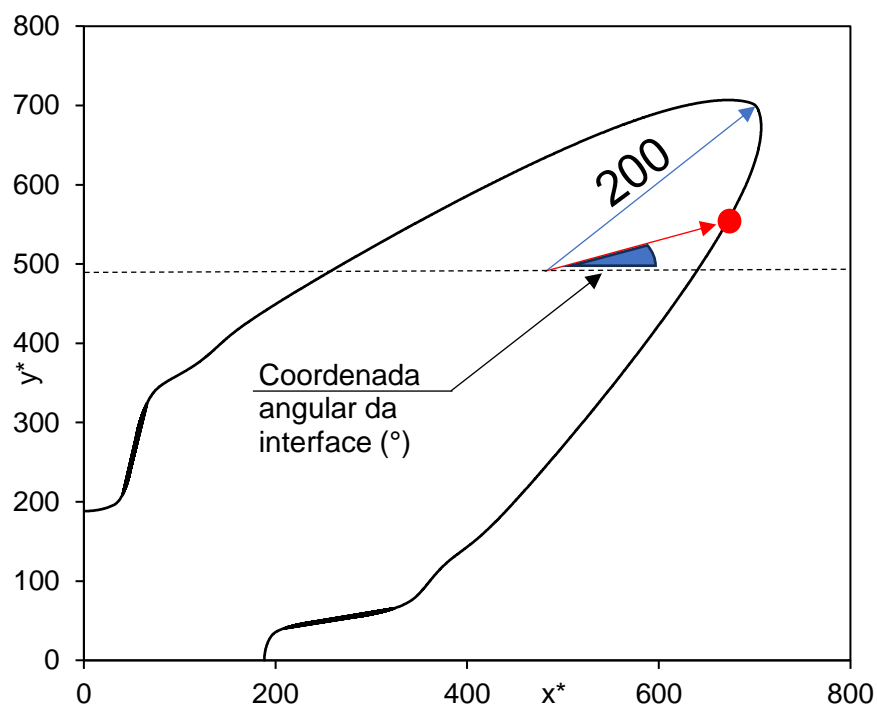


Figura 33 – Diagrama esquemático da definição da coordenada angular da interface. O ponto vermelho indica a posição adotada como referencial para definir a coordenada angular em todos os casos simulados.

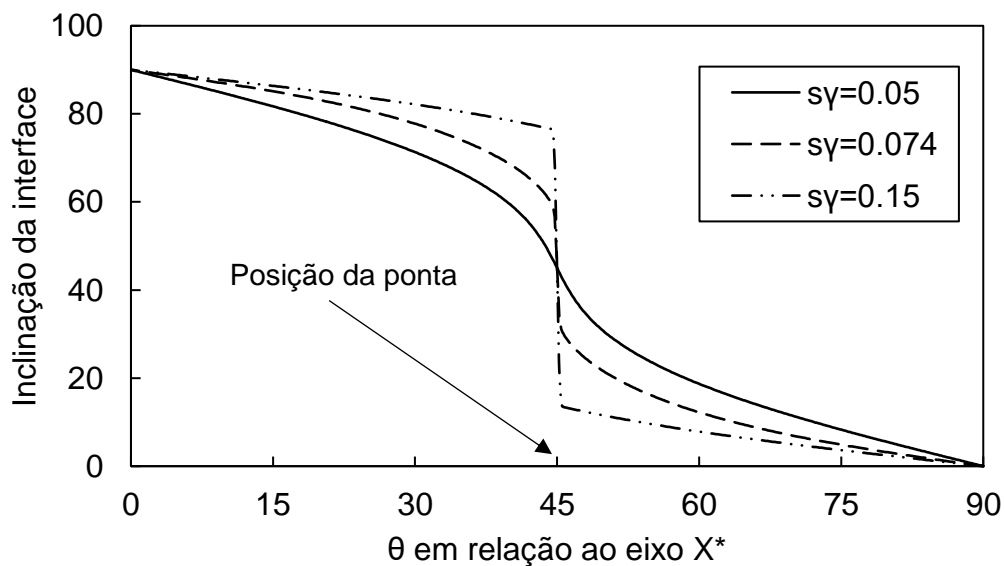


Figura 34 – Orientação da interface do formato Wulff de equilíbrio obtido pelo modelo de campo de fases em função do ângulo entre a posição da interface e o eixo x^* , com inclinação do formato Wulff em $\theta_v = 45^\circ$.

O modelo de campo de fases adotado no presente trabalho é denominado de modelo de interface “fina”, e como explicado no item 4.1 e verificado no trabalho de

Maciel e Martorano (2021), para que resultados considerados quantitativos sejam obtidos, é necessário que a espessura adotada para a interface difusa (ε_0^*) seja menor do que 0,125 do menor raio de curvatura dos formatos de equilíbrio obtidos. No entanto, quando $s_\gamma > s_\gamma^c = 0,0\bar{6}$, o raio do vértice do formato é nulo e obviamente não seria possível atender ao critério mencionado para a espessura da interface. O formato simulado pelo método do campo de fases, que apresenta uma interface difusa, sempre causará um arredondamento do vértice.

Com o intuito de examinar melhor essa limitação do método, diversos formatos foram obtidos com o modelo de campo de fases para diferentes intensidades de anisotropia e o raio de curvatura das pontas do formato foi calculado. Esse raio também foi calculado pela solução analítica utilizando a Eq. (113). Uma comparação entre os raios de curvatura calculados pelos dois modelos está apresentada na Figura 35 em função da intensidade de anisotropia. A solução analítica indica que o raio se reduz a zero para $s_\gamma > s_\gamma^c = 0,0\bar{6}$. O raio obtido pelo modelo de campo de fases apresentou excelente aderência ao obtido pela solução analítica, também decrescendo a um valor muito próximo a zero (na escala apresentada). Porém, em raios muito próximos à espessura da interface difusa adotada, ou seja, quando $R^* \lesssim \varepsilon_0^*$, a precisão dos resultados diminui. Na Figura 35 também está apresentado o ângulo da ponta do sólido (que possui raio nulo, portanto, é uma aresta) com o eixo vertical. Este ângulo foi calculado numericamente à partir da solução do formato Wulff teórico (eq. (112)), e pode ser determinado como $\theta = \frac{180}{\pi} \text{atan} \left(\frac{\Delta y^*}{x^*(y^*=0) - x^*(y^*=\Delta y^*)} \right)$, onde Δy^* foi escolhido suficientemente pequeno até que não fosse verificadas variações em θ . É possível verificar que há um platô inicial do ângulo de ponta para $s_\gamma < s_\gamma^c$, indicando o ângulo tangente à um círculo. Acima desse valor, o raio de curvatura se torna nulo e o ângulo da ponta deixa de ser a tangente da circunferência, mas sim o ângulo da aresta. Portanto, para que se modifique o ângulo da ponta do cristal de equilíbrio, é necessário ultrapassar o limite em que a regularização é necessária.

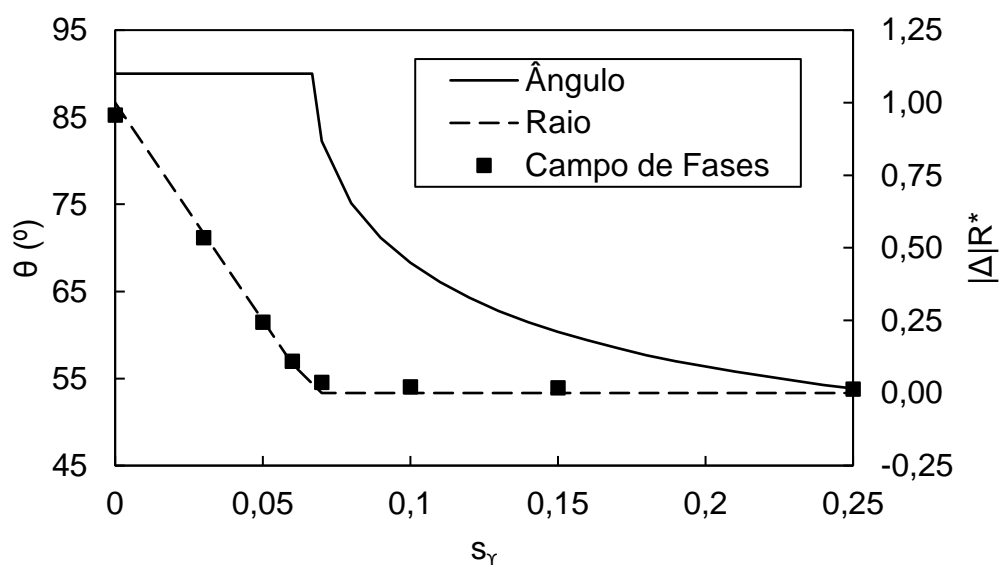


Figura 35 – Efeito da intensidade de anisotropia sobre o ângulo da ponta com o eixo x^* e sobre o raio de curvatura na ponta adimensional vezes o módulo do super-resfriamento, calculado através do modelo analítico, equações (112) e (113), respectivamente, e pelo modelo de campo de fases.

5.1.3 Crescimento com anisotropia da cinética interfacial

Um sólido que se forma em equilíbrio com um líquido super-resfriado possui um formato inicial que proporciona a menor energia interfacial possível (formato Wulff). No entanto, ao iniciar crescimento, na ausência de instabilidades esse sólido pode adquirir um formato denominado de Wulff cinético (BOUKOUVALA; DANIEL; RINGE, 2021; LEUNG *et al.*, 2012; RINGE; VAN DUYNE; MARKS, 2013; SEKERKA, 2005). Diferentemente do formato Wulff de equilíbrio, este formato é controlado pela anisotropia do coeficiente cinético e pode ser obtido mais rapidamente (na ausência do crescimento de perturbações) se a condução de calor for rápida o suficiente em relação à velocidade da interface (SAITO, 1996; SEKERKA, 2005). Este formato já foi observado em diversas situações experimentais, como no crescimento de cristais de GaN (BRYANT *et al.*, 2013; DU *et al.*, 2005) ou no crescimento de nano partículas de Au e outros materiais (DUFFAR; NADRI, 2010; RINGE *et al.*, 2012; RINGE; VAN DUYNE; MARKS, 2013; WU, B *et al.*, 2009). Além disso, resultados experimentais do formato de crescimento em elevados super-resfriamentos ($\Delta T = 21 K$) em Si mostraram forte semelhança qualitativa com o formato Wulff observado pelo modelo de campo de fases (YANG *et al.*, 2012).

Na ausência da difusão de calor, é possível observar pela Eq. (109), que a velocidade é inversamente proporcional apenas ao coeficiente cinético. Desta forma, o aumento do coeficiente cinético em algumas orientações não preferenciais causa uma diminuição da velocidade. Ao se observar o recíproco da Eq. (115), as orientações de menor velocidade mantêm-se com maior presença na geometria observada e delimitam ao crescimento do cristal. Analogamente à minimização da energia interfacial utilizada para o cálculo do formato Wulff de equilíbrio, pode-se calcular a minimização da velocidade de crescimento do cristal (SEKERKA, 2005). No Wulff de equilíbrio procura-se o formato de mínimo de energia interfacial. Já no Wulff cinético, procura-se o formato de mínima velocidade normal de interface. O recíproco da função de anisotropia deve ser utilizado, pois a velocidade de interface é inversamente proporcional à função de anisotropia cinética ($V^* = \frac{\Delta T_k^*}{\beta_\delta^* \eta_k(\theta)}$). Portanto, pode-se calcular o Wulff cinético substituindo apenas a função de anisotropia de energia interfacial pelo recíproco da função de anisotropia do coeficiente cinético na eq. (112) (DU *et al.*, 2005),

$$\begin{aligned} x_R^* &= \eta_k^{-1}(\theta) \cos \theta - \frac{d\eta_k^{-1}(\theta)}{d\theta} \sin \theta \\ y_R^* &= \eta_k^{-1}(\theta) \sin \theta + \frac{d\eta_k^{-1}(\theta)}{d\theta} \cos \theta \end{aligned} \quad (114)$$

onde a função $\eta_k(\theta)$ é a função de anisotropia do coeficiente cinético adimensional ($\beta^*(\theta) = \beta_\delta^* \eta_k(\theta)$). Neste caso, a regularização da função de anisotropia não é necessária como no caso do Wulff de equilíbrio, pois orientações de maiores velocidades são extintas do formato de crescimento naturalmente. A função η_k é dada como,

$$\eta_k(\theta) = \left\{ 1 + \left(\frac{1 + \cos[4(\theta - \theta_k)]}{2} \right)^{s_k} \right\}^{a_k} \quad (115)$$

Para simular o formato de Wulff cinético utilizando o modelo de campo de fases, é necessário que o coeficiente cinético seja muito maior que o comprimento de difusão térmica ($\beta^* + \delta \approx \beta^*$) e que os efeitos de curvatura sejam mínimos ($-\frac{1}{R^*(t^*)} - \Delta \approx -\Delta$); possibilitando a aproximação de que $V^* \approx -\frac{\Delta}{\beta(\theta)}$ a partir da Eq. (109).

Foi simulado o crescimento equiaxial em um líquido super-resfriado com um coeficiente cinético médio de $\beta_\delta^* = 30$ para dois valores de a_k e s_k na Eq. (115). O

campo de temperaturas foi imposto uniforme (portanto, $\delta = 0$) e constante igual à $\Delta = -0.55$, portanto, a equação de condução de calor (Eq. (75)) não foi solucionada. Essa condição é equivalente ao caso em que a condução de calor é muito mais rápida que a movimentação da interface. O coeficiente cinético $\beta_o^* = 30$ foi utilizado como medida para que o super-resfriamento cinético se mantivesse maior que o de curvatura na maior parte das orientações. Com o aumento do coeficiente cinético mínimo (β_o^*), uma maior estabilidade da interface é adquirida e protuberâncias possuem uma taxa de crescimento reduzida (COLIN; VOORHEES, 2016; CORIELL, S.R.; SEKERKA, 1976).

Na Figura 36 é apresentada o gráfico polar do recíproco das funções de anisotropia do coeficiente cinético com diferentes a_k e s_k . O valor de a_k modifica a amplitude entre o máximo e mínimo da função η_k^{-1} . Já o valor de s_k modifica o arco de orientações próximos ao valor máximo ou mínimo de η_k^{-1} . O parâmetro s_k muito elevado diminui as orientações em que a função η_k^{-1} está em seu mínimo.

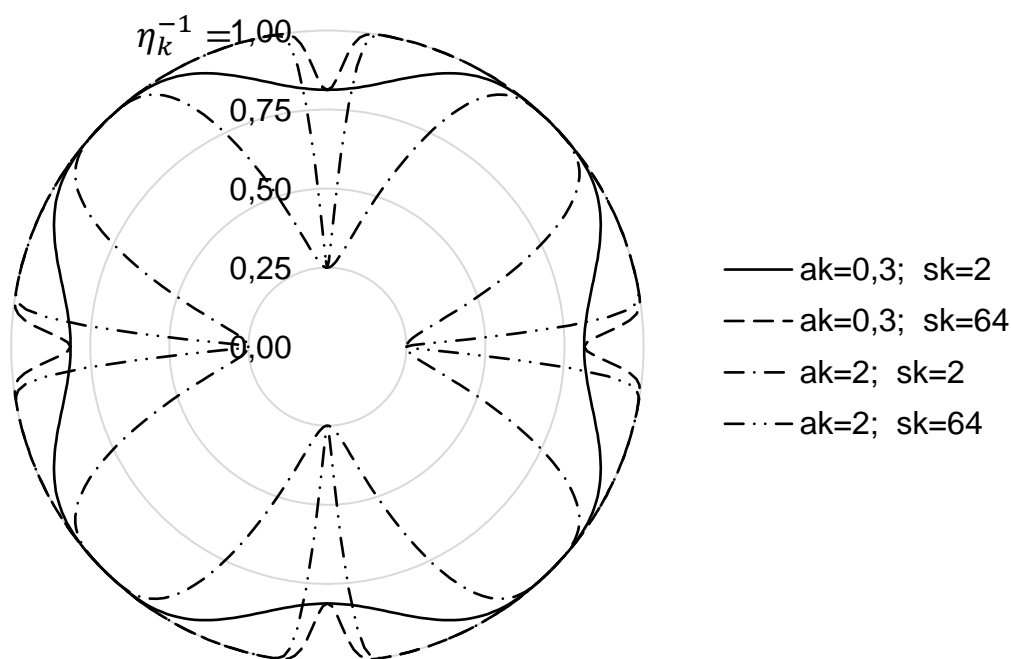


Figura 36 – Recíproco da função de anisotropia do coeficiente cinético representado na Eq. (115) com vários valores de s_k e a_k e $\theta_o = \pi/4$.

Nas orientações de mínimo de η_k^{-1} , o coeficiente cinético anisotrópico está em seu máximo e dificulta o crescimento da interface. Este crescimento mais lento delimita o cristal e espera-se que estas orientações estejam mais presentes no formato Wulff cinético (SEKERKA, 2005). Na Figura 37 são mostrados os resultados obtidos do formato Wulff cinético analítico (linhas sólidas) e a interface sólido-líquido

no modelo de campo de fases (linhas tracejadas). A posição da interface foi adimensionalizada pela posição da interface no eixo x^* . Pode-se observar a forte proximidade do formato Wulff cinético teórico ao simulado pelo modelo de campo de fases. Além disso, pode-se observar o efeito dos coeficientes de anisotropia cinética (a_k e s_k) sobre o formato final obtido. Elevados valores de a_k proporcionaram a presença de uma aparente aresta no formato de equilíbrio, quando comparadas as figuras 37a e 37c ou 37b e 37d. Sabe-se que o coeficiente cinético do Si possui fortes anisotropias (Tabela 3). Portanto, valores tão elevados como $a_k = 6$ podem representar este material e resultariam na presença destas arestas do formato Wulff. Foi proposto por Maruyama *et al.* (2000) que analogamente à rigidez da energia interfacial, a rigidez da velocidade pode ser calculada como

$$\eta_k^{-1} + \frac{\partial^2 \eta_k^{-1}}{\partial \theta^2} \quad (116)$$

Estes autores mostraram que as orientações com rigidez de velocidade nula ou menor que zero crescem em uma velocidade muito maior que as demais e são extintas do formato Wulff cinético, formando as arestas.

Na Figura 38 é mostrado o efeito da anisotropia cinética na orientação da interface, nas mesmas condições mostradas na Figura 37. É possível observar mais claramente a descontinuidade do ângulo na interface com elevadas anisotropias ($a_k = 2$), caracterizando uma aresta. Além disso, o restante das orientações se mantém paralelo ao eixo horizontal, caracterizando planos retos no formato Wulff cinético. Este formato é semelhante aos observados por Yang *et al.* (2012) para o crescimento do Wulff cinético para Si puro, onde o cristal possui um formato limitado pelas orientações $\langle 11 \rangle$ e possui morfologia quadrada.

Assim como discutido no item 5.1.2, a presença destas arestas dificulta a obtenção de resultados simulados mais próximos aos analíticos. Além disso, nos casos da presença de arestas no formato de Wulff cinético, esta diferença está associada à um elevado super-resfriamento de curvatura nas orientações de menores raios, distanciando o formato encontrado do Wulff cinético calculado (ALBANI *et al.*, 2019; YOKOYAMA; SEKERKA, 1992). No modelo implementado, a energia interfacial foi considerada isotrópica maior que zero e não pôde anulada.

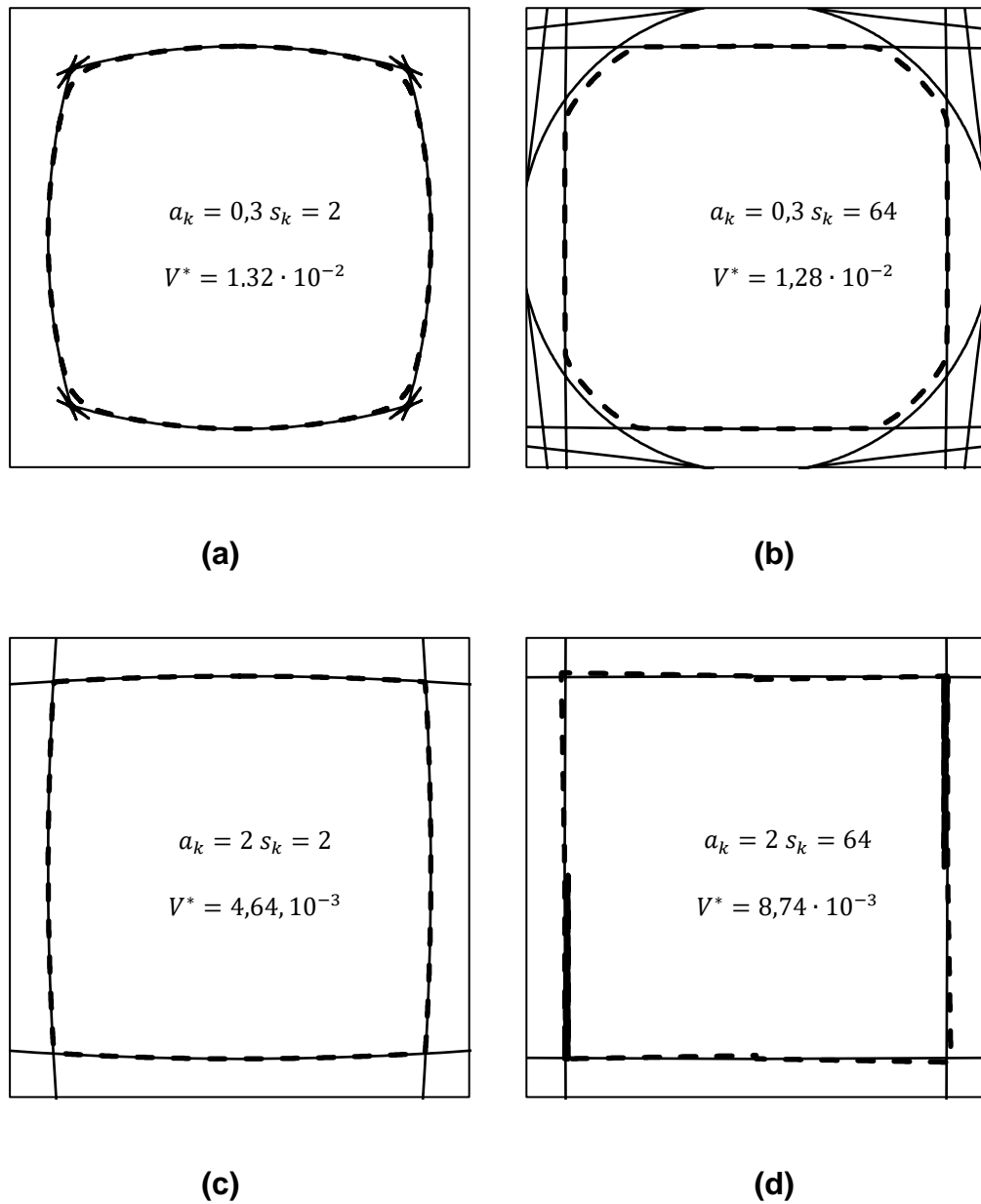


Figura 37 – Formato Wulff cinético para as anisotropias: (a) $s_k = 2$ e $a_k = 0.3$; (b) $s_k = 64$ e $a_k = 0.3$; (c) $s_k = 2$ e $a_k = 2$; (d) $s_k = 64$ e $a_k = 2$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\eta_\gamma = 1$, $\beta_o^* = 30$.

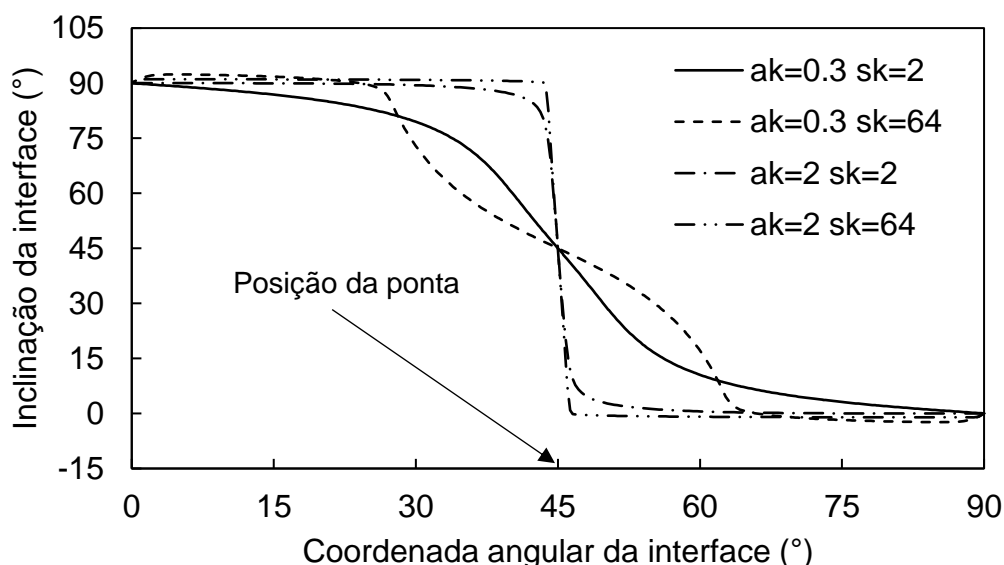


Figura 38 – Orientação da interface em relação à origem para os formatos de Wulff cinéticos estudados.

5.1.4 Crescimento com anisotropia simultânea da cinética e energia interfacial

Nos itens anteriores, o efeito isolado da anisotropia da energia interfacial ou da anisotropia da cinética interfacial no crescimento equiaxial não-dendrítico foi analisado. No presente item, realizaram-se simulações introduzindo simultaneamente estes dois tipos de anisotropias. Nessas simulações, foram utilizados os coeficientes $a_k = 0,3$ ou 2 e $s_k = 2$ ou 64 na função que descreve a anisotropia da cinética interfacial. No caso da anisotropia da energia interfacial, as intensidades $s_\gamma = 0.05$ e 0.15 foram utilizadas. As condições de solidificação foram de baixo super-resfriamento inicial do líquido ($\Delta = -0.05$) e coeficiente cinético semelhante aos de materiais como Ni ou Fe ($\beta = 30$). Os valores $s_k = 64$ e $a_k = 2$ reproduzem o crescimento facetado de Si observado experimentalmente (LIN, H. K.; LAN, 2014; YANG *et al.*, 2012). A intensidade de anisotropia $s_\gamma = 0.15$ (CHEN; CHEN; HAO, 2008), que representa uma anisotropia relativamente elevada, foi observada induzir a formação de facetas em seu formato de equilíbrio não-dendrítico, além de resultar em uma anisotropia de energia interfacial observada experimentalmente (Figura 12). As funções de anisotropia da energia interfacial e do coeficiente cinético estão novamente reescritas abaixo, respectivamente, para facilitar o entendimento

$$\eta_\gamma(\theta) = \begin{cases} 1 + s_\gamma \cos[j(\theta - \theta_\gamma)] & \text{se } |\theta| > \theta_m \\ \frac{1 + s_\gamma \cos(j\theta_m)}{\cos(\theta_m)} \cos(\theta - \theta_\gamma) & \text{se } |\theta| < \theta_m \end{cases} \quad (117)$$

$$\eta_k(\theta) = \left\{ 1 + \left(\frac{1 + \cos[4(\theta - \theta_k)]}{2} \right)^{s_k} \right\}^{a_k} \quad (118)$$

Foi adotado um domínio quadrado com lado de comprimento adimensional 10 000, ou maior quando indicado. No instante inicial foi posicionado um quarto de sólido circular de raio adimensional 10 e considerou-se $\theta_\gamma = \theta_k = \pi/4 = 45^\circ$ para definir o crescimento preferencial em um ângulo de 45° em relação ao eixo x^* .

Na Figura 39 estão apresentados os campos de temperatura e a posição da interface nas condições indicadas acima, para anisotropia da energia interfacial reduzida ($s_\gamma = 0.05$). A Figura 40 apresenta resultados para elevadas anisotropias ($s_\gamma = 0.15$). É possível observar a presença de uma interface com inclinação com mais orientações presentes no cristal em baixas anisotropias, possuindo características mais arredondadas. Com o aumento de ambos s_γ e/ou a_k há uma diminuição das orientações presentes na interface e a formação de uma morfologia facetada.

Na Figura 41 é apresentada a orientação da interface em função do ângulo com o eixo x^* para os casos de anisotropia na energia interfacial e/ou no coeficiente cinético, cores em azul indicam a inclinação do formato Wulff cinético (Figura 37), em vermelho indicam a inclinação no formado Wulff de equilíbrio (Figura 34) e em preto da combinação entre as duas anisotropias nos resultados apresentados nas figuras 39 e 40. É possível observar que as variações da inclinação da interface com ambas as anisotropias são intermediárias às com anisotropia cinética e da energia interfacial, indicando uma competição entre os Wulff cinéticos e de equilíbrio. O formato do Wulff cinético em elevados a_k e s_k promovem menos orientações limitando o cristal durante o crescimento, ou seja, promove facetas com poucas orientações fora da região da ponta, resultando em variações das orientações da interface entre 0 e 90° . No entanto, próximo à ponta com $s_\gamma = 0,05$, não há uma descontinuidade expressiva como as observadas em todos os casos com $s_\gamma = 0,15$.

Portanto, os casos de elevadas anisotropias do coeficiente cinético e da energia interfacial geradas pelas funções escolhidas resultam em um crescimento mais lento delimitado pela cinética, gerando facetas, e formação de arestas, devido à

regularização da energia interfacial . Além disso, com s_k elevado, $a_k = 2$ e $s_\gamma = 0,15$, é possível observar um crescimento de um sólido delimitado por uma ponta com ângulos próximos a 90° [INDIQUE A FIGURA ONDE PODEMOS VER ISSO], promovendo uma morfologia da região da ponta semelhante aos observados experimentalmente em crescimentos colunares facetados estudados o por Tokairin *et al.* (2009) para Si e Shiga *et al.* (2022) para antimônio e em simulações de crescimento de Si pelo modelo de campo de fases (LIN, H.K. K.; CHEN; LAN, 2013). Este comportamento foi observado por Albani *et al.* (2019) ao verificar que, durante o crescimento de um cristal, regiões com altas curvaturas se aproximariam aos resultados observados do Wulff de equilíbrio, mesmo que regiões adjacentes sejam facetadas devido à limitação imposta pela cinética de anexação de átomos.

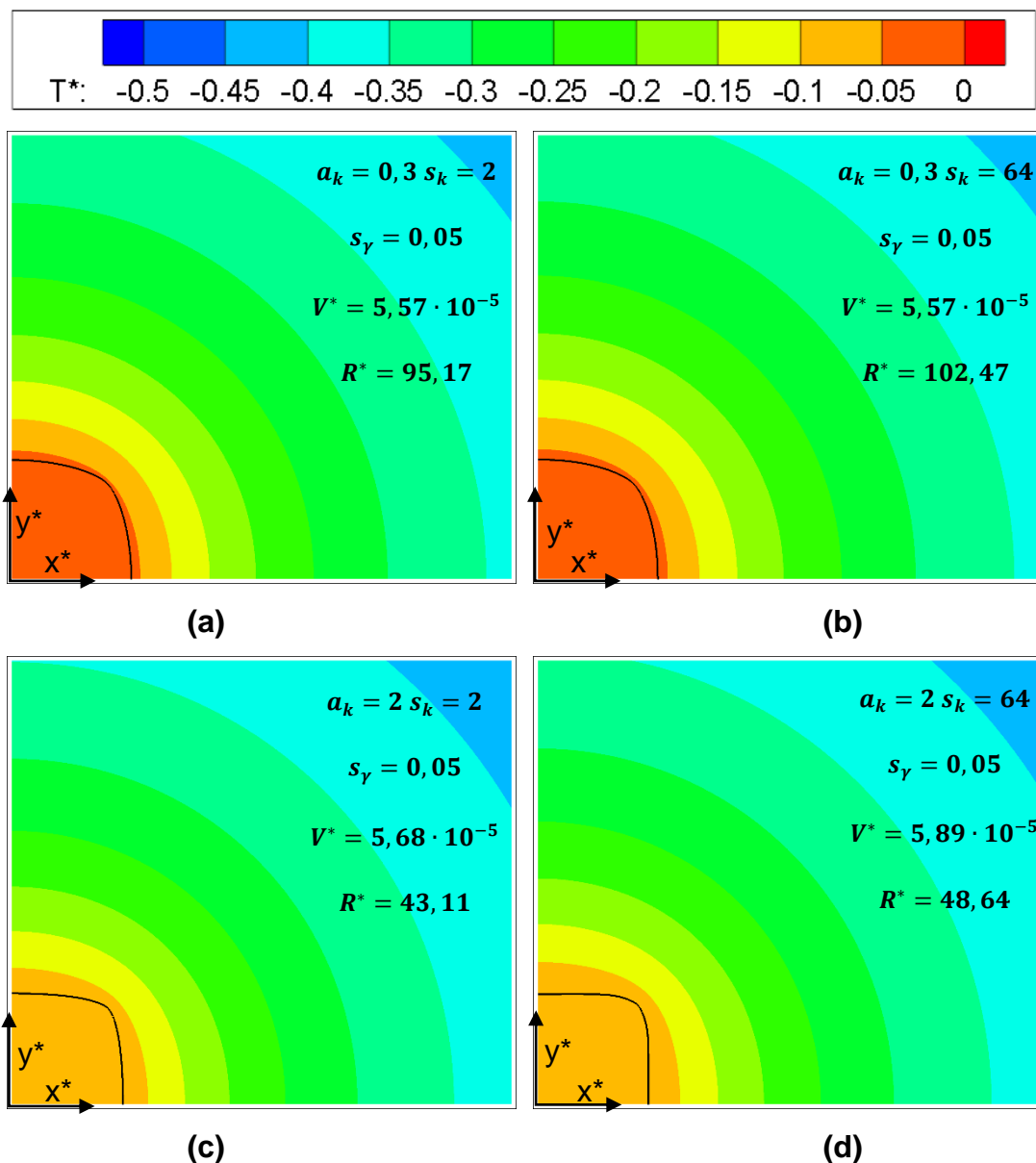


Figura 39 - Imagens calculadas do crescimento equiaxial do cristal com baixas anisotropias da energia interfacial ($s_\gamma = 0.05$) com o super-resfriamento $\Delta = -0.05$ e $\beta_o^* = 30$ utilizando diferentes condições de anisotropia considerando um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$, estão indicados internamente na figura as anisotropias utilizadas, a velocidade (V^*) e o raio de ponta (R^*). A base da figura indica uma distância de 2000 no eixo x^* , nas seguintes condições: (a) $a_k = 0.3, s_k = 2$; (b) $a_k = 0.3, s_k = 64$; (c) $a_k = 2, s_k = 2$; (d) $a_k = 2, s_k = 64$.

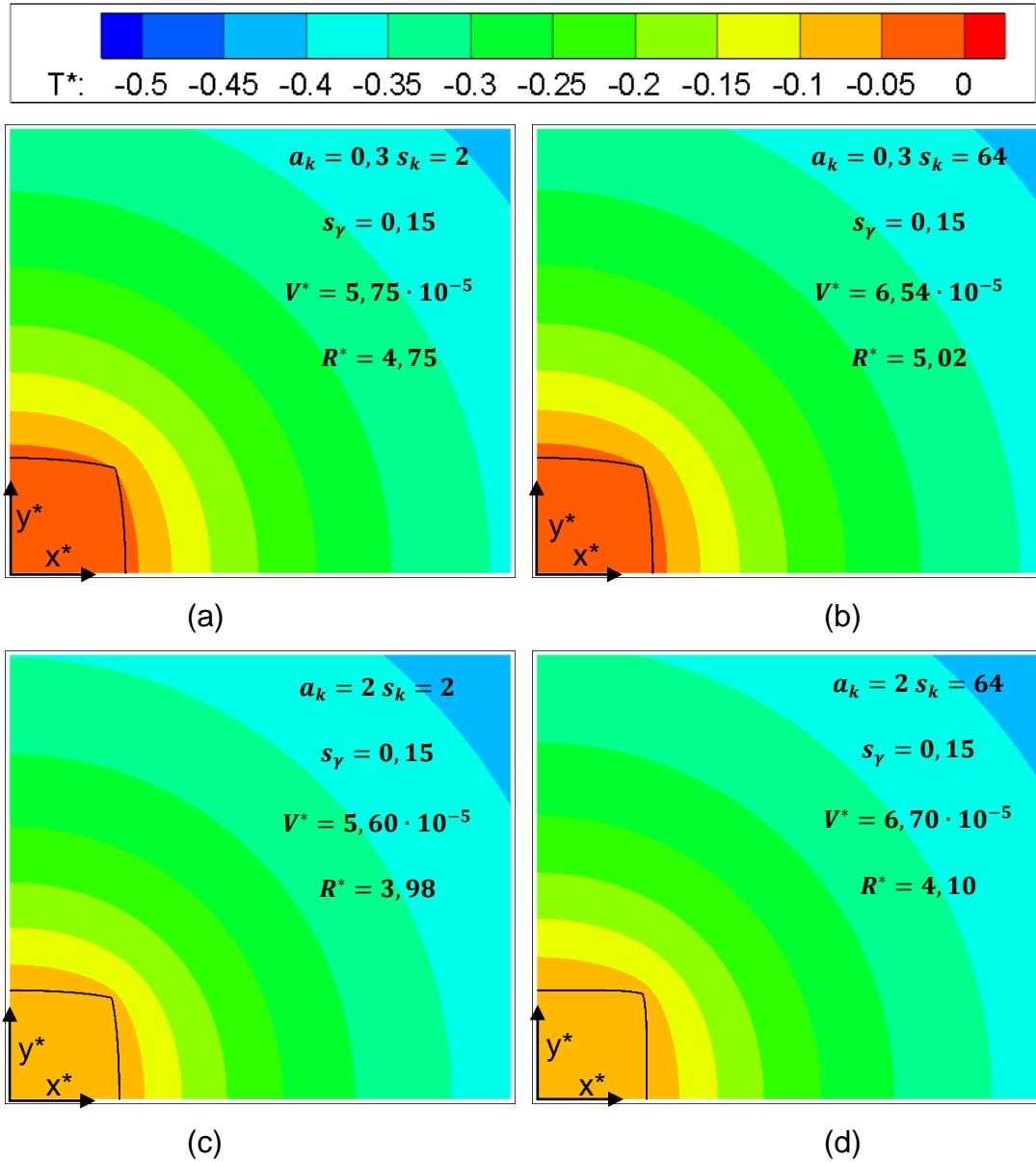
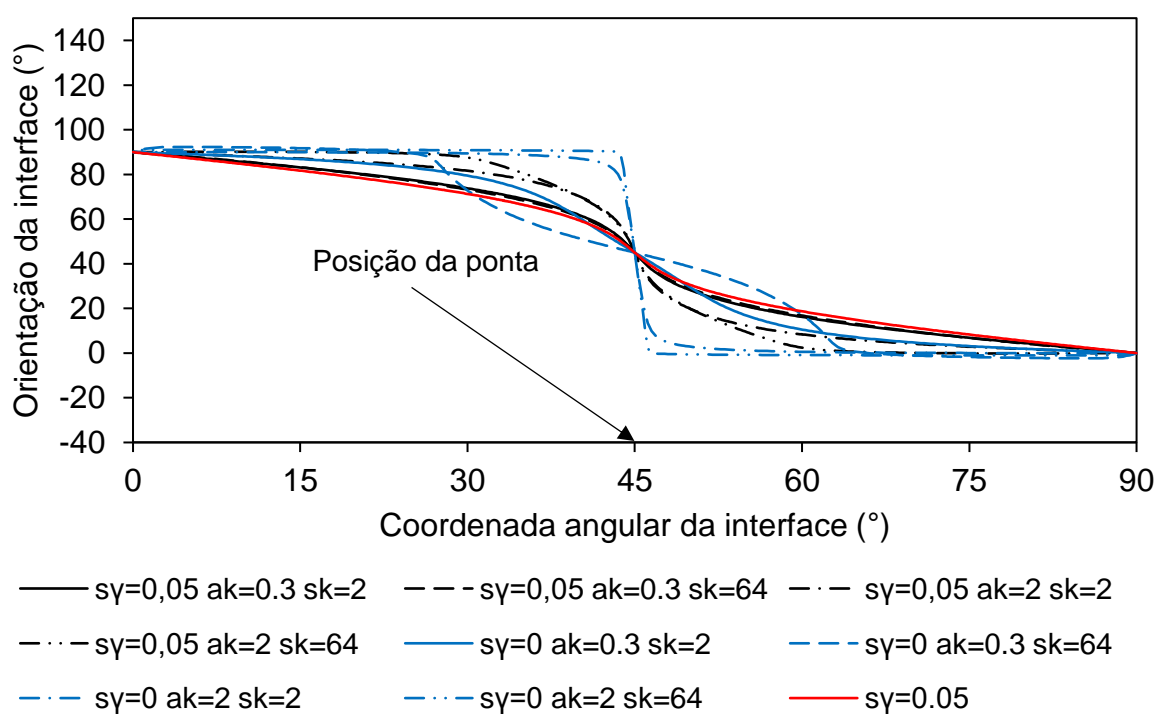
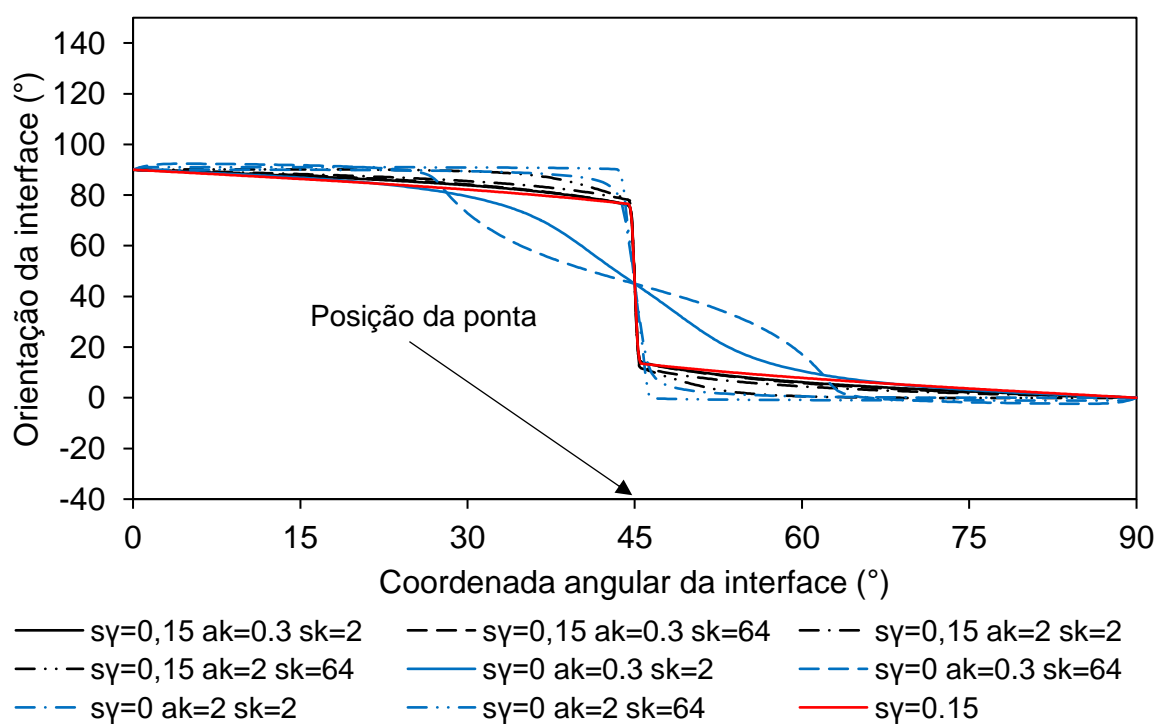


Figura 40 - Imagens calculadas do crescimento equiaxial do cristal com elevadas anisotropias da energia interfacial ($s_\gamma = 0.15$) com o super-resfriamento $\Delta = -0.05$ e $\beta_o^* = 30$ utilizando diferentes condições de anisotropia considerando um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$, estão indicados internamente na figura as anisotropias utilizadas, a velocidade (V^*) e o raio de ponta (R^*). A base da figura indica uma distância de 2000 no eixo x^* , nas seguintes condições: (a) $a_k = 0.3, s_k = 2$; (b) $a_k = 0.3, s_k = 64$; (c) $a_k = 2, s_k = 2$; (d) $a_k = 2, s_k = 64$.



(a)



(b)

Figura 41 - Orientação da interface em função da coordenada angular da interface em diferentes condições de anisotropia, para $s_y = 0.05$ (a) e $s_y = 0.15$ (b), nas seguintes condições: $\beta^* = 30$; $\Delta = -0.05$.

Na Figura 42 está apresentada a razão $\Delta T_k^*/(\Delta T_k^* + \Delta T_t^*)$ em função da orientação com o eixo x^* , calculados a partir dos resultados apresentados nas figuras 39 e 40 onde a ponta está em um ângulo de 45° com o eixo x^* . Nesta figura, é representada a fração de super-resfriamento cinético em relação com o super-resfriamento disponível na interface em relação ao líquido super-resfriado para o crescimento. Nos casos de maior anisotropia do coeficiente cinético ($a_k = 2$), pode-se observar que as regiões mais distantes à ponta possuem maiores frações de super-resfriamento cinético, onde o controle cinético do crescimento é misto entre difusão de calor e cinética, pois a fração cinética não tende à 0, se mantendo acima de 10%. Nas regiões próximas à ponta e na ponta, há uma diminuição da fração de super-resfriamento cinético, dando lugar a maiores frações de super-resfriamento térmico. O pico da fração de ΔT_k^* é consequência da elevada velocidade na ponta, que aumenta diretamente este super-resfriamento ($\Delta T_k^* = -V^*\beta^*/\Delta$).

Além disso, as funções de anisotropias cinéticas e da energia interfacial não possuem os mesmos comportamentos em função do ângulo, causando variações de super-resfriamento em regiões próximas à ponta que são resultantes desta divergência. Nos casos de elevadas anisotropias do coeficiente cinético e interfacial ($a_k = 2$ e $s_\gamma = 0,15$), o cristal possui arestas e está limitado por uma interface de baixa curvatura, há uma descontinuidade das funções de rigidez da energia interfacial e de velocidade, que possibilita uma visualização dos efeitos de divergência entre as funções η_γ e η_k . Na Figura 43 são apresentadas as funções de elevada anisotropia que foram aplicadas na Figura 40d ($s_\gamma = 0,15$, $a_k = 2$ e $s_k = 64$), onde é possível observar a intercessão das orientações com maiores rigidez da energia interfacial que são também de menor energia interfacial associada (quando $\eta_\gamma + \eta_\gamma'' > 0$), com as orientações que possuem menores coeficiente cinéticos (quando $\eta_k \sim 1$), indicados por uma seta na figura. Nas regiões com $\eta_k \sim 1$ e com $\eta_\gamma + \eta_\gamma'' > 0$ destacadas em vermelho na Figura 43, há uma diminuição do consumo da força motriz de crescimento por parte da cinética por ainda ser uma direção preferencial de alta velocidade favorecida por η_k , e aumento por parte da difusão de calor.

Como consequência, é possível que, em uma condição de maiores coeficientes cinéticos, estas orientações em áreas de divergência das funções, como as apresentadas na Figura 43, tenham menor presença na morfologia dendrítica devido

à cinética do sistema, mesmo que sejam promovidas pela energia interfacial do sistema. Estes argumentos podem ser expandidos para os casos de menores anisotropias da energia interfacial, como na Figura 39. Nestes casos, as funções de anisotropia são contínuas e a verificação dos efeitos da diferença entre o comportamento das funções de anisotropias sejam menos evidentes, mas os efeitos sobre a variável $\frac{\Delta T_k^*}{\Delta T_k^* + \Delta T_t^*}$ na Figura 42a ainda são perceptíveis em regiões próximas à 45°. Este efeito foi verificado na literatura em casos de que as funções de anisotropia estão fora de fase, ou seja, $\theta_\gamma = \theta_k + 45^\circ$, que resultou em mudanças na orientação principal de crescimento em função do super-resfriamento, coeficiente cinético e intensidade de anisotropias cinética e interfacial (BRENER; MEL'NIKOV, 1991; IHLE, 2000; LIN, H.K. K.; CHEN; LAN, 2013).

A anisotropia da energia interfacial de um cristal pode gerar arestas no formato de equilíbrio quando $s_\gamma > s_\gamma^c$, mas ainda há orientações presentes na estrutura, ou seja, que possuem rigidez da energia interfacial maior que zero, que podem ser representadas pela função de $90^\circ - 2\theta_m$ vs s_γ . A variável θ_m indica o limite entre as orientações que possuem rigidez nula e maiores que 0, se $\theta \leq \theta_m$ a interface se desestabiliza e formam arestas limitadas por orientações com $\theta > \theta_m$ (discutido em detalhes no item 5.1.2). Através da anisotropia da energia interfacial é possível gerar um formato limitado por interfaces de baixas curvaturas, semelhantes à formação de cristais limitados pelas orientações $\langle 11 \rangle$, mas esta condição só poderá ser atingida em elevadíssimas anisotropias da energia interfacial.

O coeficiente cinético anisotrópico gera limitações adicionais nas orientações presentes no cristal em crescimento, suprimindo a presença de orientações mais rápidas (menores coeficientes cinéticos). A fração de orientações suprimidas por possuírem mais velocidade de crescimento, quando considerado o Wulff cinético, pode ser calculada como,

$$\eta_k^{-1}(\theta_m) + \frac{\partial^2 \eta_k^{-1}(\theta_m)}{\partial \theta^2} = 0 \quad (119)$$

que também está indicada na Figura 44 em função do termo s_k para duas intensidades de anisotropia cinética $a_k = 0,3$ e 2.

Na Figura 44 mostra a fração de orientações disponíveis em função da anisotropia. A fração de orientações disponíveis apresentada neste trabalho indica a razão entre o arco de orientações presentes nos formatos Wulff cinético ou de equilíbrio, nas regiões contínuas destes formatos, e o arco total considerado para estudo, que no caso da figura em questão é $\pi/2$ (90°).

Ao se comparar a fração de orientações disponíveis devido à anisotropia cinética à energia interfacial, pode-se observar que para que se tenha a mesma fração de orientações disponíveis de $a_k = 0,3$ ou 2 e $s_k = 64$ no Wulff cinético, deve-se definir $s_\gamma \approx 0,45$ no Wulff de equilíbrio. Esta combinação de anisotropias elevadas pode proporcionar orientações próximas às esperadas experimentalmente em dendritas, de 90° (NAGASHIO; KURIBAYASHI, 2005; TOKAIRIN *et al.*, 2010) e foram testadas em modelo de campo de fases com até $s_k = 64$ e $a_k = 10$ (LIN, H. K.; CHEN; LAN, 2014).

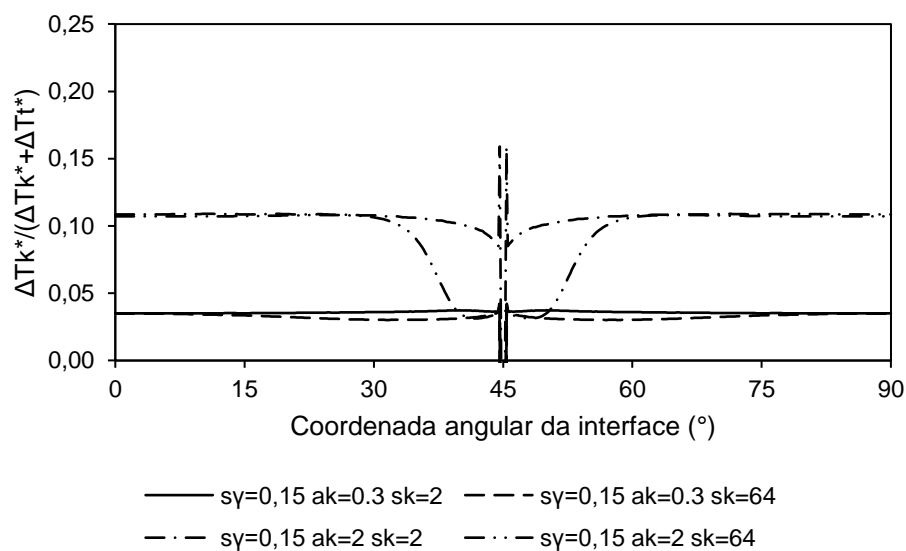
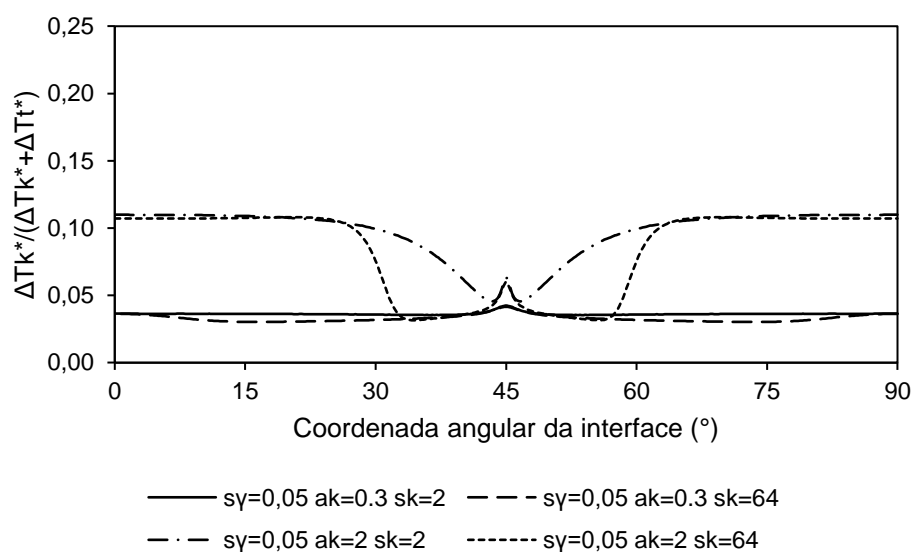


Figura 42 – Razão $\Delta T_k^*/(\Delta T_t^* + \Delta T_k^*)$ em função do ângulo da posição da interface em relação à origem para (a) $s_\gamma = 0.05$ e (b) $s_\gamma = 0.15$, com o super-resfriamento $\Delta = -0.05$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e $\beta_o^* = 30$ e um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$.

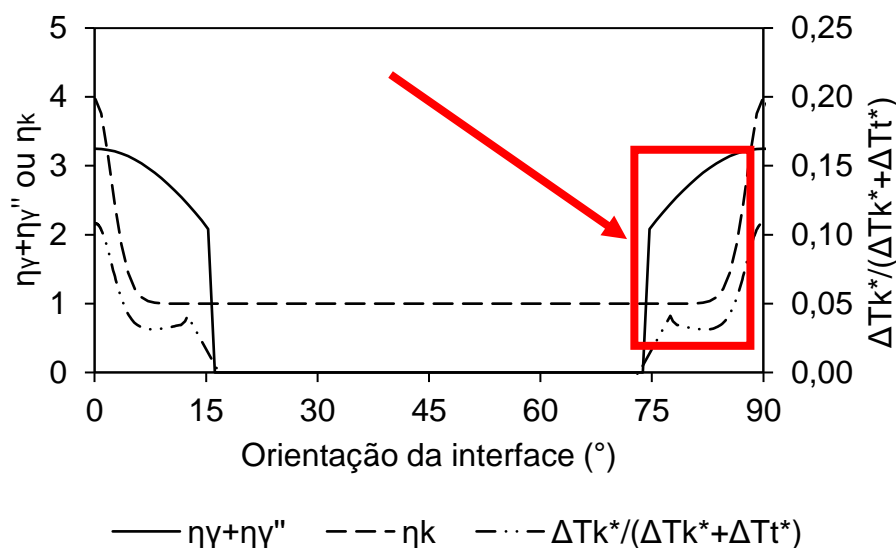


Figura 43 – Rigidez da energia interfacial com $s_\gamma = 0,15$ e função de anisotropia do coeficiente cinético η_k com $a_k = 2$ e $s_k = 64$. Está indicado em vermelho a região onde $\eta_k \sim 1$ e $\eta_\gamma + \eta_\gamma'' > 0$. Também está novamente representado a fração $\Delta T_k^*/(\Delta T_t^* + \Delta T_k^*)$ em eixo secundário para referência com o super-resfriamento $\Delta = -0,05$ e $\beta_o^* = 30$ e um domínio de 10000×10000 no instante $t^* = 4 \times 10^6$.

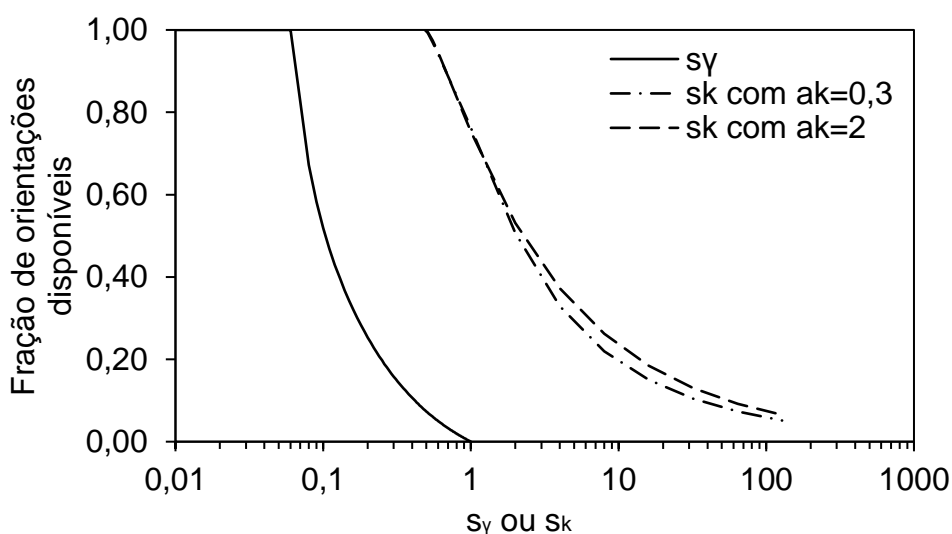


Figura 44 – Orientações disponíveis calculadas como $(\pi - 2\theta_m)/\pi$, em função dos termos de anisotropia s_γ e s_k .

Após a nucleação, espera-se que o crescimento de um cristal se inicie a partir do Wulff de equilíbrio, desenvolva-se ao Wulff cinético e, ao se desestabilizar, transforme-se a geometria dendrítica (SEKERKA, 2005). O Wulff de equilíbrio é a formação de menor energia interfacial disponível e, portanto, com maior facilidade e probabilidade de formação. Já o Wulff cinético, que o sucede durante o crescimento,

é a formação limitada pela velocidade da cinética de crescimento e pode possuir maiores dimensões de forma que as curvaturas sejam menores e a anisotropia cinética mais proeminente. Após a desestabilização morfológica, a formação de braços dendríticos é esperada.

Na Figura 45 foram aplicadas condições para o desenvolvimento deste tipo de crescimento. Nessa figura, as condições de crescimento são idênticas às da Figura 39b, mas o com super-resfriamento de $\Delta = -0.5$ e espessura de interface $\varepsilon_o^* = 1$ para garantir resultados mais próximos dos quantitativos ao crescer a partir do cristal em equilíbrio. Caso seja implementada a metodologia descrita no item 5.1.1.1 em um domínio bidimensional é possível obter formatos de equilíbrio na presença de anisotropia assim como mostrado na Figura 46 para um super-resfriamento escolhido. Nesta figura, estão apresentadas duas condições de formato de equilíbrio (EP), uma com $R_o^* = 1,001 \cdot R_{o,eq}^*$ e outra $R_o^* = 0,999 \cdot R_{o,eq}^*$, além dos perfis de tangente hiperbólica (tanh) e perfil abrupto (STEP). Estes dois últimos utilizam da solução discutida através da Eq. (112).

A metodologia indicada no item 5.1.2 induz a formação de um cristal com perfil de equilíbrio e velocidades $V^* < 10^{-10}$ na interface, ou seja, $\Delta T_k \sim 0$. Nestas condições, é possível se constatar que na fase inicial o formato é idêntico ao de Wulff de equilíbrio na Figura 47a. Após o crescimento, o formato de equilíbrio deixa de ser estável, dando lugar a uma possível formação de um formato de Wulff cinético (Figura 47b). Divergências ao formato Wulff cinético são esperadas pois nestas condições a condução de calor não é suficientemente rápida para que o controle seja inteiramente cinético, além da presença de super-resfriamentos de curvatura, semelhante ao observado no item 5.1.3. Como esperado, a morfologia do Wulff cinético se desestabiliza e inicia-se a formação de um braço dendrítico, observado até o tempo $t^* = 4,5e5$, última linha e perfis de temperatura da Figura 45.

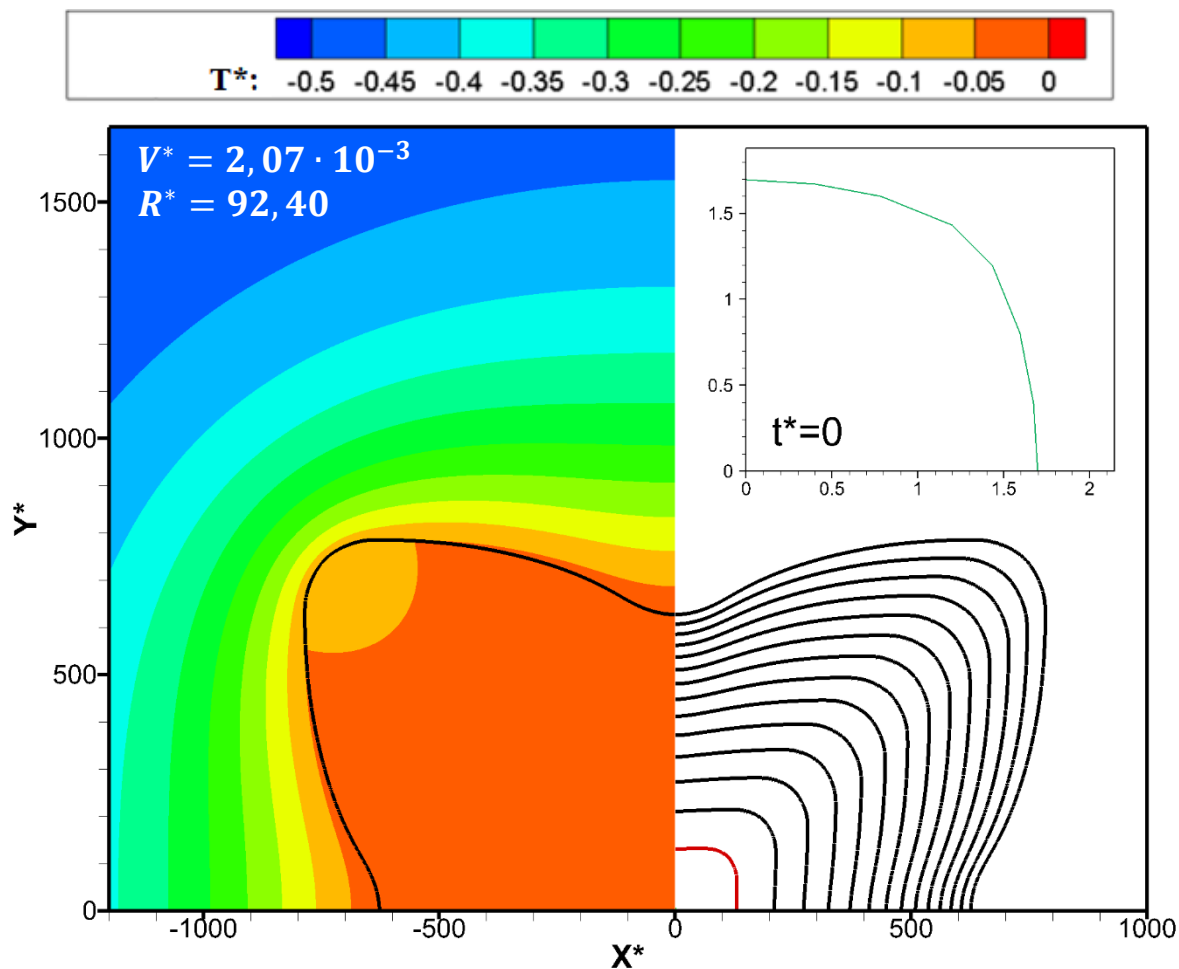


Figura 45 – Imagens do crescimento de um núcleo sólido em diferentes tempos de simulação com linhas indicando a posição da interface a cada $\Delta t^* = 2 \cdot 10^4$, os perfis de temperatura estão no tempo $t^* = 2,8 \cdot 10^4$ e está indicado na figura a velocidade e raio da ponta, com as seguintes condições: $\beta = 30$, $s_\gamma = 0.05$; $a_k = 0.3$; $s_k = 64$; $\Delta = -0.5$ e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$. As linhas da posição da interface em dado tempo estão destacadas em verde ($t^*=0$) e vermelho ($t^*=2.5e4$), para comparação de Wulffs de equilíbrio e cinético, respectivamente.

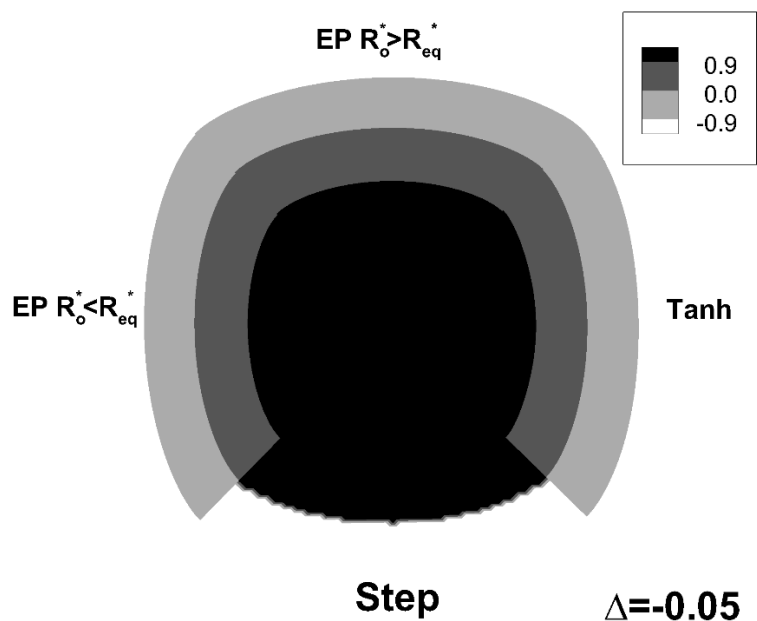


Figura 46 – Perfis de equilíbrio iniciais calculadas pela metodologia descrita no tópico 5.1.1.1 com raios um 0.1% acima e abaixo do de equilíbrio, e perfil de tangente hiperbólica e interface abruptas com o uso da função de formato Wulff apresentada na eq. (112). As seguintes condições foram utilizadas: $\Delta = -0,05$; $s_\gamma = 0,05$; $\beta_o^* = 0$, $\theta_\gamma = 0$.

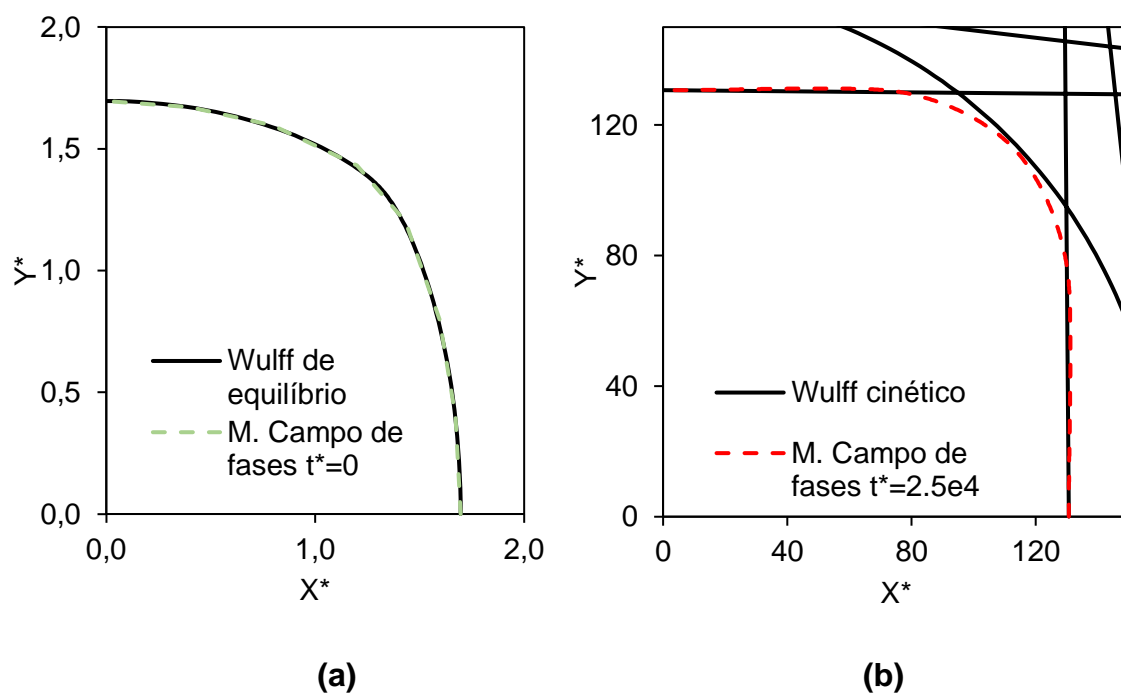


Figura 47 – Posição da interface indicadas em verde e em vermelho em comparação aos formatos esperados de Wulff de equilíbrio em $t^*=0$ (a) e Wulff cinético em $t^*=2,5e4$ (b), nas seguintes condições: $\beta = 30$, $s_\gamma = 0.05$; $a_k = 0.3$; $s_k = 64$; $\Delta = -0.5$.

5.2 Crescimento equiaxial dendrítico

O crescimento dendrítico de um cristal em um meio super-resfriado é influenciado pelas anisotropias das características interfaciais, tais como da energia interfacial e do coeficiente cinético. Na ausência de pelo menos uma destas anisotropias, mesmo que fracas, o formato das ramificações dendríticas não é estável e não se observa o crescimento de braços dendríticos em direções preferenciais e muito menos formatos estacionários (BRENER; MEL'NIKOV, 1991; KURZ, WILFRIED; FISHER; TRIVEDI, 2019). Como exemplo, na Figura 48a está apresentada a imagem calculada de um cristal sólido após crescimento a partir de um núcleo esférico e sem anisotropias interfaciais. Nas mesmas condições, mas em tempos menores, na Figura 48b é possível observar claramente uma estrutura de braços dendríticos alinhados em determinadas orientações apenas com a inclusão da anisotropia da energia interfacial.

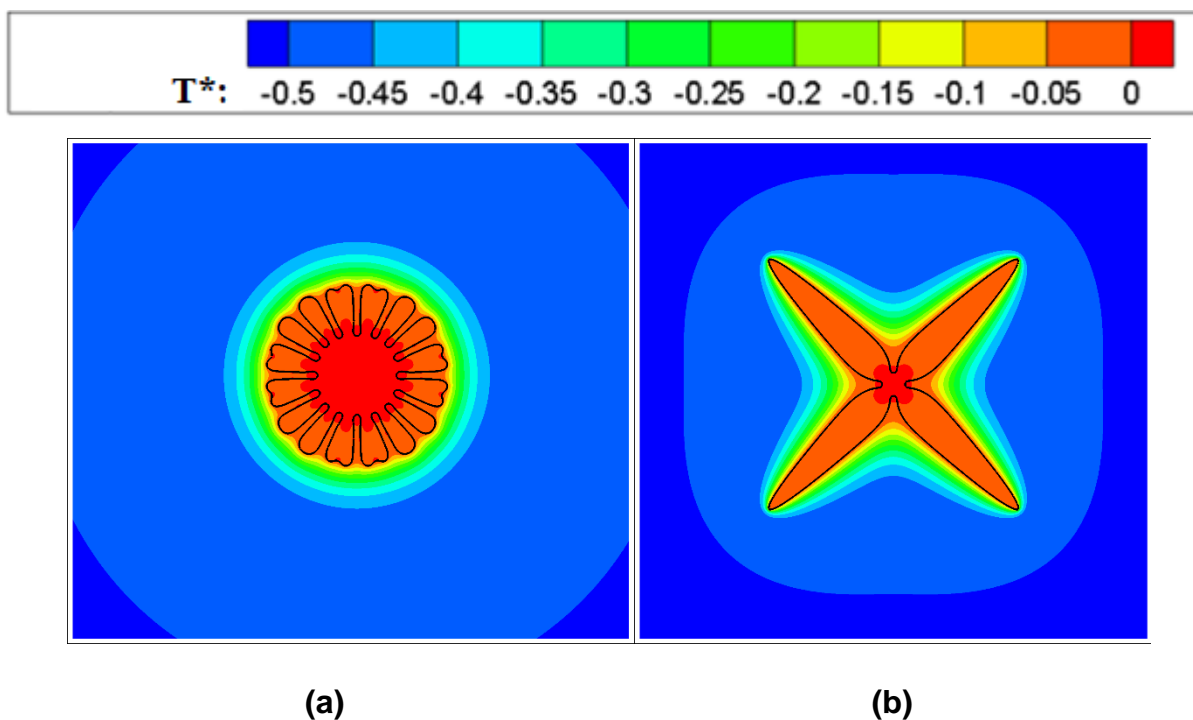


Figura 48 – Campos de temperaturas calculados para diferentes intensidades de anisotropia da energia interfacial: (a) $s_\gamma = 0.0$ (isotrópico) no tempo $t^ = 2 \cdot 10^6$; (b) $s_\gamma = 0.05$ no tempo $t^* = 10^6$, em ambos os casos a largura da imagem plotada em sua base é de 10000. As linhas são curvas de nível para $\phi=0$. Condições de simulação: $\Delta = -0.5$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 3$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 12000×12000 em (a) e 10000×10000 em (b).*

Nesta seção foram realizadas simulações da solidificação equiaxial em um líquido super-resfriado com o modelo do campo de fases considerando-se a

anisotropia da energia da interface sólido-líquido e do coeficiente cinético de forma isolada ou simultânea. As simulações foram divididas em três grupos de crescimento em estado estacionário de pontas dendríticas, um para o crescimento com anisotropia apenas da energia interfacial ($\eta_\gamma = \eta_\gamma(\theta)$ e $\eta_k = 1$), outro para a anisotropia apenas no coeficiente cinético ($\eta_\gamma = 1$ e $\eta_k = \eta_k(\theta)$) e finalmente a combinação destas duas anisotropias ($\eta_\gamma = \eta_\gamma(\theta)$ e $\eta_k = \eta_k(\theta)$). Além disso, considerou-se uma intensidade de anisotropia fraca quando $s_\gamma < s_\gamma^c = 0.0\bar{6}$ ou $a_k < 1$ e elevada quando $s_\gamma > s_\gamma^c = 0.0\bar{6}$ ou $a_k \geq 1$. As anisotropias denominadas fracas não suficientes para resultar em dendritas facetadas ao passo que as anisotropias elevadas podem causar o aparecimento de facetas.

5.2.1 Crescimento com anisotropia da energia interfacial

5.2.1.1 Efeitos da espessura da interface

Inicialmente foi examinado o efeito da espessura da interface difusa principalmente na cinética de crescimento do braço dendrítico, indicando as espessuras adequadas para um modelo de campo de fases quantitativo. As simulações foram conduzidas em um domínio bidimensional considerando a anisotropia da energia interfacial com simetria cúbica ($j = 4$), intensidade de anisotropia $s_\gamma = 0,05$ e coeficiente cinético $\beta_0^* = 0$ (equilíbrio local). Devido à simetria, apenas $\frac{1}{4}$ do domínio físico foi simulado utilizando-se um domínio de cálculo quadrado. No início da simulação, posicionou-se um quarto de círculo sólido em um dos vértices do domínio, que está inicialmente no estado líquido. O domínio quadrado possui lados, L_x e L_y , de comprimento adimensional 1500 contendo um líquido de super-resfriamento $T^* = \Delta = -0.55$.

As simulações foram conduzidas até que um regime de estado-estacionário de crescimento da ponta dendrítica fosse atingido. O estado-estacionário foi definido quando o formato e a velocidade da ponta dendrítica permaneceram inalterados. Na Figura 49 estão apresentados os campos de temperatura calculados (replicados em três quadrantes para melhor visualização) no instante $t^* = 5 \times 10^4$, momento em que o

estado-estacionário já havia sido atingido. No quadrante superior direito de cada imagem, também foram incluídas as curvas de nível para $\phi = 0$ em diferentes instantes de tempo, ilustrando a evolução morfológica. Observa-se claramente o crescimento típico de uma dendrita equiaxial, onde braços dendríticos crescem na direção de menor rigidez da energia interfacial a partir de um núcleo sólido inicialmente esférico.

As simulações foram conduzidas com espessuras de interface difusa (ε_0^*) decrescentes de 10 até 2 (Figura 49a a Figura 49e) para se investigar o seu efeito. As curvas de nível para $\phi = 0$ mostram que o formato dendrítico sofreu alterações à medida que a espessura da interface (ε_0^*) foi reduzida, porém permaneceu inalterado para $\varepsilon_0^* \leq 5$, ou seja, para espessuras menores que aproximadamente 5 vezes o comprimento de capilaridade.

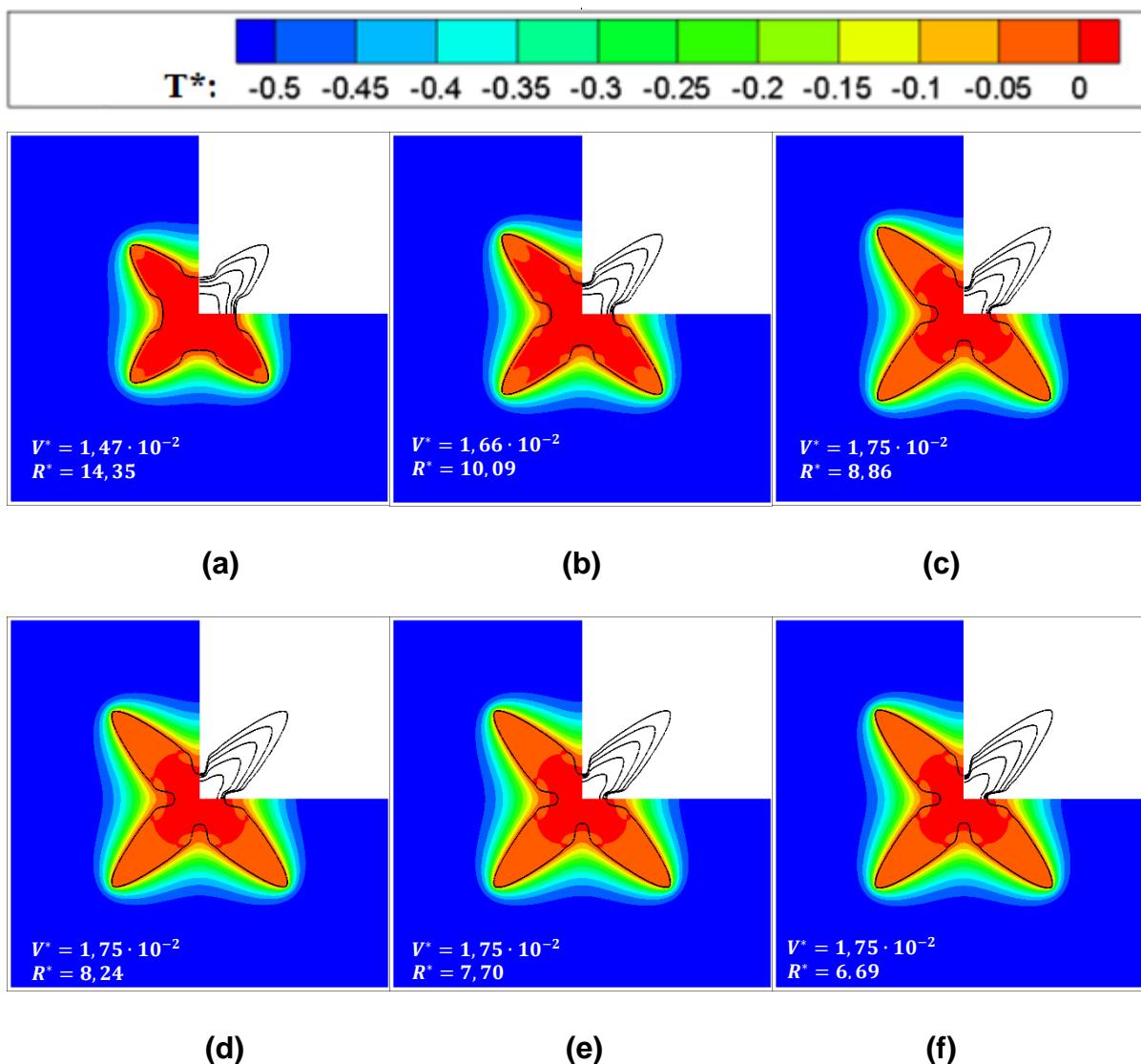


Figura 49 – Campo de temperaturas calculado no instante $t^* = 5 \times 10^4$ considerando um domínio de 1500×1500 para diferentes espessuras de interface difusa: (a) $\varepsilon_0^* = 10$; (b) $\varepsilon_0^* = 8$; (c) $\varepsilon_0^* = 6$; (d) $\varepsilon_0^* = 5$; (e) $\varepsilon_0^* = 4$; (f) $\varepsilon_0^* = 2$. As linhas no quadrante superior direito são curvas de nível para $\phi = 0$ nos instantes $t^* = 1 \times 10^4, 2 \times 10^4, 3 \times 10^4, 4 \times 10^4$ e 5×10^4 . ($\beta^* = 0, \Delta = -0.55, s_\gamma = 0.05, \eta_k = 1, \theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$).

Os resultados foram comparados com a solução do modelo clássico obtida pelo método de Green, disponível na literatura (KARMA; RAPPEL, 1998; TOROPOVA *et al.*, 2022). Na Figura 50, o formato da ponta dendrítica após se atingir o estado-estacionário para $\varepsilon_0^* = 6$ foi comparado com o formato dado pelo modelo clássico, mostrando excelente aderência. O resultado indica que a solução do modelo clássico foi obtida com o modelo do campo de fases para estas espessuras, o que está de acordo com as análises assintóticas das equações do modelo do campo de fases.

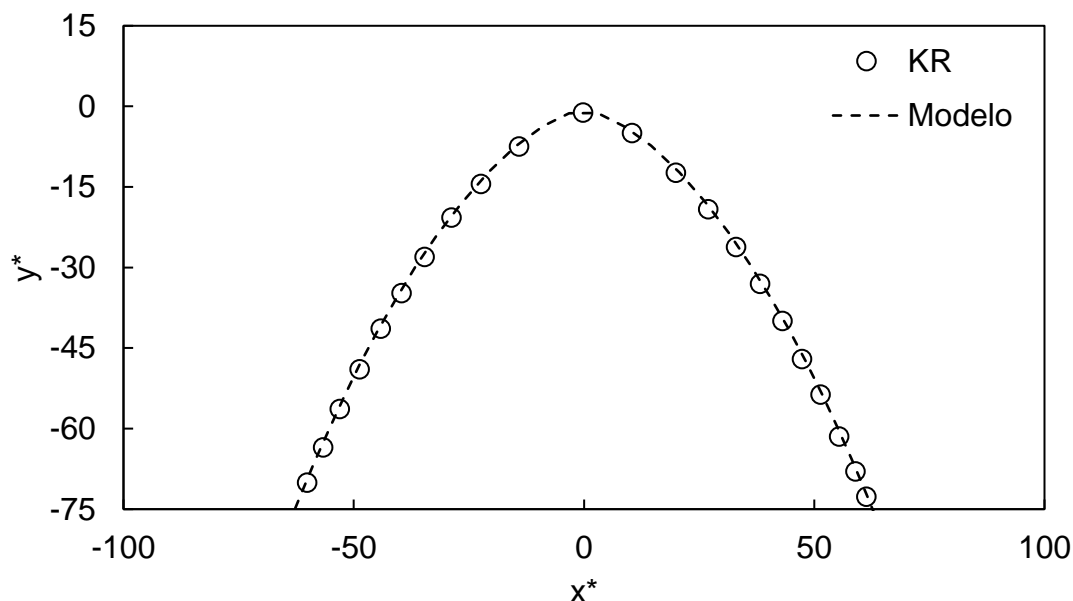


Figura 50 – Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho ($\varepsilon_0^* = 6$) e calculado pelo modelo clássico, solucionado pelo método de Green e apresentado por Karma e Rappel (KR) (KARMA; RAPPEL, 1998) para $\beta^* = 0$, $\Delta = -0.55$, $s_\gamma = 0.05$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 0^\circ$.

A análise assintótica do modelo de campo de fases proposto por Wheeler *et al.* (1992), denominado de modelo WBM, mostrou que o modelo clássico é recuperado apenas quando a espessura da interface é muito menor que o comprimento de capilaridade ($\varepsilon_0^* \ll 1$), conhecido como limite de interface aguda (“sharp interface limit”). Portanto, maiores valores de espessuras adimensionais, como os apresentados nesse item, não convergiriam à solução do modelo clássico (MACIEL, RODRIGO RAMALHO; MARTORANO, 2017). Porém, a análise assintótica do modelo de interface fina utilizado no presente trabalho, proposto por Karma e Rappel (1998) (KR), mostra que a convergência deve ocorrer para espessuras maiores, denominadas de limite de interface fina, como observado nos resultados da Figura 49.

A Figura 51 mostra ainda as velocidades de estado-estacionário da ponta da dendrita para diferentes espessuras de interface difusa (ε_0^*). Também estão apresentadas a velocidade de estado-estacionário calculada pelo modelo clássico, solucionado pelo método da função de Green e pelo método do campo de fases apresentados Karma e Rappel (1998). As velocidades de estado-estacionário calculadas pelo presente modelo convergem para a velocidade do modelo clássico quando $\varepsilon_0^* \leq 6$, observando-se um comportamento análogo para os resultados de Karma e Rappel (1998).

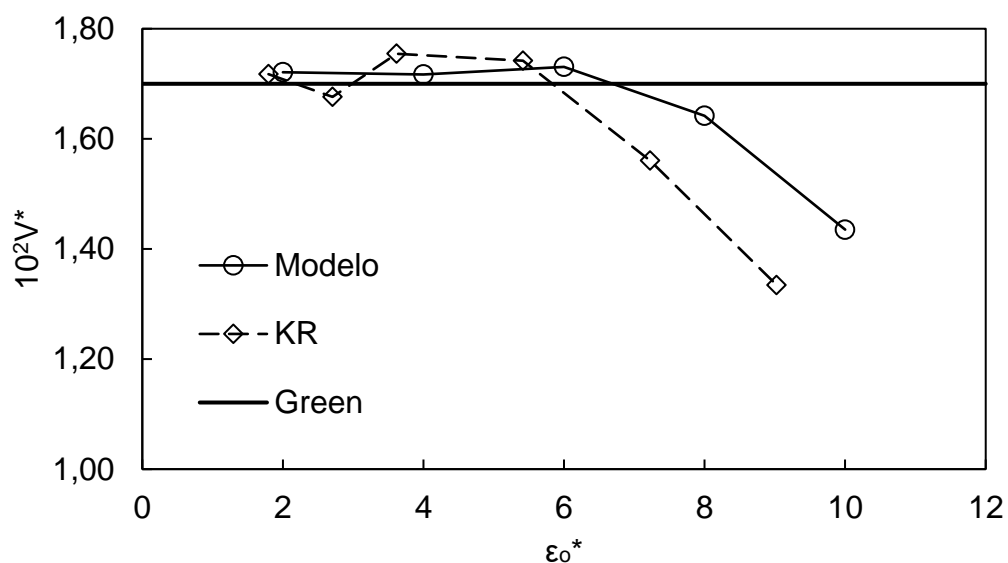


Figura 51 - Velocidade da ponta dendrítica em estado-estacionário e na direção x^* calculada pelo presente modelo, pelo modelo clássico (Green) e por Karma e Rappel (KR) (KARMA; RAPPEL, 1998) em função da espessura da interface difusa (ϵ_0^*) para $\beta^* = 0$, $\Delta = -0.55$, $s_\gamma = 0.05$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$.

Debierre *et al.* (2003) verificou em sua implementação de função anisotrópica para interfaces facetadas no modelo de campo de fases proposto por Karma e Rappel (1998), que com uma interface de $\epsilon_0^* = 5,42$ já se obteve convergência dos resultados de velocidade em estado estacionário, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho. Kim e Kim (2005) verificam em crescimentos de equilíbrio local, e obtiveram convergência em suas implementações em espessuras na ordem de $\epsilon_0^* = 3,6$ até anisotropias tão altas como $s_\gamma = 0,25$, portanto, é possível que aumentos na anisotropia resultem na necessidade de diminuição da espessura da interface.

5.2.1.2 Efeitos da intensidade de anisotropia na morfologia da ponta dendrítica

Neste tópico será abordada a influência da anisotropia da energia interfacial sobre a morfologia e velocidade da ponta dendrítica após se atingir estado-estacionário. Nas Figura 52 e 53 estão mostradas a morfologia dendrítica e a orientação da interface para valores crescentes de s_γ no tempo adimensional $t^* = 2.5 \times 10^5$, sendo que o formato para $t^* = 10^6$ também está indicado pela linha tracejada na Figura 52a. Nestas simulações foram adotados um baixo valor de coeficiente

cinético isotrópico, $\beta_o^* = 3$, de forma a auxiliar a manutenção da ponta dendrítica em elevadas anisotropias, que em caso de equilíbrio local, desestabilizou e gerou “doublons”.

É possível observar que, para os casos de baixas anisotropias da energia interfacial (Figura 52a-c), a interface lateral do braço dendrítico principal (primário) é estável, ou seja, não houve formação de braços secundários até o tempo considerado. Como uma maior intensidade de anisotropia reduz o raio de curvatura da ponta dendrítica, tem-se uma maior extração de calor e, portanto, uma maior velocidade.

Nas Figura 52d a e é possível observar morfologias sob elevadas anisotropias, onde existe o início de formação de braços secundários. Com elevadas anisotropias, as orientações de menor rigidez da energia interfacial (preferencial da energia interfacial), a energia interfacial deixa de contribuir com a estabilização da interface e promove a desestabilização da interface. Este comportamento é previsível ao se verificar a eq. (21), onde a contribuição para estabilidade da interface é em função da rigidez da energia interfacial que decresce na ponta em função de s_γ (DEMANGE; PATTE; ZAPOLSKY, 2022; NORRIS *et al.*, 2008). Comprimentos do braço principal nesta faixa de anisotropias também são muito próximos, sugerindo que a geometria de elevadas anisotropias não contribui mais com a dissipação do calor latente e não altera significativamente a velocidade de crescimento, que será discutido em seguida.

Com o aumento exacerbado da anisotropia da interface, há a separação da ponta dendrítica (Figura 52f). Soluções deste tipo já foram observados no modelo de campo de fases (BRAGARD *et al.*, 2002; DEBIERRE *et al.*, 2003; LAXMIPATHY *et al.*, 2022; TOKUNAGA; SAKAGUCHI, 2004). Usualmente esta separação está associada à combinação da fraca anisotropia com elevados super-resfriamentos (BRAGARD *et al.*, 2002; DEBIERRE *et al.*, 2003; TOKUNAGA; SAKAGUCHI, 2004). Esta separação foi observada para condições em que $s_\gamma \geq 0.4$, condições de extrema intensidade de anisotropia (s_γ), mas baixa amplitude de anisotropia (Figura 29), $\Delta\eta_\gamma$. É possível atribuir esta separação também à isotropia da rigidez da energia interfacial induzida pela regularização de η_γ nas orientações regularizadas, onde $\eta_\gamma + \eta_\gamma'' = constante = 0$, que estão presentes em raios de ponta muito abaixo da resolução do modelo apresentado. A presença de um vértice pode ser evidenciada na curva apresentada na Figura 53, onde aparece como uma descontinuidade na orientação da interface na

coordenada angular da ponta. Esta descontinuidade já foi indicada em itens anteriores, no formato não-dendrítico de Wulff em elevadas anisotropias (Figura 34 do item 5.1.2). Além disso, é visível a diminuição de orientações próximas às pontas em função dos aumentos da intensidade de anisotropia da energia interfacial.

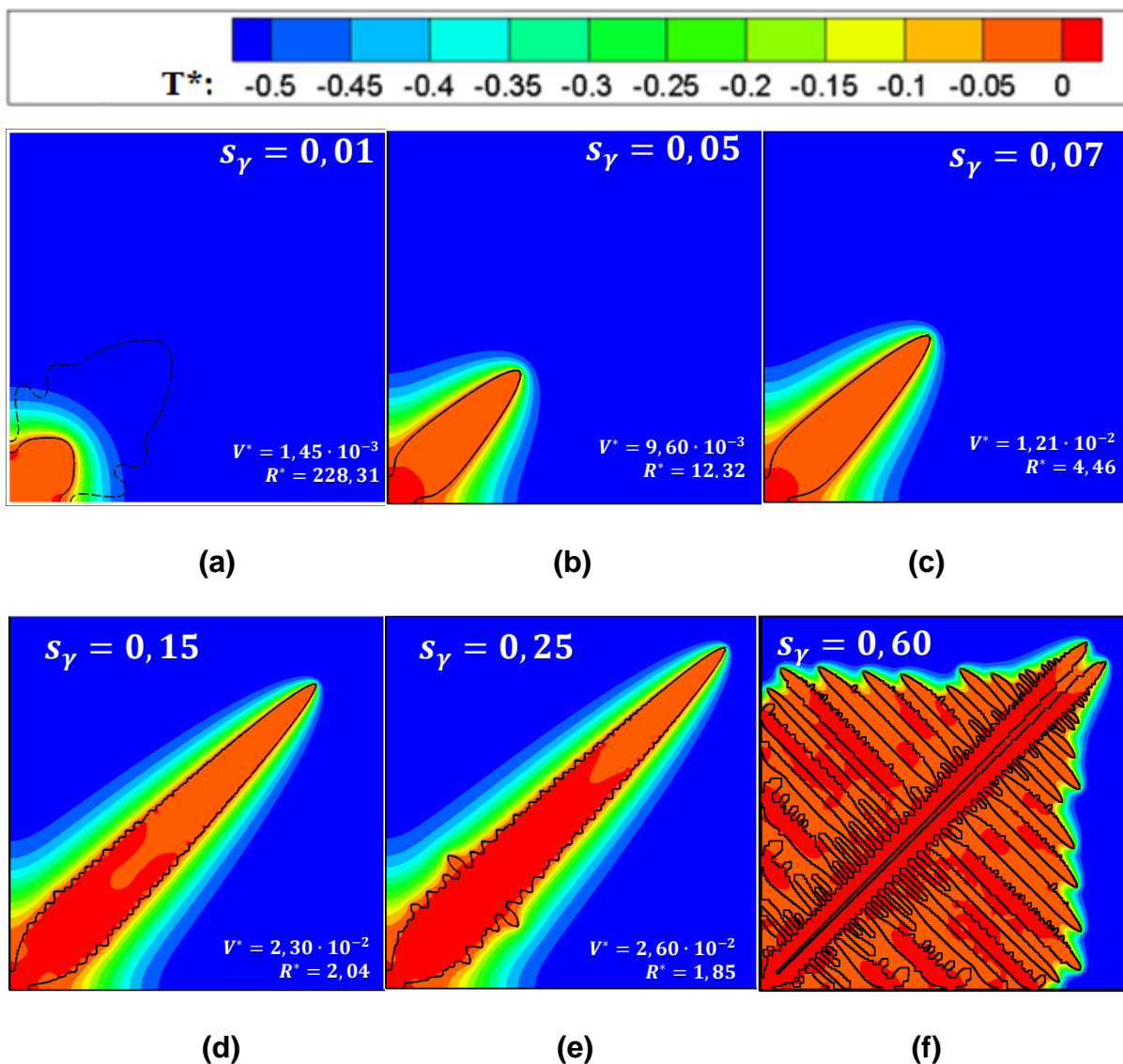


Figura 52 – Campos de temperaturas calculados no instante 2.5×10^5 para diferentes intensidade de anisotropia da energia interfacial: (a) $s_\gamma = 0.01$; (b) $s_\gamma = 0.05$ (c) $s_\gamma = 0.07$ (d) $s_\gamma = 0.15$ (e) $s_\gamma = 0.25$ (f) $s_\gamma = 0.6$. As linhas são curvas de nível para $\phi=0$, em (a) está indicada a posição da interface no tempo $t^* = 10^6$ com uma linha tracejada. Condições de simulação: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 3$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 5000×5000 .

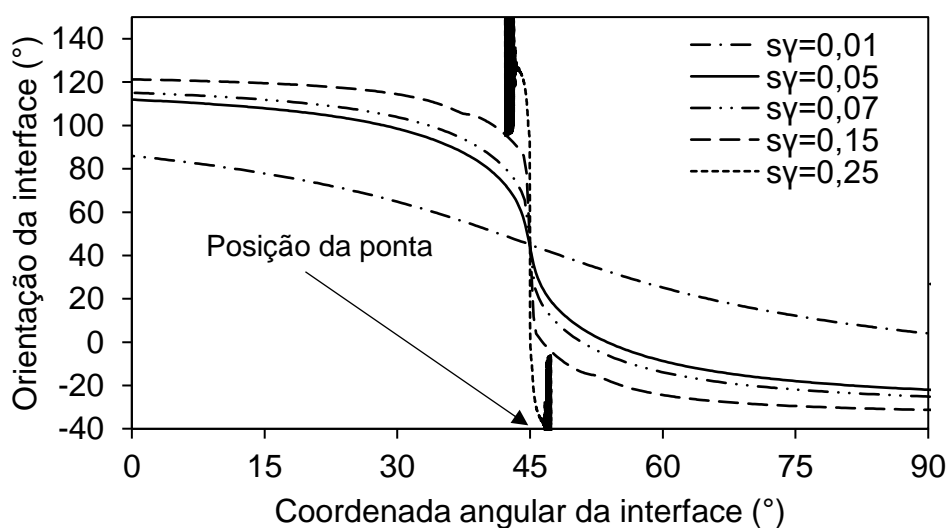


Figura 53 Inclinação local da interface em função da coordenada angular no instante 2.5×10^5 , considerando um domínio de 5000×5000 para diferentes intensidades de anisotropia da energia interfacial: $s_\gamma = 0.01$; $s_\gamma = 0.05$; $s_\gamma = 0.07$; $s_\gamma = 0.15$ e $s_\gamma = 0.25$. As linhas são curvas de nível para $\phi=0$. Condições de simulação: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 3$, $\eta_k = 1$ e $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$.

A condição de equilíbrio local ($\beta_0^* = 0$) com baixas intensidades de anisotropias na energia interfacial representa uma condição útil para se realizar uma validação (“benchmark”) do modelo de campo de fases devido à disponibilidade de soluções na literatura (JOKISAARI *et al.*, 2017; KARMA; RAPPEL, 1998). Nestas condições, há diversas soluções disponíveis na literatura que poderiam ser comparadas com as morfologias da Figura 52. O modelo de crescimento dendrítico proposto por Ivantsov (BRENER; MEL’NIKOV, 1991; STEFANESCU, 2009) desconsidera a energia interfacial e a cinética de anexação de átomos na interface, resultando em uma interface isotérmica com formato de parábola no caso de um domínio bidimensional, como adotado no presente trabalho. Esse formato pode ser considerado como uma referência para ser comparado com as morfologias obtidas no presente trabalho (DEBIERRE *et al.*, 2003; IHLE, 2000; MELENDEZ; BECKERMANN, 2012; MULLIS, 2003; TOROPOVA *et al.*, 2020, 2022). O formato é descrito pela equação $y^* = -\frac{x^{*2}}{2R^*}$ onde R^* é o raio de ponta e pode ser calculado a partir do número do Peclet térmico, $P_t = \frac{V^*R^*}{2}$. O número de Peclet térmico é calculado através da equação (BRENER; MEL’NIKOV, 1991)

$$\Delta - 2\sqrt{P_t} e^{P_t} \int_{\sqrt{P_t}}^{\infty} e^{-u^2} du = 0 \quad (120)$$

Após o cálculo de P_t para o super-resfriamento $\Delta = -0.55$, permitindo então construir a parábola que representa a ponta dendrítica, a Figura 54 foi construída mostrando o perfil parabólico de Ivantsov. Utilizando a velocidade calculada pelo modelo de campo de fases, obteve-se o raio através da relação $R^* = \frac{2P_t}{v^*}$, como sugerido na literatura (DEBIERRE *et al.*, 2003). É possível observar semelhanças entre as morfologias dendríticas simuladas e através do modelo de Ivantsov nas regiões mais distantes à ponta da dendrita, pois estas regiões possuem elevados raios de curvatura e aproximam a uma interface plana (DEBIERRE *et al.*, 2003). As diferenças encontradas entre os dois modelos indicam a posição que a anisotropia de energia interfacial causa modificações no formato de ponta em comparação ao crescimento com interface isotérmica. Recentemente, Alexandrov e Galenko (2020) mostraram que a parábola de Ivantsov é adequada para uma ampla gama de soluções quando valores mais elevados de x^* (mais distante da ponta) fosse considerado.

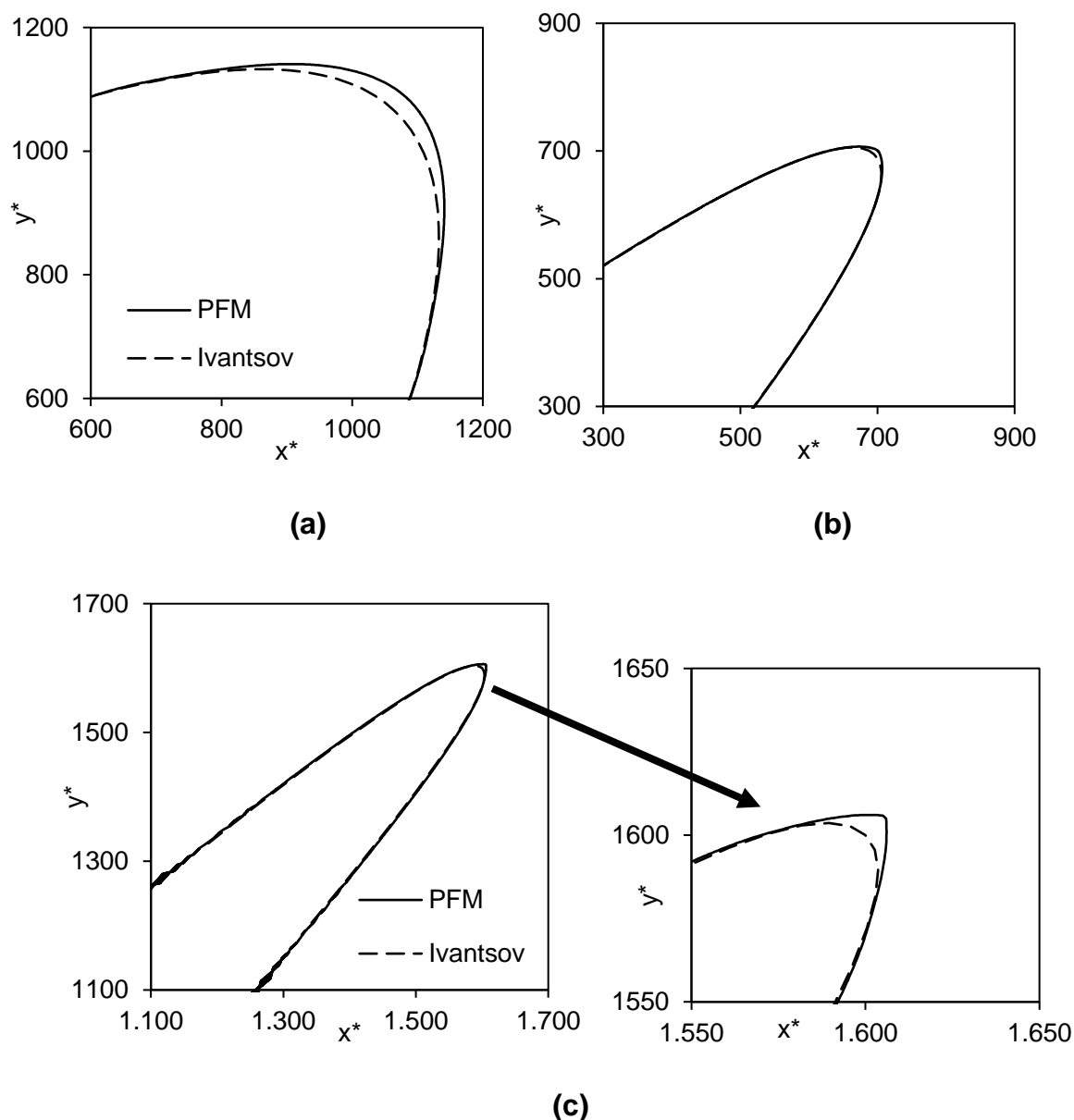


Figura 54 - Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho ($\varepsilon_0^* = 5$) e calculado pelo modelo de Ivantsov com (a) $s_\gamma = 0.01$; $t^* = 4 \cdot 10^5$; (b) $s_\gamma = 0.05$; $t^* = 5 \cdot 10^4$; (c) $s_\gamma = 0.15$; $t^* = 5 \cdot 10^4$. Em c, é apresentado um zoom da região próxima à ponta. Condições $\beta^* = 0$, $\Delta = -0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$.

5.2.1.3 Efeitos da intensidade de anisotropia na cinética de crescimento da ponta dendrítica

Brener (1991) mostrou que a ponta dendrítica de formato parabólico da solução de Ivantsov não é estável, sendo estabilizada apenas com a presença de anisotropias da energia interfacial e/ou do coeficiente cinético. Foi proposta uma correção à

solução parabólica de Ivantsov na forma $y^* = t^* - \frac{x^{*2}}{2} + \xi(x^*)$. A partir dessa correção, foi possível obter uma solução para o limite de $P_t \sqrt{s_\gamma} \ll 1$ e $\beta^* = 0$. Nesse caso, a velocidade da interface foi obtida como

$$V^* = \frac{2P_t^2 s_\gamma^{\frac{7}{4}}}{0,42} \quad (121)$$

A aplicação da equação acima é uma aproximação para pequenos valores de P_t (BRENER; MEL'NIKOV, 1990; PROKHOROVA, 1991). Para valores arbitrários de P_t , Brener propôs uma mudança de variáveis e obteve a seguinte equação

$$V^* = s_\gamma^{0,75} f(\sqrt{s_\gamma} P_t) \quad (122)$$

onde f foi calculado numericamente pelos autores (BRENER; MEL'NIKOV, 1990). Alexandrov e Galenko (2015; 2013) também foram capazes de estimar a velocidade da ponta dendrítica utilizando a análise de estabilidade linear, obtendo

$$V^* = \frac{2\sigma_o P_t^2 s_\gamma^{\frac{7}{4}}}{[1 + 0,3567 \sqrt{\sigma_o s_\gamma} P_t (1 + 32,36856 \cdot \beta_o^*)]^2} \quad (123)$$

onde σ_o é uma função de seleção a ser determinada através de comparações com experimentos ou outros modelos (ALEXANDROV, D. V.; GALENKO, 2017). Em casos de coeficiente cinético nulo ($\beta_o^* = 0$) para números arbitrários de P_t , os autores indicaram que a equação acima se reduz à solução apresentada anteriormente por Brener (1991) (ALEXANDROV, DMITRI V.; GALENKO, 2013). Além da equação descrita acima, Alexandrov e Galenko (2015) indicaram a constante de proporcionalidade como $\sigma^* = \frac{V^*}{4P_t^2}$, que ao aplicar a eq. (123) resulta,

$$\sigma^* = \frac{\sigma_o s_\gamma^{\frac{7}{4}}}{[1 + 0,3567 \sqrt{\sigma_o s_\gamma} P_t (1 + 32,36856 \cdot \beta_o^*)]^2} \quad (124)$$

No entanto, a aproximação estimada a partir da equação (123) não é idêntica à função f estimada por Brener. Esta diferença pode ser verificada na Figura 55, onde três valores de σ_o foram usados e comparados aos extraídos da aproximação obtida por Brener, na forma,

$$f(\sqrt{s_\gamma}P_t) = \frac{2\sigma_o P_t^2 s_\gamma}{[1 + 0,3567\sqrt{\sigma_o s_\gamma}P_t(1 + 32,36856 \cdot \beta_o^*)]^2} \quad (125)$$

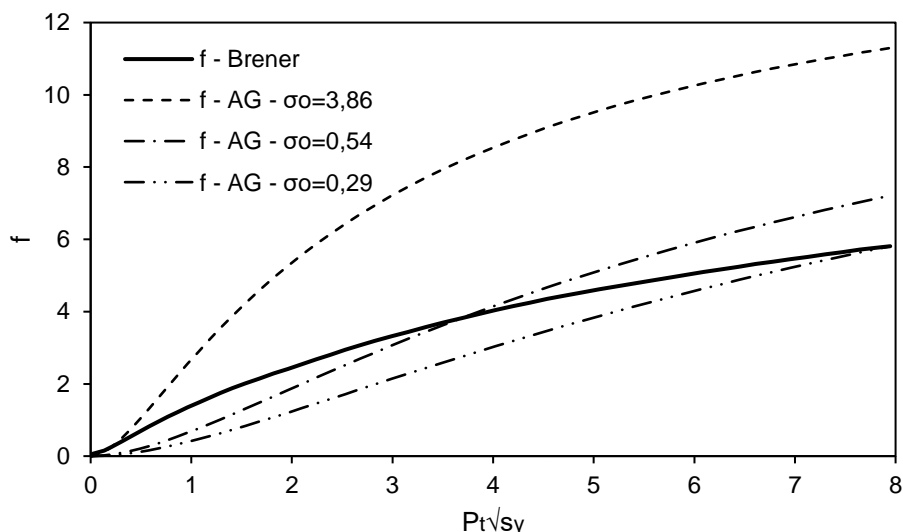


Figura 55 – Solução da função f extraídas de Brener (1991) e através da eq. (123) indicado pelas letras AG.

Nas condições de $\Delta = -0,55$, $\beta_o^* = 0$ e $s_\gamma = 0,01, 0,03, 0,05$ e $0,15$ as velocidades encontradas no modelo de campo de fases, a partir da aproximação proposta por Brener (eq. (121)) e a solução proposta por Alexandrov e Galenko (eq. (123)) estão apresentadas na Tabela 10 e Figura 56. Para se determinar a constante σ_o foi utilizada a solução disponível de velocidade pelos autores Karma e Rappel pelo método de Green, $V^* = 0,017$, nas condições $\Delta = -0,55$, $\beta^* = 0$ e $s_\gamma = 0,05$ que resultou em $\sigma_o = 30,14$, condição muito maior às apresentadas acima, mas que corrobora com resultados analíticos disponíveis na literatura.

As condições para que a função da eq. (121), de baixos números de Peclet e anisotropia, possivelmente não estão sendo atendidas, resultando nas diferenças observadas, especialmente em elevadas anisotropias de interface, que não estão inclusas na análise feita por Brener. Já considerando a eq. (123), ainda não se verificou convergência entre com o modelo de campo de fases, mas chega-se a valores mais próximos em para baixas anisotropias, indicando que valores como $P_t = 0,2569$ ainda são relevantes e fogem da possível consideração $P_t \ll 1$. Além disso, é possível observar o distanciamento dos resultados obtidos pelo modelo de campo de

fases ao se atingir elevadas anisotropias, fugindo das aproximações indicadas pelos dois modelos comparados.

Tabela 10 – Velocidades da ponta dendrítica em estado estacionário calculadas pelo modelo de campo de fases e pelo modelo proposto por Brener com a consideração de super-resfriamento indicada na Eq. (120), que resultou em $P_t = 0,2569$. Condições: $\beta_o^* = 0$; $\eta_k = 1$; $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$; $\Delta = -0,55$; domínio de 12000×12000 para $s_\gamma = 0,01$ e $0,05$ e 2500×2500 para $s_\gamma = 0,15$.

Anisotropia da energia interfacial (s_γ)	Velocidade - V^*			$P_t \sqrt{s_\gamma}$	
	PF	Eq. (121)	Eq. (123)	PF	Modelos
0,01	3,46E-03	9,94E-05	1,14E-03	2,15E-02	2,57E-02
0,03	1,04E-02	6,80E-04	7,28E-03	2,28E-02	4,45E-02
0,05	1,71E-02	1,66E-03	1,70E-02	1,28E-02	5,75E-02
0,15	4,98E-02	1,14E-02	1,01E-01	1,39E-02	9,95E-02

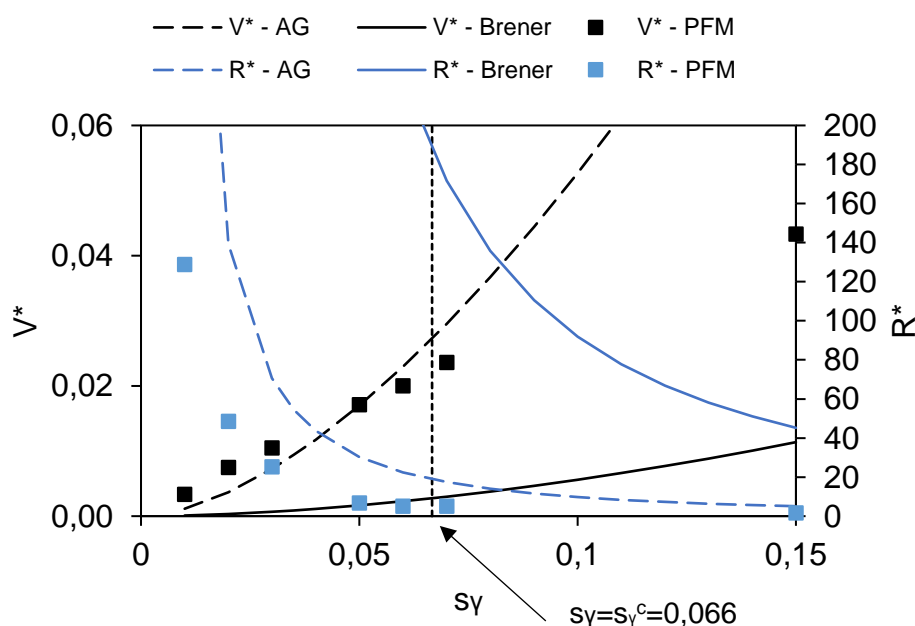


Figura 56 – Comparação dos resultados obtidos através dos modelos de Brener (eq. (122)), Alexandrov e Galenko (eq. (123)) com $\sigma_o = 30,14$ e pelo modelo de campo de fases para diferentes anisotropias. Sendo considerado o super-resfriamento indicado na Eq. (120), que resultou em $P_t = 0,2569$. Condições: $\beta_o^* = 0$; $\eta_k = 1$; $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$; $\Delta = -0,55$; domínio de 12000×12000 para $s_\gamma = 0,01$ e $0,05$ e 2500×2500 para $s_\gamma = 0,15$.

Nas elevadas anisotropias, espera-se que os valores de R^* e V^* difiram significativamente daqueles previstos pelas teorias de Ivantsov, Brener e Alexandrov & Galenko (ALEXANDROV, D. V.; GALENKO, 2017; BRENER; MEL'NIKOV, 1991; TRIVEDI; KURZ, 1994), assim como observado na Figura 54. No item 5.2.1.1 foi

apresentada a convergência dos resultados com a diminuição da espessura da interface, no entanto, com a presença da anisotropia, não se pode esperar que o modelo de campo de fases possua resolução para descrição de arestas presentes na interface. Os resultados de V^* e R^* para duas diferentes espessuras de interface, $\varepsilon_o^* = 2$ e 5, estão representados na Figura 57. Nessa figura, nota-se que a variação da espessura da interface não resultou em variações na velocidade de ponta. É possível observar diferenças no cálculo do raio de ponta entre as diferentes espessuras assim que o raio calculado atinge a ordem de grandeza da espessura da interface difusa, pois com menores interfaces há uma maior resolução para maiores curvaturas. Esta separação entre as curvas para diferentes espessuras com campo de fases não resulta em modificações significativas na velocidade da ponta. Ao se comparar a velocidade de ponta em diferentes super-resfriamentos com elevadas anisotropias ($s_\gamma = 0,15$) com os resultados obtidos por Kim e Kim (2005), é possível observar boa convergência (Figura 59).

Nos resultados, foi observado que a velocidade da ponta dendrítica depende exponencialmente de s_γ (Figura 57). Esta relação exponencial é prevista na teoria para baixas anisotropias, presença de coeficiente cinético isotrópico, baixos números de Peclet e coeficiente cinético, como sendo (BRENER; MEL'NIKOV, 1991)

$$V^* \sim \left(2\beta^* \frac{11}{5} \right)^{-\frac{5}{6}} P_t^{\frac{1}{6}} s_\gamma^{0,7142} \quad (126)$$

Foi verificado que o expoente associado à anisotropia provido da literatura é muito próximo ao calculado como 0,7378 na Figura 57, corroborando com os resultados encontrados. Wang e Sekerka (1996) obtiveram uma relação com a velocidade em sua implementação do modelo de campo de fases com potência igual a 0,78, estando muito próximos da teoria e dos resultados encontrados neste trabalho.

Portanto, foi levantada a hipótese de que o modelo de campo de fases não possui resolução suficiente para calcular o raio de ponta nesta região de elevadas anisotropias em que um vértice está presente, mas a velocidade possui comportamentos previsíveis mesmo nestas condições. Este argumento é também suportado pelas mesmas observações feitas para a Figura 35 no item 5.1.2, pois a solução analítica indica a presença de pontas no formato Wulff, enquanto no modelo de campo de fases, raios na ordem de grandeza da espessura são observados.

A analogia de resistências elétricas apresentada na Eq. (109) e Figura 19 possibilitou o entendimento das diferentes variáveis sobre a cinética global de crescimento durante o crescimento esférico e cilíndrico. Essa analogia envolve a força motriz, afetada pelo super-resfriamento imposto e pelo raio de curvatura do sólido, o coeficiente cinético e a espessura de difusão térmica (calculado por $\delta = \frac{T_i^* - \Delta}{V^*}$). Um aumento na força motriz e/ou uma diminuição do coeficiente cinético e/ou uma diminuição da espessura de difusão térmica causam um aumento na velocidade de crescimento.

Durante o crescimento esférico/cilíndrico, a força motriz aumenta com o tempo devido ao aumento do raio de curvatura da interface (diminuindo o efeito de capilaridade), contribuindo para aumentar a velocidade de crescimento. Porém, a espessura de difusão térmica, que mede a facilidade em transferir calor da interface para o interior do líquido, aumenta, indicando uma maior dificuldade na transferência de calor e, portanto, contribuindo para diminuir a velocidade. O comportamento final da velocidade de crescimento dependerá da importância relativa desses efeitos. No início do crescimento esférico/cilíndrico o aumento da força motriz é preponderante, aumentando a velocidade, ao passo que posteriormente o aumento da espessura de difusão térmica torna-se mais importante, resultando na diminuição da velocidade.

Esse modelo simples pode também ser aplicado na região da ponta dendrítica para analisar o crescimento dendrítico. Novamente, pode-se concluir que uma redução no raio de curvatura da ponta contribui para uma diminuição da força motriz para o crescimento, enquanto um aumento do super-resfriamento deve aumentar a força motriz (Eq. (109)). Também uma redução da espessura de difusão térmica indica maior facilidade na transferência de calor, contribuindo para um aumento da velocidade de crescimento. No entanto, no crescimento dendrítico essa espessura de difusão térmica é afetada pelo raio de curvatura (como no crescimento esférico e cilíndrico), mas também pelo ângulo interno entre as paredes laterais da ponta dendrítica: quanto menor o raio de curvatura e quanto menor esse ângulo, menor a espessura, o que contribui para um aumento da velocidade.

Quando não existe anisotropia do coeficiente cinético e se aumenta a anisotropia da energia interfacial até o valor crítico (acima do valor crítico, o raio de curvatura do modelo clássico seria nulo e o método do campo de fases não é capaz

de obter esse valor), observa-se uma redução do raio de curvatura na ponta. Esse resultado foi observado nas simulações do presente trabalho (Figura 52 e 57) e também mencionado na literatura (DEBIERRE *et al.*, 2003; WANG, SHUN-LIEN; SEKERKA, 1996). Nota-se nas morfologias apresentadas na Figura 58 (extraídos da Figura 52) que o formato ainda é muito semelhante a uma parábola. No caso da parábola, uma redução de seu raio de curvatura também reduz o ângulo interno entre as paredes laterais da ponta dendrítica. Esses dois efeitos contribuem para uma redução da espessura de difusão térmica e, portanto, para um aumento da velocidade de crescimento. No entanto, a força motriz para o crescimento diminui com a diminuição do raio de curvatura (maior efeito de capilaridade). O resultado final observado nas simulações é um aumento de velocidade de crescimento, mostrando que o efeito na transferência de calor (menos espessura e difusão térmica) foi preponderante na cinética global de crescimento.

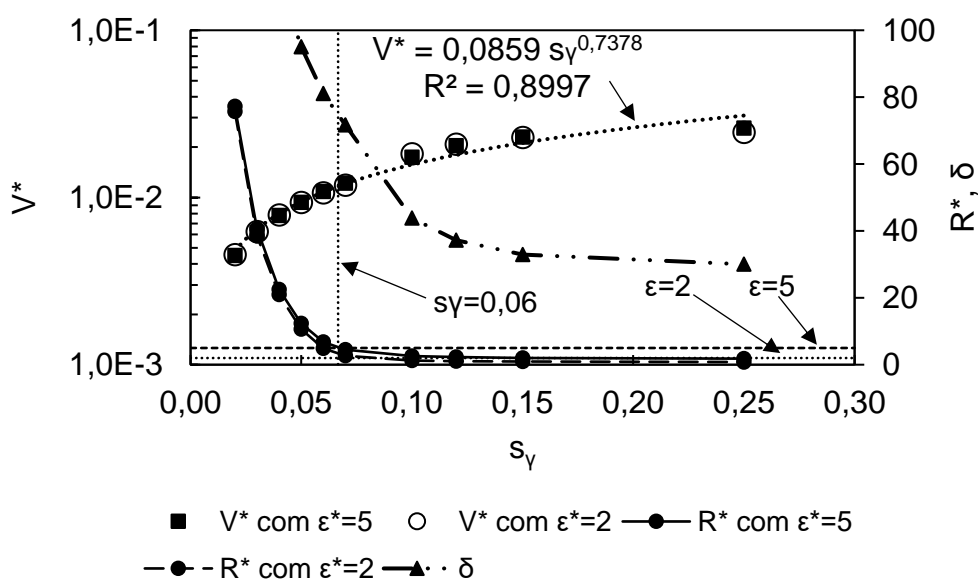


Figura 57 – Velocidade e raio de curvatura da ponta dendrítica em estado-estacionário nas espessuras da interface difusa $\varepsilon_o^* = 2$ e 5 em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de intensidade de anisotropia. ($\beta^* = 3, \Delta = -0.55, \eta_k = 1, \theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio de 5000×5000).

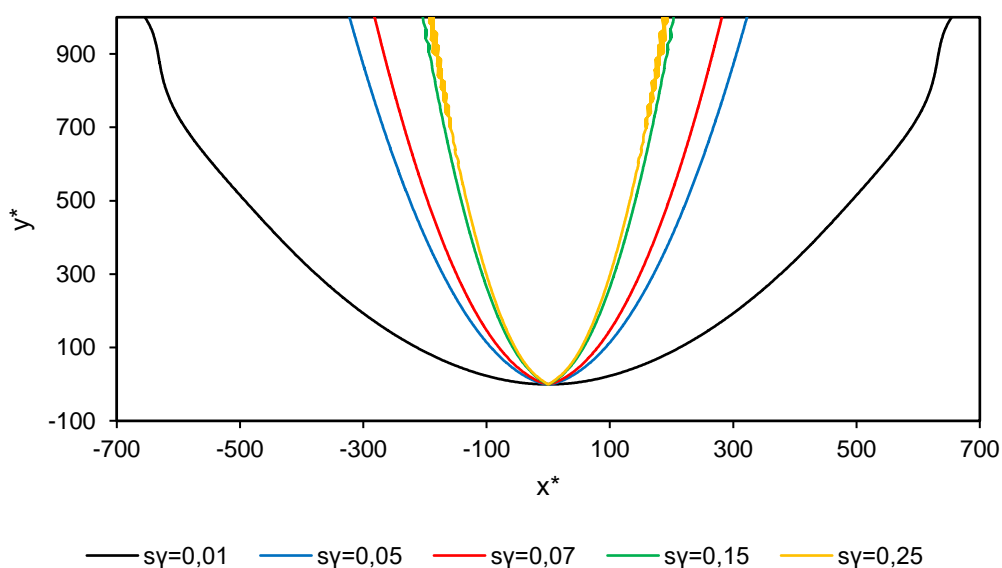


Figura 58 - Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho para diferentes intensidades de anisotropia da energia interfacial s_γ , reposicionadas para que a ponta esteja na origem do gráfico. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 3$, $\theta_k = 45^\circ$, e $\eta_k = 1$.

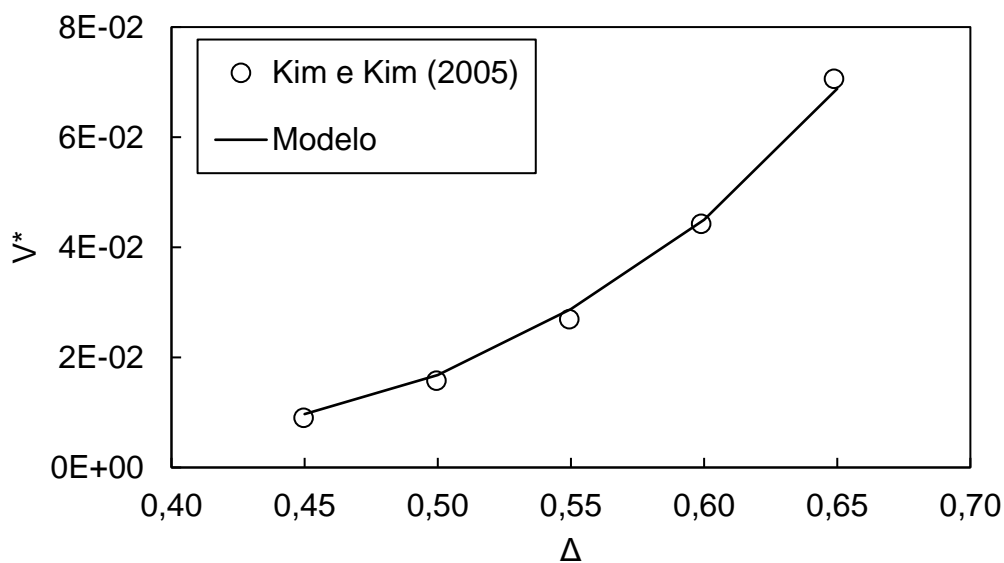


Figura 59 – Velocidade de ponta dendrítica em função do super-resfriamento com elevadas anisotropias da energia interfacial ($s_\gamma = 0.15$) e equilíbrio local ($\beta_o^* = 0$) calculados pelo modelo de campo de fases deste trabalho e no publicado por Kim e Kim (2005) ($\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 1500 x 1500).

Na Figura 60 é apresentado o efeito da anisotropia sobre o número de Peclet, onde a linha tracejada indica o valor encontrado através da eq. (120), que independe da anisotropia da energia interfacial, enquanto que a linha traço-ponto, indica a região em que a anisotropia de interface é crítica e se torna elevada. Comportamentos semelhantes aos apresentados por Wheeler et al. (1993) e por Karma e Rappel (1998)

podem ser observados para baixa anisotropia, onde com o aumento da anisotropia, o número de Peclet diminui. Além disso, assim que a anisotropia se torna elevada, não há variações drásticas do raio de ponta e velocidade, resultando em uma diminuição nas variações de P_t . Este comportamento está associado à manutenção dos raios de ponta constantes com elevadas anisotropias, que dependem apenas da espessura da interface ($R^* \sim \varepsilon_o^*$). Além disso, o número de Peclet calculado pela equação (120) se aproxima aos calculados através do modelo de campo de fases em baixas anisotropias e baixos super-resfriamentos, mas diferem com elevados super-resfriamentos, assim como observado na Figura 61, onde é apresentado o efeito do super-resfriamento sobre o número de Peclet.

Uma importante variável referente ao crescimento dendrítico é a constante de estabilidade de ponta dendrítica, calculado como $\sigma^* = 1/P_t R^*$. Na Figura 61 também apresenta a constante de estabilidade da ponta dendrítica em função do super-resfriamento, onde é possível observar a diminuição de σ^* em função de super-resfriamento térmico. Este comportamento é esperado e já foi observado experimentalmente durante a solidificação de ligas de sucionitrila-acetona (MELENDEZ; BECKERMANN, 2012) e observados em simulações do modelo de campo de fases (WANG, SHUN-LIEN; SEKERKA, 1996). Sekerka (1995) desenvolveu um modelo denominado “*Optimum Stability Conjecture*”, onde foi possível a consideração da cinética na hipótese de estabilidade linear e também verificou o decréscimo da constante de estabilidade com o super-resfriamento.

Na Figura 62 é apresentado a constante de proporcionalidade, σ^* , em função da anisotropia da energia interfacial. Os modelos de microsolubilidade prevêem a dependência de σ^* com a anisotropia da energia interfacial na forma $\sigma^* \propto s_\gamma^{1,75}$ para $P_t^2 s_\gamma \ll 1$ (MÜLLER-KRUMBHAAR *et al.*, 2002). Este comportamento exponencial foi observado nas simulações representadas na Figura 62 através da função plotada com $\sigma^* \propto s_\gamma^{1,9}$. A diferença do expoente com o modelo clássico pode ser atribuída à presença do coeficiente cinético diferente de 0 e/ou ao valor de $P_t^2 s_\gamma$ não sendo suficientemente pequeno. Não foram apresentados os valores de σ^* nos casos que se acredita que haja a presença de arestas, devido aos artificialmente elevados valores de σ^* .

Os comportamentos indicados para P_t e σ^* em função da anisotropia da interface foram verificados no trabalho de Karma e Rappel (1998). Os autores observaram elevados valores de σ^* com o aumento da anisotropia, desviando consideravelmente das teorias clássicas de microsolubilidade. Eles concluíram que a consideração de que o formato dendrítico se aproxima do formato de parábola é válido apenas para valores de anisotropia da energia interfacial $s_\gamma < 0,03$, e que a partir deste valor há um desvio crescente do formato da parábola, portanto, da teoria de Ivantsov. Esta descrição pode ser mais facilmente visualizada ao se verificar a Figura 54c, onde maiores anisotropias da energia interfacial resultam no descolamento da parábola de Ivantsov da ponta dendrítica.

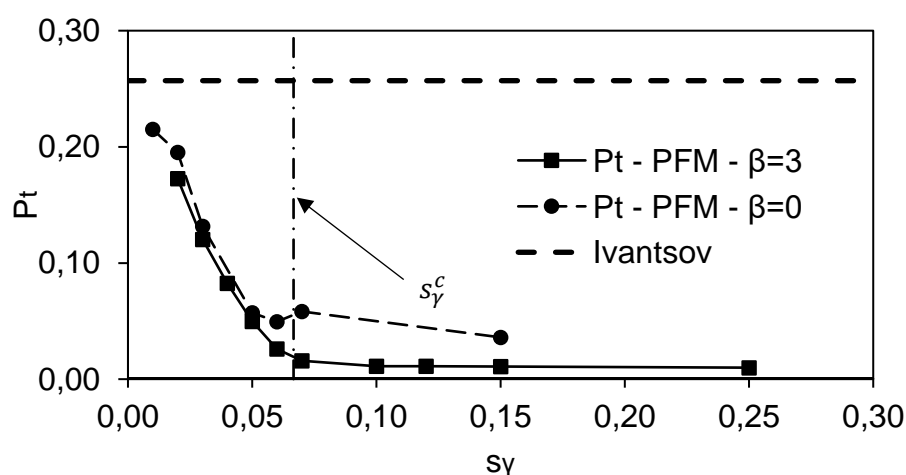


Figura 60 – Número de Peclet da ponta dendrítica em estado estacionário na espessura adimensional $\varepsilon_0^* = 5$ em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de amplitude de anisotropia. Condições: $\beta^* = 0$ e 3 , $\Delta = 0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 5000×5000 .

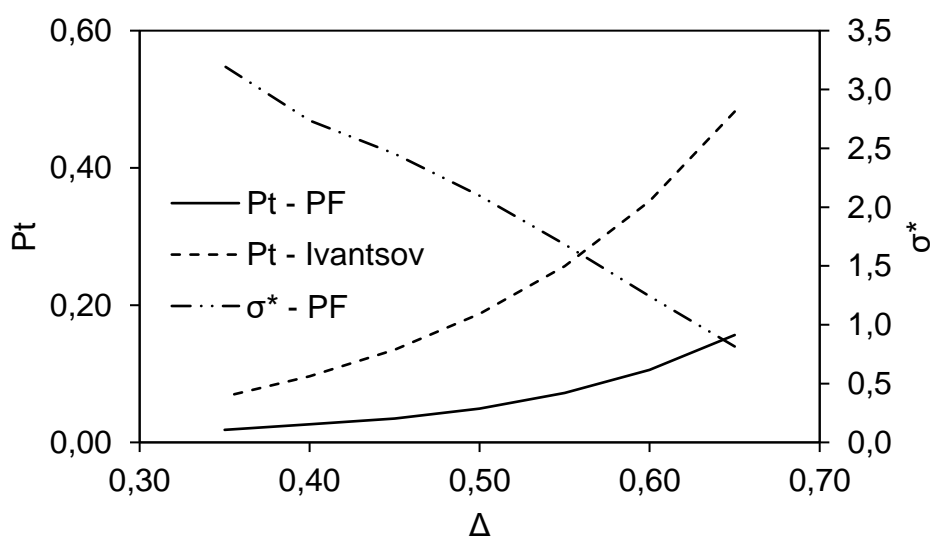


Figura 61 - Número de Peclet e contante de estabilidade da ponta dendrítica em estado estacionário na espessura adimensional $\varepsilon_0^* = 5$ em $t^* = 5e5$ para $|\Delta| \geq 0,45$ e $t^* = 1e6$ para $|\Delta| < 0,45$, para diferentes super-resfriamentos. Condições: $\beta^* = 0$, $s_\gamma = 0.05$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 12000×12000 .

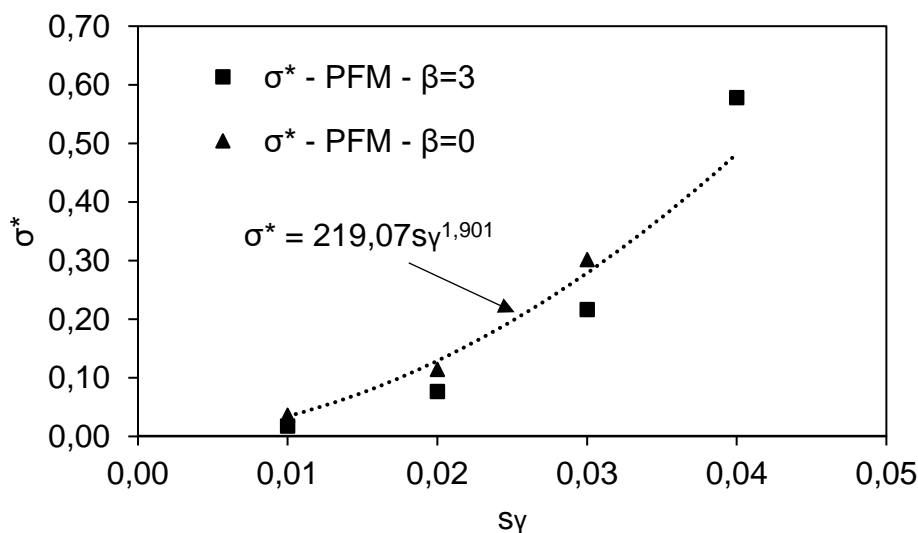


Figura 62 – Constante de estabilidade da ponta dendrítica em estado estacionário na espessura adimensional $\varepsilon_0^* = 5$ em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de amplitude de anisotropia. Condições: $\beta^* = 0$ e 3 , $\Delta = -0.55$, $\eta_k = 1$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio 5000×5000 .

Na Figura 63 é apresentado o efeito do coeficiente cinético isotrópico sobre a constante de proporcionalidade e número de Peclet. O número de Peclet variou muito pouco com o aumento do coeficiente cinético. No entanto, σ^* diminuiu com o aumento de β^* . Este comportamento pode ser previsto ao se verificar a eq. (124), onde o coeficiente cinético encontra-se no denominador da equação. Além disso, resultados semelhantes foram observados no trabalho de Mullis (2004), onde se verificou um decréscimo linear de σ^* com β^* em todas as condições estudadas, com a presença de anisotropia da energia interfacial e/ou cinética. Caso sejam considerados apenas os pontos com $\beta_0^* > 0$, é possível verificar um comportamento aproximadamente linear de decréscimo, assim como indicado na literatura. Esta tendência ao decréscimo de σ^* com o aumento de $|\Delta|$ ou de β^* foi observado experimentalmente em materiais como PVA, que possuem maiores anisotropias da energia interfacial e coeficiente cinético (RUBINSTEIN; GLICKSMAN, 1991; SEKERKA, 1995).

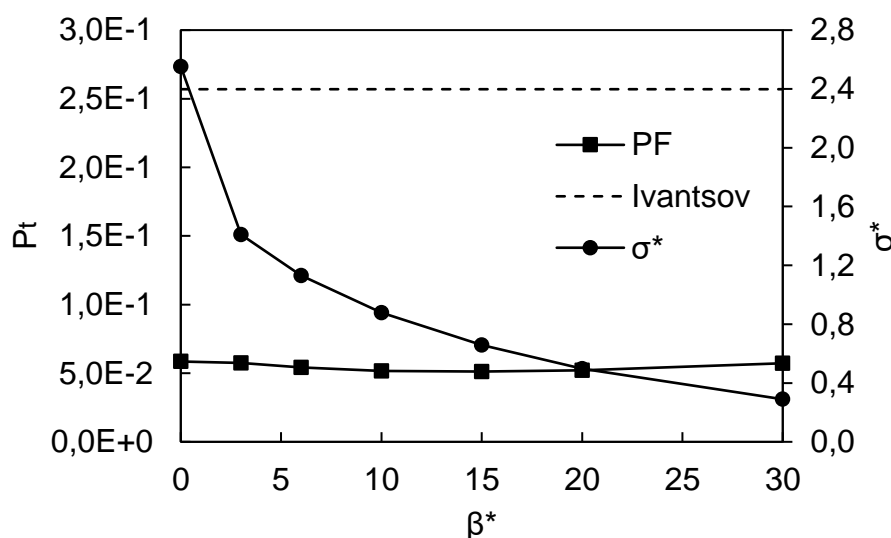
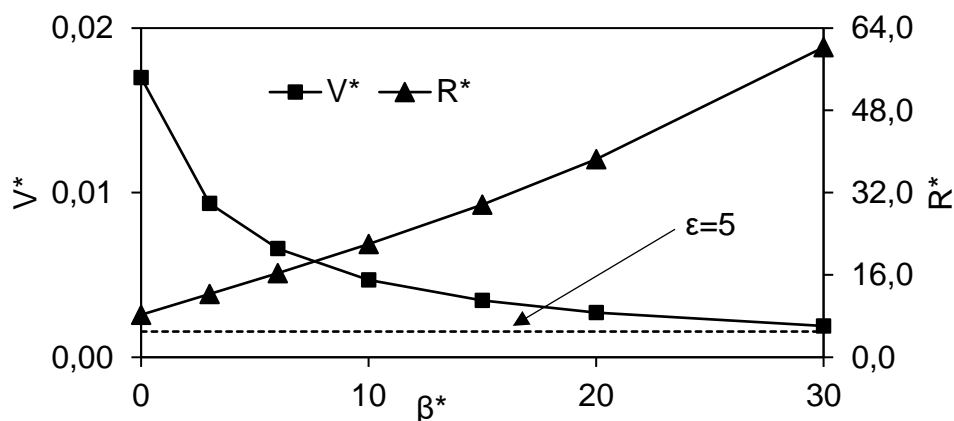


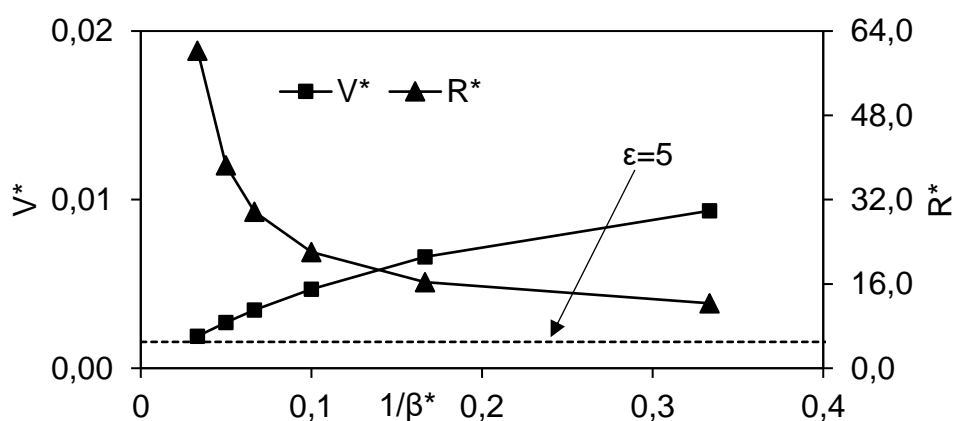
Figura 63 – Efeito do coeficiente cinético sobre o número de Peclet de ponta dendrítica em $t^* = 2,5 \times 10^5$ para $\beta < 10$ e $t^* = 2 \times 10^6$ para $\beta \geq 10$. Condições: domínio 9000 por 9000, $s_\gamma = 0.05$, $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e $\eta_k = 1$.

Na Figura 64 mostra-se o efeito do coeficiente cinético sobre a ponta dendrítica na presença de uma intensidade de anisotropia fraca na energia interfacial. É possível observar o aumento do raio de curvatura da ponta e a redução da velocidade com o aumento do coeficiente cinético, β_o^* . O efeito de ponta aumenta consideravelmente os gradientes de temperatura à frente da interface, aumentando conseqüentemente a velocidade e o efeito do super-resfriamento cinético. Portanto, baixos valores de β_o^* ainda afetam o raio de ponta estável dendrítico, resultando em uma modificação na velocidade nas mesmas condições de anisotropia da energia interfacial. Este efeito foi abordado por Mullis (2003), onde associou esta modificação em baixos valores de coeficiente cinético dimensional (μ) ao controle do crescimento pela cinética de crescimento, não da condução do calor.

Quando o coeficiente cinético (que é isotrópico nesse caso) aumenta, supondo que o raio de curvatura na ponta não fosse alterado (mantendo constante a espessura de difusão térmica), segundo o modelo de resistências deveria ocorrer uma diminuição de velocidade. No entanto, foi observado nas simulações que um aumento do coeficiente cinético causa um aumento do raio de curvatura (Figura 64), resultando em um aumento da espessura de difusão térmica e contribuindo mais para uma diminuição da velocidade.



(a)



(b)

Figura 64 – Efeito do coeficiente cinético (a) e recíproco do coeficiente cinético (b) sobre a velocidade e raio de ponta dendrítica em $t^* = 2,5 \times 10^5$ para $\beta < 10$ e $t^* = 2 \times 10^6$ para $\beta \geq 10$. Condições: domínio 9000 por 9000, $s_\gamma = 0.05$, $\Delta = -0.55$, $\epsilon_0^* = 5$, $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e $\eta_k = 1$.

Na Figura 65 são apresentadas as frações de super-resfriamentos de curvatura, cinético e difusivo de ponta dendrítica nas condições indicadas da Figura 57. Com o aumento da anisotropia da energia interfacial, há um incremento de ΔT_k^* e ΔT_c^* , indicando a redução de raio promovida por esta anisotropia e o subsequente aumento de velocidade no sistema. Há um forte declínio de ΔT_t^* assim que a anisotropia é maior que a crítica. A partir deste ponto, o raio de ponta calculado não pode ser definido, pois há a presença de vértices nestas condições, e o super-resfriamento de curvatura não podem mais ser calculados com precisão.

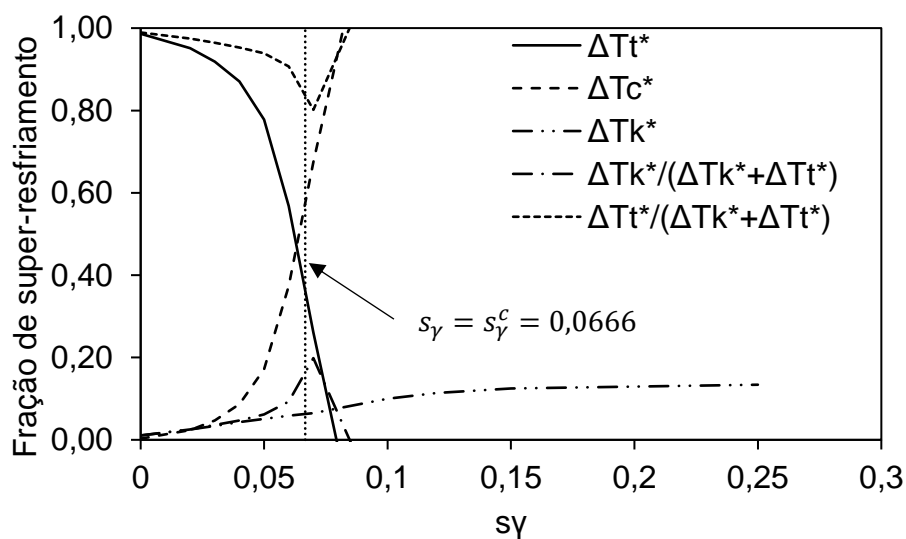


Figura 65 – Frações de super-resfriamento cinético ($\Delta T_k^* = -V^*\beta^*/\Delta$), de curvatura ($\Delta T_c^* = -1/(R^*\Delta)$) e difusivo ($\Delta T_t^* = 1 - \Delta T_k^* - \Delta T_c^*$) da ponta dendrítica em função do coeficiente s_γ em $t^* = 2.5e5$, para diferentes níveis de amplitude de anisotropia. ($\beta^* = 3, \varepsilon_o^* = 2, \Delta = -0.55, \eta_k = 1, \theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e domínio de 5000×5000).

5.2.2 Crescimento com anisotropia da cinética interfacial

5.2.2.1 Efeitos da espessura da interface

Os efeitos da anisotropia da cinética de anexação de átomos à interface sólido-líquido (“attachment kinetics”), também denominada de cinética interfacial, serão analisados nesse item. Inicialmente, algumas simulações foram conduzidas com diferentes espessuras da interface difusa, permitindo verificar as condições para convergência ao modelo clássico. Com esse objetivo, simulações de crescimento dendrítico equiaxial foram conduzidas em um domínio bidimensional considerando-se a existência de uma cinética interfacial anisotrópica ($s_k \neq 0$) e de uma energia interfacial isotrópica ($s_\gamma = 0$), ou seja, definindo-se uma anisotropia isolada da cinética interfacial.

A anisotropia da cinética interfacial é usualmente introduzida a partir de uma anisotropia do coeficiente cinético, definido como $\beta^* = \beta_0^* \eta_k(\theta)$, sendo $\beta_0^* = \frac{\alpha}{d_o} \frac{c_p}{L\mu_o}$ onde μ_o é o valor de base do coeficiente cinético tradicional, que nesse caso está

sendo implicitamente definido como $\mu(\theta) = \frac{\mu_o}{\eta_k(\theta)}$ (KURZ, W.; FISHER, 1998). Como apresentado na Eq. (70), o super-resfriamento cinético seria dado por $\frac{V_n}{\mu(\theta)} = \frac{V_n \eta_k(\theta)}{\mu_o}$ quando se utiliza o coeficiente cinético tradicional. Karma e Rappel (1998) examinaram o efeito da anisotropia do coeficiente cinético na velocidade de crescimento da ponta dendrítica a partir de uma função de anisotropia η_k apresentada a seguir, que é mais simples do que a utilizada no presente trabalho

$$\eta_k = 1 + \frac{s_k}{4} \{3 + \cos[4(\theta - \theta_k)]\} \quad (127)$$

onde s_k é a intensidade de anisotropia. Essa função também foi utilizada no presente modelo apenas para realizar uma comparação com os resultados de Karma e Rappel (1998). Nas simulações conduzidas para essa comparação, o parâmetro M^* foi calculado pela equação (81), porém utilizando-se a função η_k definida acima e considerando-se $s_k=0.05$ e $\beta_o^* = 3$. Para uma visualização da função de anisotropia utilizada compatível com o coeficiente cinético tradicional, $\mu(\theta) = \mu_o \eta_k^{-1}$, na Figura 66 está ilustrado o recíproco da função de anisotropia cinética (Eq. (127)).

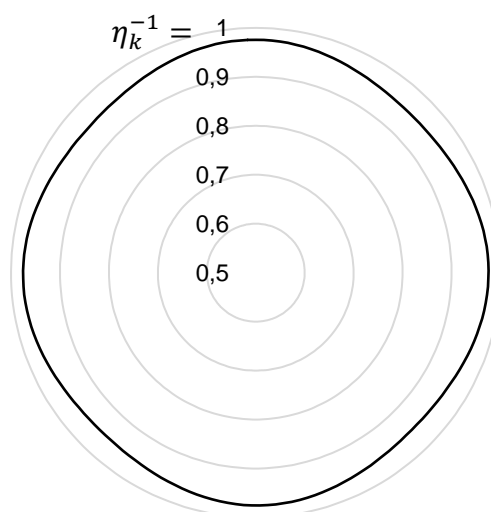


Figura 66 – Gráfico em coordenadas polares do recíproco da função de anisotropia utilizada para definir o coeficiente cinético (Eq. (127)) para $s_k = 0.05$ e $\theta_k = 45^\circ$.

Nas simulações, adotou-se um domínio quadrado com lado de comprimento adimensional 4000, discretizado por uma malha de 2000X2000 ou 2500X2500 nós para $\varepsilon_o^* = 5$ ou 4, respectivamente. No instante inicial foi posicionado um quarto de sólido circular de raio adimensional 200. Foram testados diversos tamanhos de

núcleos sólidos iniciais, pois foram observadas influências do tamanho inicial sobre as morfologias de crescimento posteriores. Foi então escolhido um núcleo inicial grande o suficiente para que a morfologia de crescimento não mais se alterasse com o aumento de tamanho deste núcleo.

Na Figura 67 estão apresentados o campo de temperaturas em $t^*=2 \times 10^5$ e as curvas de nível para $\phi = 0$, delineando a morfologia do sólido, em instantes crescentes de $t^*=10^5$ e 2×10^5 calculados para diferentes espessuras da interface difusa, ε_0^* . Uma comparação entre os resultados da Figura 67 a e b, obtidos para $\Delta = -0.8$, mostra poucas alterações na morfologia do sólido quando a espessura da interface difusa decresce de $\varepsilon_0^* = 5$ para 4. Uma comparação entre a Figura 67 – b e c mostra que a introdução da anisotropia do coeficiente cinético no valor de $s_k=0.05$ resultou em pouquíssimas diferenças na morfologia, sendo mais perceptível em braços secundários nas direções paralelas aos eixos horizontal e vertical, que são as orientações onde o coeficiente cinético β^* calculado pela equação (81) apresenta menor valor.

A velocidade de crescimento da ponta do sólido na direção paralela ao eixo x^* da estrutura ramificada mostrada na Figura 67a,b foi também examinada e está apresentada em função do tempo na Figura 68. Nota-se que as velocidades de crescimento são próximas para $\Delta = -0,8$ e $\varepsilon_0^* = 5$ ou 4, e assim como para o caso de $\Delta = -0,85$, inesperadamente tendem ao valor de estado estacionário calculado pelo modelo clássico por Karma e Rappel (1998) usando o método de Green para uma ponta dendrítica não dividida. Debierre *et al.* (2003) obteve convergência de duas pontas à solução analítica de uma ponta em um crescimento com anisotropia da energia interfacial em equilíbrio local, indicando a possibilidade de que para este modelo de campo de fases, a solução mais favorável é a de pontas duplas. Tokunaga e Sakaguchi (2004) observaram estruturas semelhantes às da Figura 67 na presença de elevados super-resfriamentos e baixa anisotropia do coeficiente cinético, onde em regiões de transição das morfologias possíveis de crescimento, a velocidade da ponta dupla pode ser igual à da ponta dendrítica. Esta separação pode então não influenciar na velocidade de estado estacionário da dendrita, mas aumenta o tempo necessário para que se atinja este estado (DEBIERRE *et al.*, 2003). Deve-se mencionar ainda que Karma e Rappel (1998) não mostraram a imagem da ponta dendrítica obtida para essas condições e nada foi mencionado sobre uma ponta dividida ou não. Pode-se

concluir então que os cálculos das simulações do presente trabalho nessas condições indicam a correta implementação do modelo.

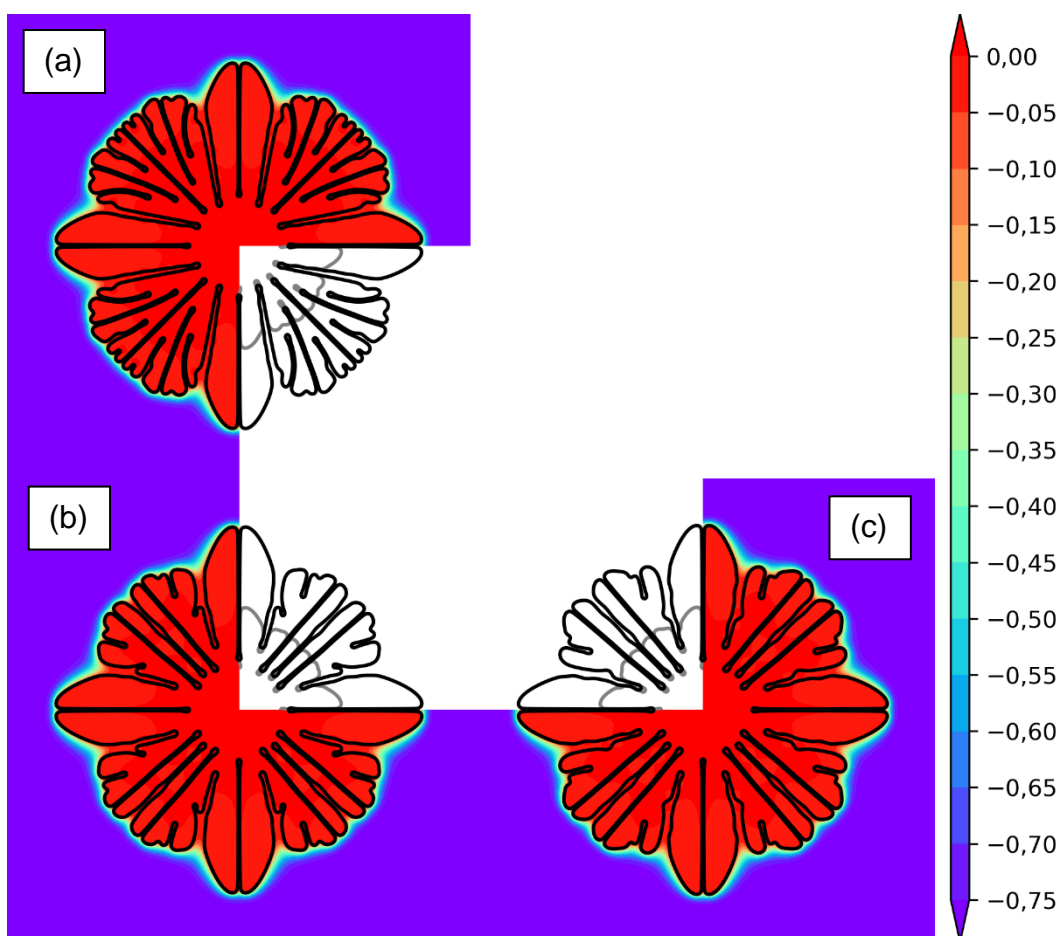


Figura 67 – Campo de temperatura e curva de nível para $\phi = 0$ calculados pelo presente modelo considerando um domínio de 4000×4000 , $\theta_\gamma = \theta_k = 45^\circ$ e $\Delta = -0.80$: (a) $\varepsilon_0^* = 4, s_k = 0.05$; (b) $\varepsilon_0^* = 5, s_k = 0.05$; e (c) $\varepsilon_0^* = 5, s_k = 0$. O campo de temperaturas está apresentado para $t^* = 2 \times 10^5$ e as curvas de nível indicando a interface estão mostradas em instantes crescentes $t^* = 1 \times 10^5$ (cinza) e 2×10^5 (preta).

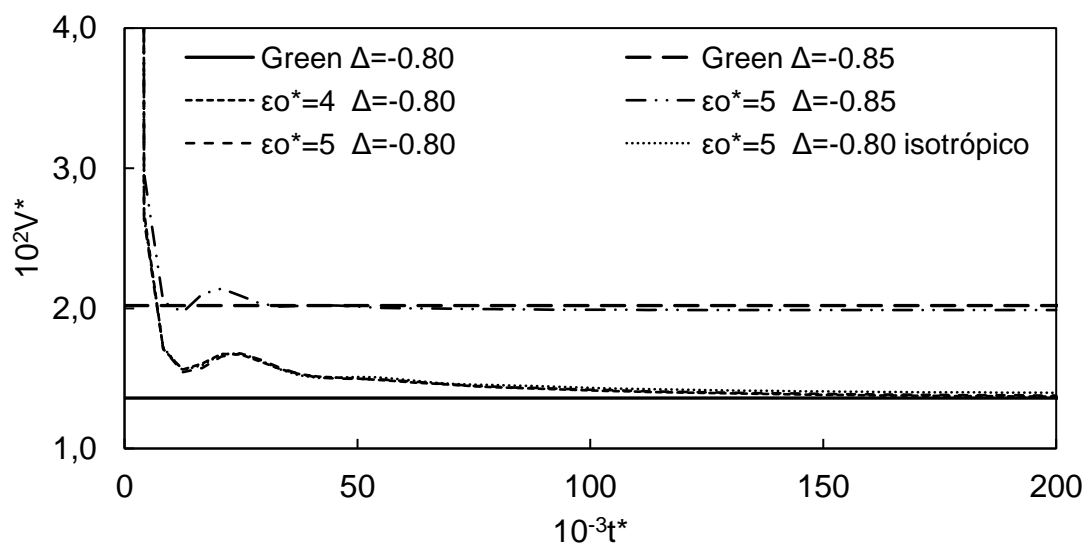


Figura 68 – Velocidade de crescimento da ponta dendrítica em função do tempo para diferentes espessuras da interface difusa ε_0^* e temperaturas iniciais Δ considerando uma intensidade de anisotropia do coeficiente cinético igual a $s_k = 0.05$ e inclinação de $\theta_k = 45^\circ$. A curva de velocidade obtida pelo modelo clássico, calculada por Karma e Rappel (KARMA; RAPPEL, 1998) pelo método da função de Green para o estado-estacionário também está mostrada.

No item 5.2.1, os resultados do presente modelo, proposto originalmente por Karma e Rappel (1998), mostraram convergência (ao modelo clássico) da velocidade e da morfologia do sólido calculados para $\varepsilon_0^* \leq 5$ na presença apenas da anisotropia na energia interfacial, com $\beta^* = 0$ e $\Delta = -0,55$, corroborando com resultados obtidos em condições semelhantes na literatura (DEBIERRE *et al.*, 2003; KARMA; RAPPEL, 1998). Neste item foi verificado que nesta mesma espessura foi obtida convergência em casos de crescimento com coeficiente cinético anisotrópico e energia interfacial isotrópica. No entanto, é importante salientar que o modelo proposto por Karma e Rappel (1998) requer que ε_0^* seja muito menor que o menor raio de curvatura presente ao longo da interface da morfologia simulada para que ocorra a convergência. Este comportamento está de acordo com a convergência no limite da interface fina, como mostrado pela análise assintótica do modelo do campo de fases realizada por Karma e Rappel (1998).

5.2.2.2 Efeitos da intensidade e do formato da anisotropia do coeficiente cinético

Neste item, a função de anisotropia $\eta_k(\theta)$ proposta por Lin *et al.*(2014) foi adotada. Essa função é mais complexa do que a utilizada por Karma e Rappel (1998) e está reescrita abaixo

$$\eta_k(\theta) = \left\{ 1 + \left(\frac{1 + \cos[4(\theta - \theta_k)]}{2} \right)^{s_k} \right\}^{a_k} \quad (128)$$

Nas figuras 69 e 70 estão apresentadas as morfologias obtidas com duas séries de simulações com coeficientes cinéticos $\beta_o^* = 10$ (Figura 69) e $\beta_o^* = 30$ (Figura 70) para as condições de anisotropia $a_k = 0,3$ e 2 , e $s_k = 2$ e 64 , com energia interfacial isotrópica. Com a presença da anisotropia do coeficiente cinético, foi possível obter o crescimento de um braço dendrítico principal em todas as condições com $a_k = 2$ e na condição de $a_k = 0,3$ com $s_k = 2$ e $\beta_o^* = 30$. Braços secundários não foram observados em nenhuma das condições até o tempo considerado.

Tanto para $\beta_o^* = 10$ como 30 , amplitudes de anisotropias baixas ($a_k = 0,3$) proporcionaram a divisão da ponta dendrítica para ambos os casos de $\beta_o^* = 10$ nas Figura 69-b,c e para $\beta_o^* = 30$ nas Figura 70c. Esta divisão de ponta pode ser consequência da baixa anisotropia do coeficiente cinético e elevado super-resfriamento, que resulta em maiores raios resultantes da anisotropia do coeficiente cinético utilizado e na consequente divisão (TOKUNAGA; SAKAGUCHI, 2004). Além disso, é possível observar que no aumento de $\beta_o^* = 10$ para $\beta_o^* = 30$ há uma redução do tamanho da estrutura formada até o mesmo instante de simulação, consequência do aumento da dificuldade de anexação de átomos na interface em todas as orientações.

Na figura 71 está apresentada a orientação local da interface próxima à ponta dendrítica em função da coordenada angular nas condições utilizadas da Figura 70. Não foram apresentadas as curvas de orientação quando ocorreu a separação de ponta, já que não se atingiu o estado-estacionário. É possível constatar que apenas para $a_k = 2$, que impõe as maiores intensidades de anisotropia, há a formação de descontinuidades na orientação da interface, evidenciando a presença de vértices na ponta dendrítica e sugerindo a formação de braços dendríticos facetados. Para o único caso de anisotropia $a_k = 0,3$ que não houve separação de ponta, a inclinação da interface é mais suave, que indica uma interface contínua, com raio diferente de zero e mensurável ($R^* = 13,55$).

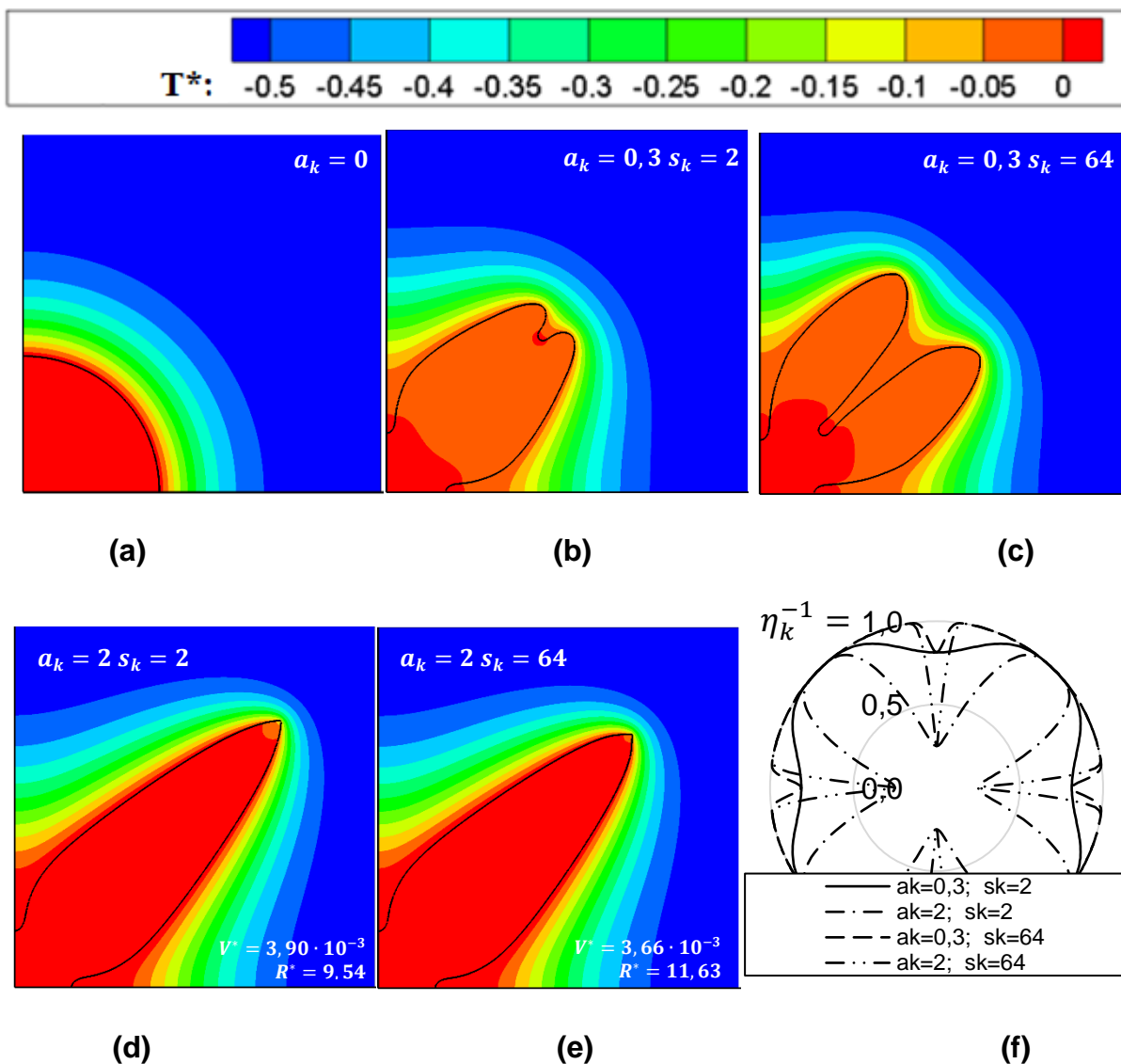


Figura 69 - Campos de temperatura e interface sólido-líquido ($\phi = 0$) em $t^*=1,25 \times 10^6$ com coeficientes de anisotropia: (a) $a_k = s_k = 0$ (sem anisotropia); (b) $a_k = 0,3$ e $s_k = 2$; (c) $a_k = 0,3$ e $s_k = 64$; (d) $a_k = 2$ e $s_k = 2$; (e) $a_k = 2$ e $s_k = 64$. Na figura (f) estão apresentados os recíprocos das respectivas funções de anisotropia em coordenadas polares. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0,55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 10$, $\theta_k = 45^\circ$ e $\eta_\gamma = 1$.

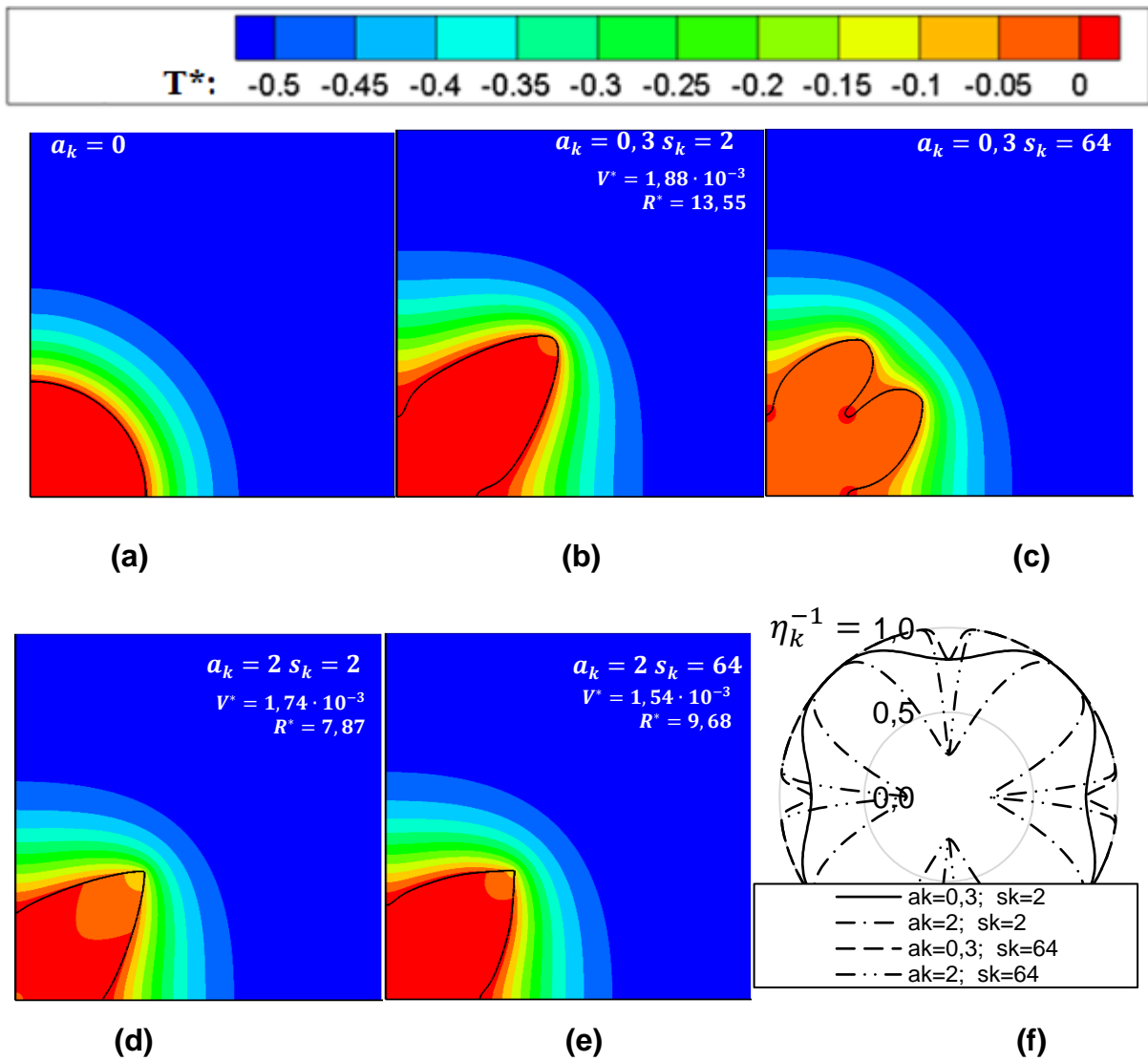
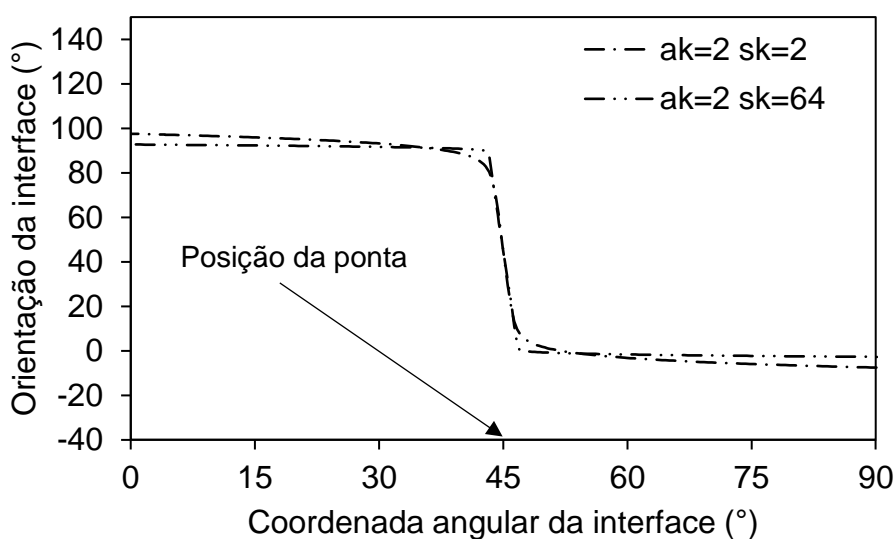
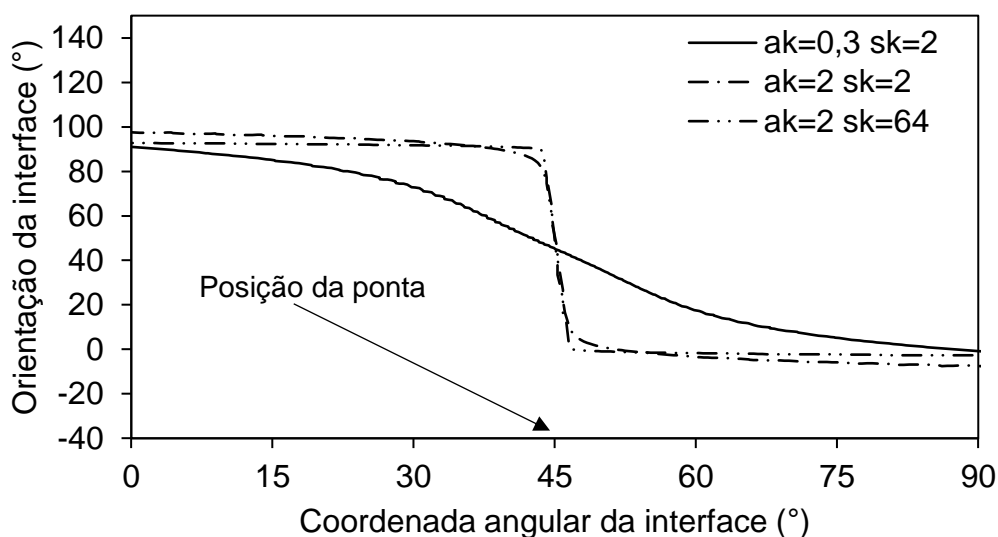


Figura 70 - Campos de temperatura e interface sólido-líquido ($\phi = 0$) em $t^* = 1,25 \times 10^6$ com coeficientes de anisotropia: (a) $a_k = s_k = 0$; (b) $a_k = 0,3$ e $s_k = 2$; (c) $a_k = 0,3$ e $s_k = 64$; (d) $a_k = 2$ e $s_k = 2$; (e) $a_k = 2$ e $s_k = 64$. Na figura (f) está o recíproco das respectivas funções de anisotropia em coordenadas polares. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0,55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 30$, $\theta_k = 45^\circ$ e $\eta_\gamma = 1$.



(a)



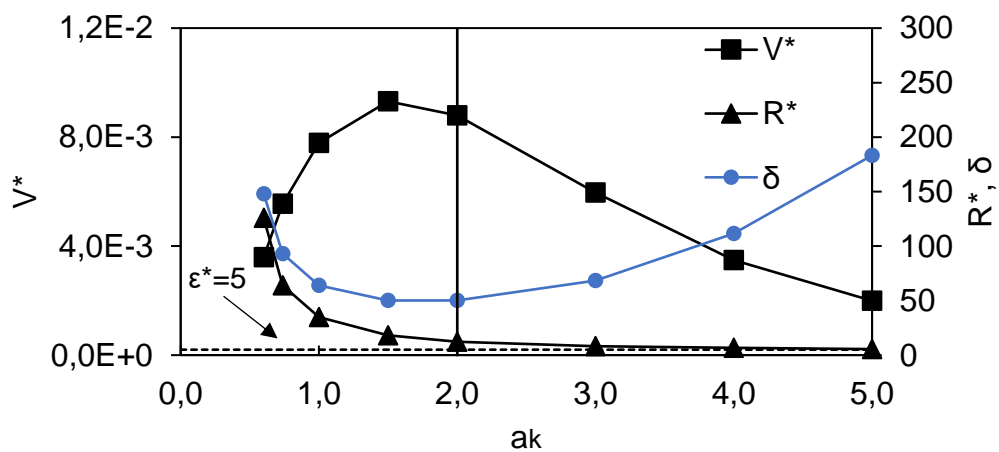
(b)

Figura 71- Orientação da interface em função da coordenada angular da interface à uma distância de 200 da ponta em $t^*=1,25 \times 10^6$ com coeficientes cinéticos (a) $\beta = 10$ e (b) $\beta = 30$. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\theta_k = 45^\circ$ e $\eta_\gamma = 1$.

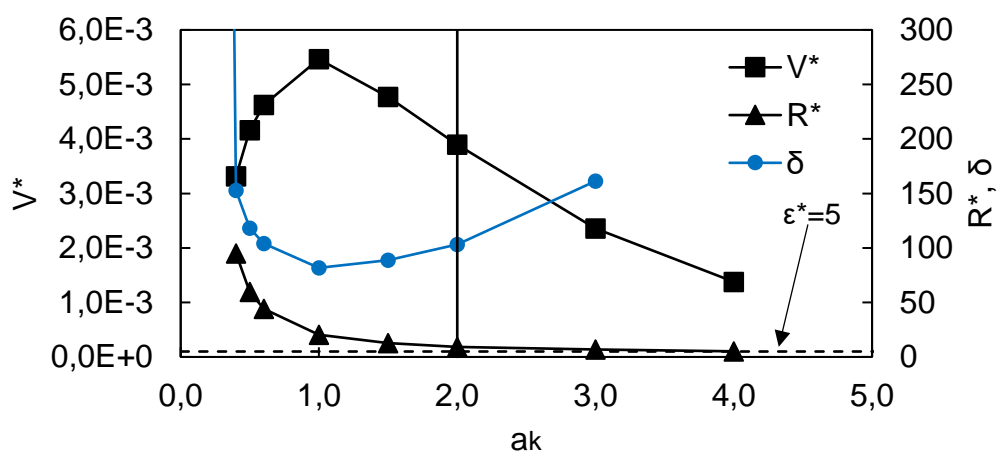
A variável a_k determina a amplitude da anisotropia do coeficiente cinético, que possui grandes efeitos sobre a morfologia, velocidade e raio da ponta dendrítica. Na Figura 72 está mostrado o efeito de a_k em V^* , R^* e δ (espessura de difusão térmica calculado por $\delta = \frac{T_i^* - \Delta}{V^*}$) da ponta dendrítica em estado estacionário obtidos para três

diferentes $\beta_o^* = 3; 10$ e 30 . Em casos de a_k relativamente baixo ou elevado, houve a separação das pontas dendríticas ou não se atingiu estado estacionário até o tempo de simulação $t^* = 10^6$. Logo, estes resultados não estão na Figura 72. É possível observar o aumento seguido da diminuição da velocidade da ponta dendrítica, porém sempre uma redução do raio da ponta, com um aumento de a_k , para os três valores de β_o^* . O aumento do termo a_k resulta em maiores amplitudes de anisotropia do coeficiente cinético, reduzindo por consequência o raio de ponta.

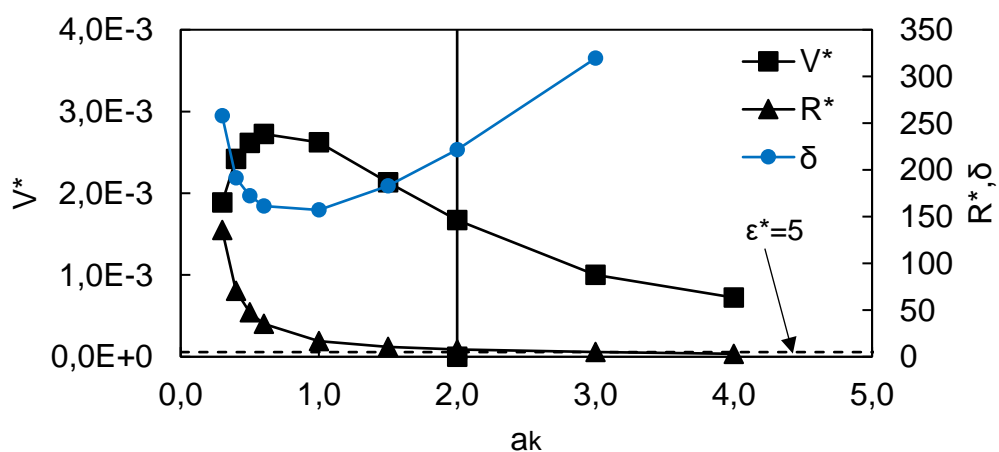
Novamente a analogia à eletrodinâmica representada pela equação (109) e Figura 19 pode ser utilizada para indicar os comportamentos observados durante o crescimento de dendritas cinéticas. Quando se tem uma energia interfacial isotrópica e se aumenta a amplitude da anisotropia do coeficiente cinético a partir do aumento de a_k , observa-se uma diminuição do raio de curvatura na ponta, o que causa novamente uma diminuição da força motriz para o crescimento (que contribuiria para diminuir a velocidade de crescimento). Essa diminuição do raio de curvatura deve também contribuir para diminuir a espessura de difusão térmica. Observa-se nas morfologias obtidas (Figura 74) que, com o aumento da amplitude de anisotropia, também ocorre um aumento no ângulo interno entre as paredes laterais da ponta dendrítica, o que contribui para um aumento na espessura de difusão térmica. Dessa forma, nota-se que inicialmente a espessura diminui (efeito da diminuição do raio de curvatura), mas conforme o raio diminui e seu efeito passa a ser desprezível, a contribuição do ângulo passa a ser mais importante, aumentando a espessura (Figura 72). Como o efeito da espessura de difusão térmica é maior do que o efeito da força motriz e como o coeficiente cinético não é alterado na ponta com o aumento de a_k (Figura 70f), nota-se que a velocidade aumenta e posteriormente decresce com o aumento de a_k . O aumento do coeficiente cinético de 3 para 30 diminui o valor de a_k do ponto de máximo da velocidade, pois há uma redução mais drástica do raio de ponta, alargamento de dendrita e aumento de espessura de difusão. Com $a_k = 0,6$ foi possível verificar um raio de ponta igual a 44,2 e 35,3 para os coeficientes cinéticos $\beta_o^* 10$ e 30 (Figura 72).



(a)



(b)



(c)

Figura 72 - V^* , R^* e δ de ponta dendrítica em função de a_k em $t^*=10^6$ com: (a) $\beta_0 = 3$; (b) $\beta_0 = 10$ (c) $\beta_0 = 30$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0^* = 5$, $s_k = 2$ e $\eta_\gamma = 1$.

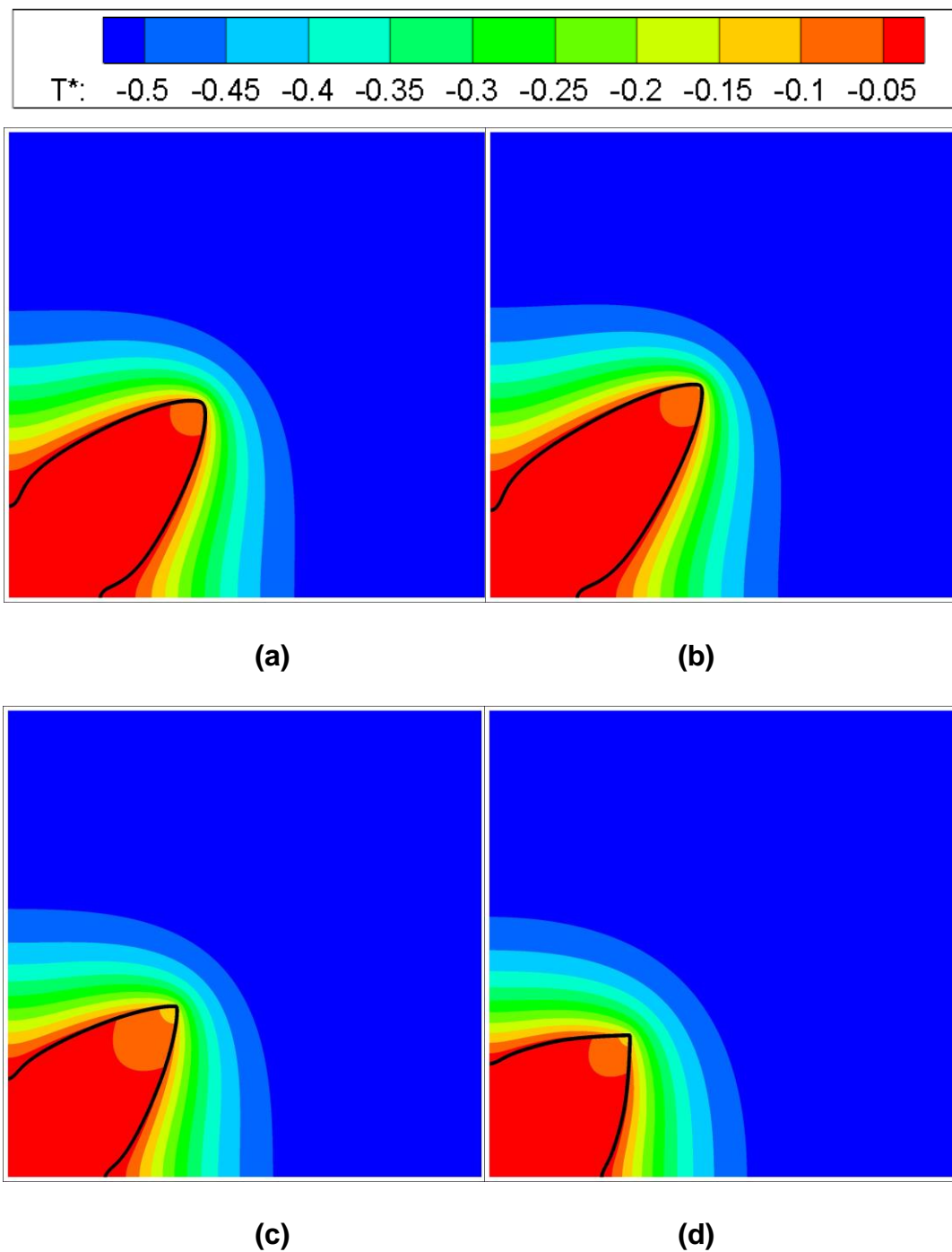


Figura 73 - Campos de temperatura e interface sólido-líquido ($\phi = 0$) em $t^*=10^6$ com coeficientes de anisotropia: (a) $a_k = 0,4$; (b) $a_k = 0,6$; (c) $a_k = 1,5$; (d) $a_k = 2$. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0,55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 30$, $\theta_k = 45^\circ$, $s_k = 2$ e $\eta_\gamma = 1$.

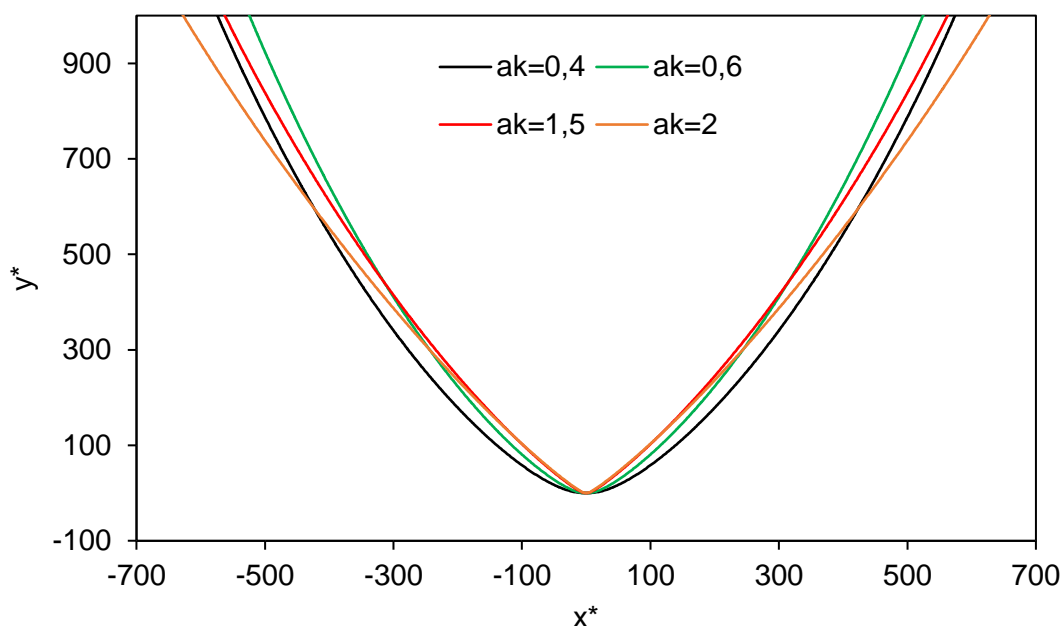


Figura 74 – Formato da ponta dendrítica em estado-estacionário calculado no presente trabalho para diferentes intensidades de anisotropia do coeficiente cinético a_k , reposicionadas para que a ponta esteja na origem do gráfico. Condições: domínio adimensional de 5000 por 5000, $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_0^* = 5$, $\beta_0^* = 30$, $\theta_k = 45^\circ$, $s_k = 2$ e $\eta_\gamma = 1$.

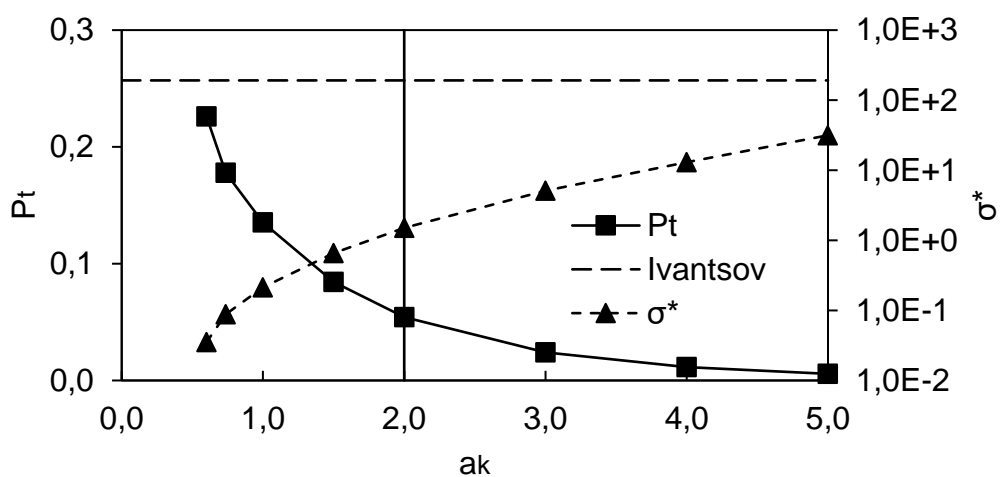
Na Figura 75 estão apresentados os efeitos de a_k sobre P_t e σ^* da ponta dendrítica. As linhas verticais indicam que os valores de P_t e σ^* calculados para as simulações com valores de $a_k > 2$ devem ser desconsiderados, pois se formaram vértices nas pontas dendríticas e, portanto, os valores de raios de curvatura R^* obtidos são menores que a espessura da interface difusa e não têm precisão.

O aumento de a_k , que impõe um aumento da intensidade da anisotropia do coeficiente cinético, resulta em uma diminuição de P_t para todos os casos estudados, de maneira semelhante ao efeito da intensidade de anisotropia da energia interfacial (Figura 60). Com ambos os valores de P_t e R^* reduzindo com o aumento da anisotropia do coeficiente cinético, há um conseqüente aumento do parâmetro de estabilidade $\sigma^* = 1/(P_t R^*)$. Na teoria clássica de crescimento, foi proposta que a velocidade de crescimento é proporcional à (BRENER; MEL'NIKOV, 1991),

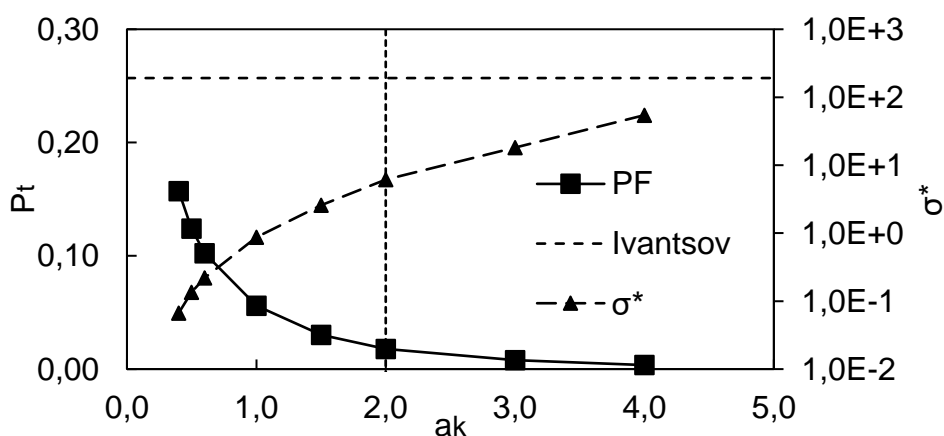
$$V^* \propto s_k^{1,25} P_t \text{ com } \eta_k(\theta) = 1 + s_k \cos(4\theta) \quad (129)$$

sendo s_k semelhante à amplitude de anisotropia na função do tipo cosseno indicada ao lado da equação. A partir destas equações é possível verificar que, com o aumento da amplitude de anisotropia, há um aumento da velocidade de crescimento e diminuição do raio (MULLIS, 2004; WANG, SHUN-LIEN; SEKERKA, 1996). Ao se

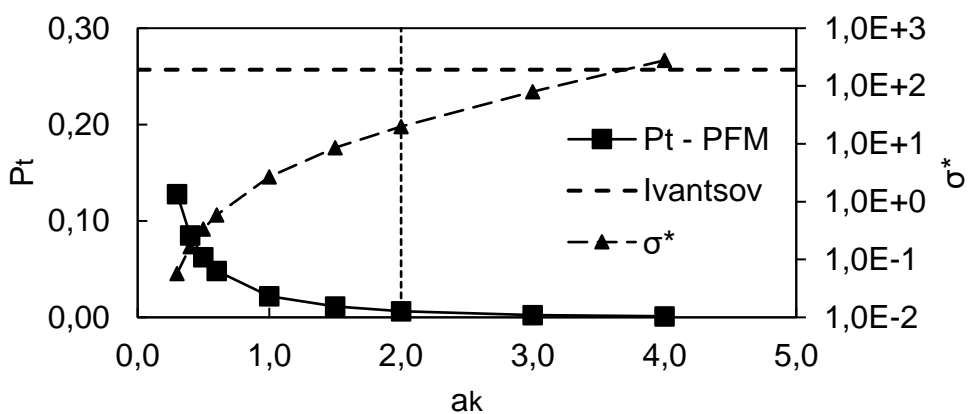
dividir ambos os lados da eq. (129) por P_t^2 , pode-se chegar em $\sigma^* \propto S_k^{1,25} P_t^{-1}$, indicando que, com o aumento de anisotropia, há um aumento da constante de estabilidade, corroborando com os resultados encontrados.



(a)



(b)

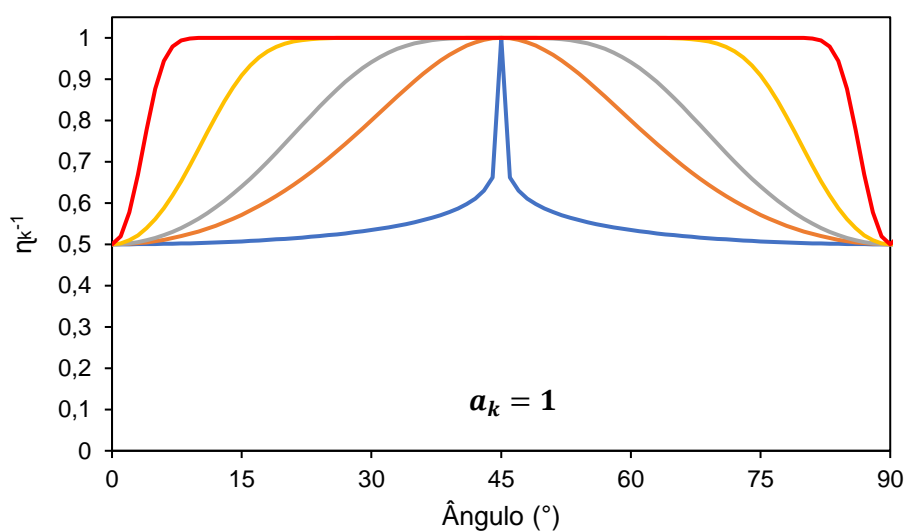


(c)

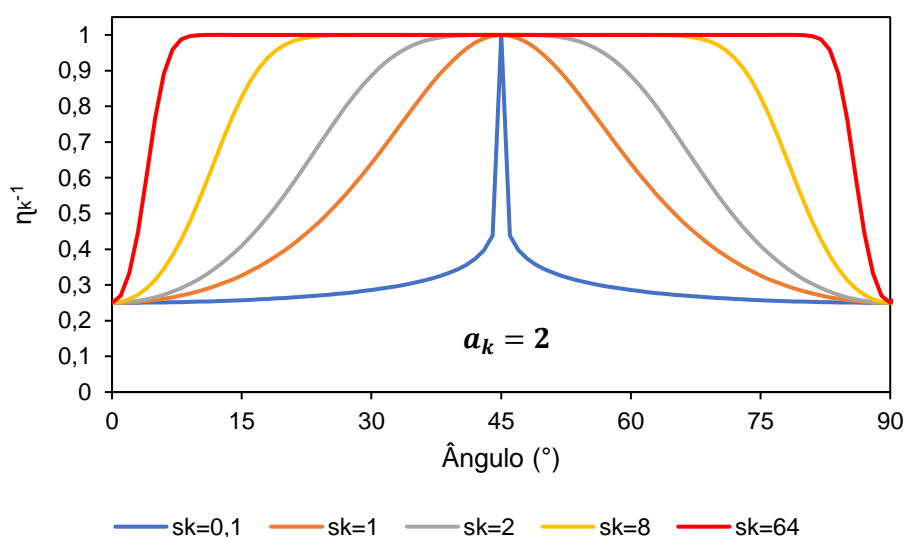
Figura 75 – P_t e σ^* da ponta dendrítica em estado estacionário em função de a_k com (a) $\beta_o^* = 3$; (b) $\beta_o^* = 10$; (c) $\beta_o^* = 30$. A linha tracejada horizontal representa a solução do número de Peclet desenvolvida por Ivantsov, a linha tracejada vertical indica a região que possivelmente possui arestas. Condições: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $s_k = 2$ e $\eta_\gamma = 1$.

Os efeitos de s_k são menos claros que os observados para a_k , sendo mais um grau de liberdade para ser considerado. No entanto, para se determinar a velocidade em estado estacionário, o tempo de simulação com elevados coeficientes cinéticos e elevada anisotropia, $a_k = 2$, foi extenso. Portanto, para a análise do efeito de s_k foi considerado um valor de $a_k = 1$ ao invés de 2, para que a anisotropia cinética ainda possua amplitude para gerar um formato Wulff cinético limitado por facetas e arestas (semelhantes aos observados na Figura 37d,e) e baixo o suficiente para que as orientações de maior coeficiente cinético não se tornem excessivamente elevadas, necessitando de maiores domínios e tempos adimensionais.

Na Figura 76 está mostrado o efeito de s_k na função η_k^{-1} com dois níveis de intensidade de anisotropia cinética $a_k = 1$ e 2. É possível observar que em casos de s_k excessivamente baixos ou elevados, há a formação de um grande intervalo de valores de η_k^{-1} em função de θ com pequenas variações. Além disso, com elevados valores de s_k , há um aumento íngreme de β^* em poucas orientações próximas à $\theta - \theta_k \rightarrow 45^\circ$, e espera-se que estas orientações estejam sempre presentes na morfologia de crescimento por possuírem mais dificuldade de crescimento. No restante das orientações mais próximas à preferencial de crescimento pela anisotropia do coeficiente cinético η_k , menores coeficientes cinéticos β^* são observados. Estas orientações podem possuir uma maior velocidade e tendem a estar menos presentes durante o crescimento. Já em faixas intermediárias de s_k ($1 \leq s_k \leq 2$), há uma variação gradual do coeficiente cinético anisotrópico resultando uma interface com morfologia definida por uma interface mais suave.



(a)



(b)

Figura 76 – Recíproco da função de anisotropia do coeficiente cinético em função da orientação para diferentes coeficientes s_k , com (a) $a_k = 1$ e (b) $a_k = 2$.

Na Figura 77 estão apresentados resultados de velocidade, raio de ponta e comprimento de difusão térmica da ponta dendrítica em estado estacionário, simulados com diferentes valores de s_k . O valor máximo apresentado é de $s_k = 32$, pois incrementos adicionais nestas condições de simulação resultaram na divisão da ponta dendrítica. Com o aumento de s_k , inicialmente há um aumento da velocidade e diminuição do raio, devido ao aumento de orientações com coeficiente cinético reduzido, que não serão as limitantes ao formato dendrítico e possibilitando um

formato dendrítico com melhor capacidade de difusão de calor (representado pela diminuição de δ). No entanto, a partir de $s_k = 4$, há um aumento de R^* e δ e diminuição de V^* . O aumento do raio de ponta foi observado até o momento que há a separação com $s_k > 32$. Com o aumento do coeficiente cinético para $\beta_o^* = 30$, o aumento do raio de ponta é menos acentuado que no caso de $\beta_o^* = 3$. Estes comportamentos estão associados ao distanciamento da mudança do controle de crescimento, pois ao se ter fortes influências da condução do calor, a isotropia da energia interfacial promove o aumento do raio e diminui a priorização de orientações proporcionadas pela anisotropia cinética, η_k . Um efeito semelhante foi observado por Mullis (2003), mas de maneira inversa, com a anisotropia da energia interfacial anisotrópica e cinética isotrópica.

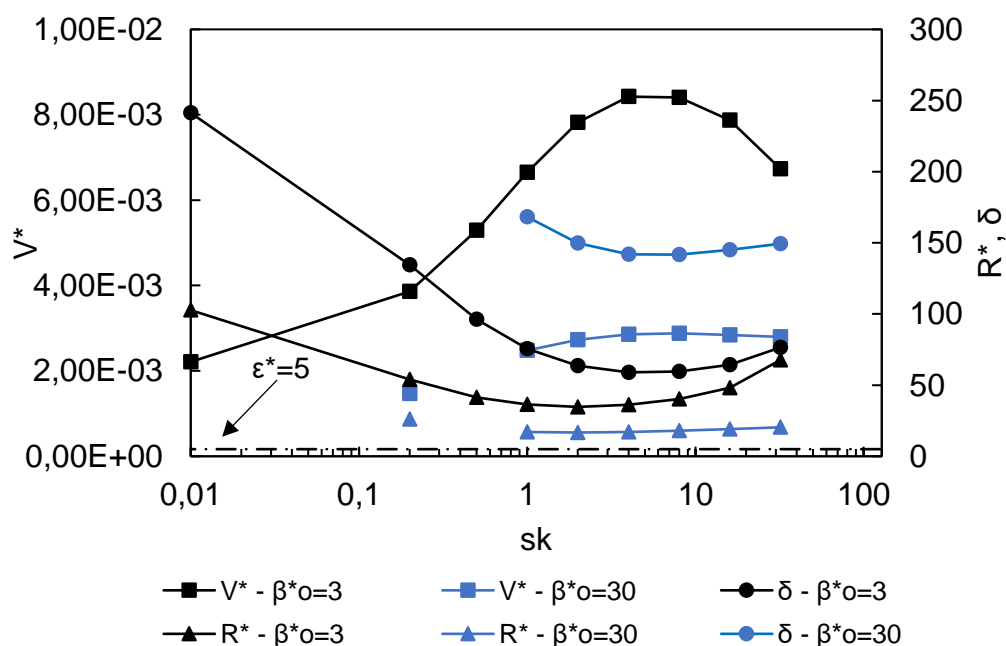


Figura 77 - V^* e R^* da ponta dendrítica em função do coeficiente s_k no tempo $t^* = 2.5 \times 10^5$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 3$ (em preto) e $\beta_o^* = 30$ (em azul), $a_k = 1$ e $\eta_\gamma = 1$.

Na Figura 78 está apresentado o efeito do parâmetro s_k sobre P_t e σ^* na ponta dendrítica em estado estacionário em dois diferentes coeficientes cinéticos, $\beta_o^* = 3$ e 30. É possível observar um efeito oposto ao de a_k , ou seja, um aumento de s_k resulta em um aumento de P_t . É possível observar que a razão de P_t calculado pelo modelo de campo de fases neste trabalho e pelo de Ivantsov ($P_t(\Delta = -0,55) = 0,2569$ calculado através da eq. (120)) variam entre 0,406 a 0,592 e 0,075 a 0,111 para $\beta_o^* = 3$ e 30, respectivamente. Esta redução de P_t em comparação à solução de Ivantsov já

foi verificada na literatura em dendritas cinéticas como estas. Mullis (2003) e Ihle (2000) verificaram uma razão de 0,522 e 0,516, respectivamente, no super-resfriamento $\Delta = -0,45$. Em elevados valores de s_k e baixo coeficiente cinético, o valor de P_t se aproxima dos valores pela teoria de Ivantsov, $P_t = 2569$. O mesmo comportamento em maiores coeficientes cinéticos ($\beta_o^* = 30$) foi observado, no entanto, a divergência entre a função de Ivantsov e o calculado pelo modelo de campo de fases é muito maior. A variável s_k também causa efeitos sobre σ^* , mesmo não variando a amplitude de anisotropia do sistema. Foi observado um aumento seguido de uma diminuição deste coeficiente, com aproximações ao observado na teoria de clássica de estabilidade marginal $\sigma^* = 1/(2\pi)^2$ (KURZ, WILFRIED; FISHER; TRIVEDI, 2019) quando $s_k \gg 1$ ou $s_k \ll 1$ e baixo coeficiente cinético ($\beta_o^* = 3$).

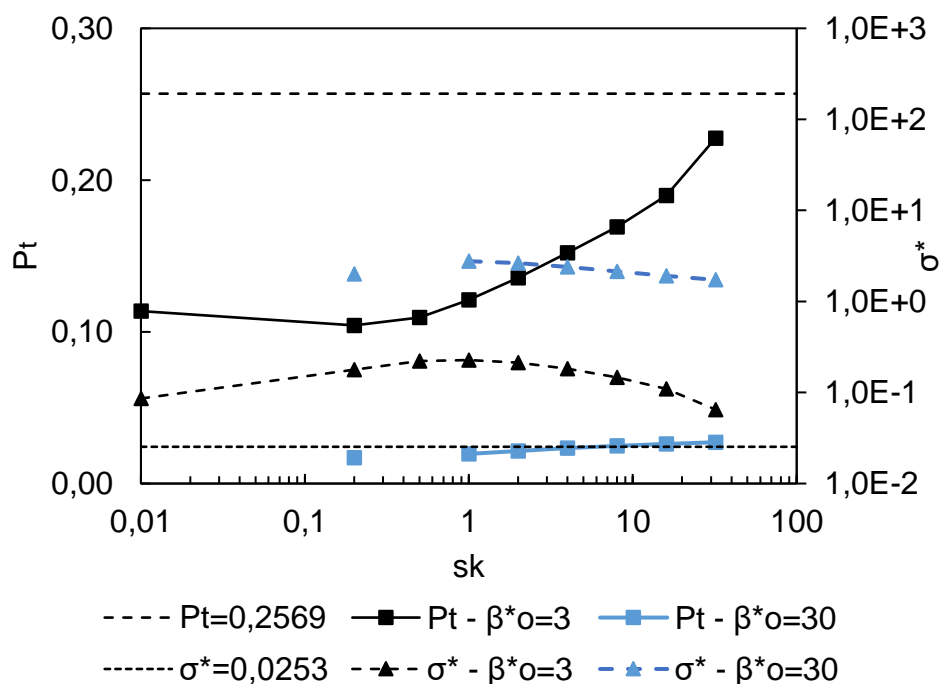


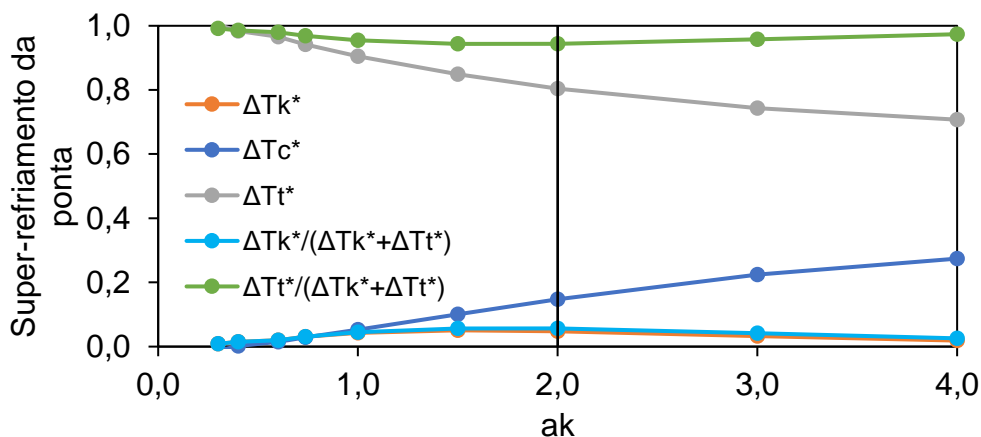
Figura 78 - P_t da ponta dendrítica em função do coeficiente s_k no tempo $t^* = 2,5 \times 10^5$. Condições: $\Delta = -0,55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 3$ e 30 , $a_k = 1$ e $\eta_\gamma = 1$.

Na Figura 79 estão apresentados os efeitos de a_k sobre os super-resfriamentos na interface sólido-líquido junto à ponta dendrítica para $\beta_o^* = 3, 10$ e 30 . É possível observar que, com o aumento do coeficiente de anisotropia a_k , há um aumento aproximadamente linear do super-resfriamento de curvatura em todos os casos, indicando por consequência que $R^* \propto 1/a_k$. Um comportamento semelhante foi observado na literatura ao se aumentar a amplitude de anisotropia do coeficiente cinético, que resultou em uma diminuição exponencial do raio de ponta (MULLIS,

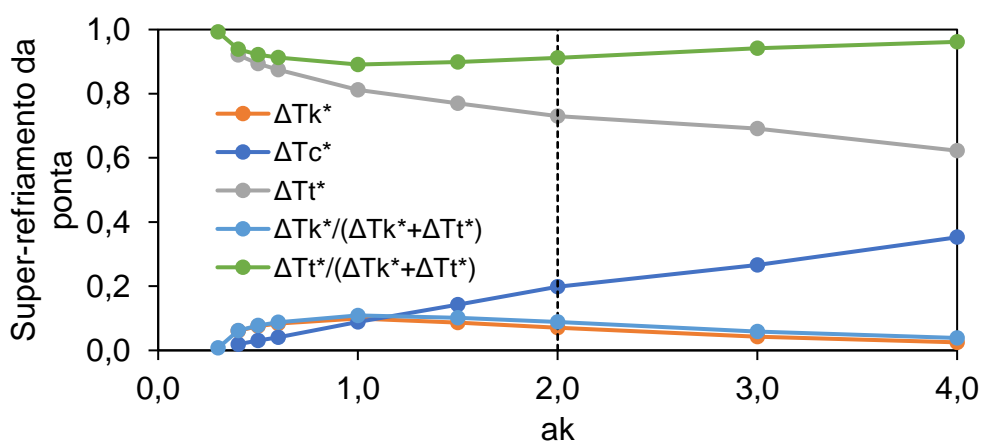
2004; WANG, SHUN-LIEN; SEKERKA, 1996). Deve-se levar em conta que o modelo de campo de fases não possui resolução suficiente para representar a interface sólido-líquido quando $R^* \lesssim \varepsilon_0^*$. Portanto, o raio calculado para os casos de $a_k \geq 2$ não tem precisão ou pode ser nulo devido à presença de uma aresta, assim como indicado na Figura 71.

Foi observado também a diminuição de ΔT_t^* e ΔT_k^* com o aumento de a_k , que é consequência da diminuição do raio de ponta dendrítica, consequente aumento de ΔT_c^* e menor força motriz para o crescimento. Além disso, o comportamento do aumento, seguido de diminuição de ΔT_k^* com a variação do coeficiente cinético em crescimento dendrítico podem ser observados na literatura (MULLIS, 2003).

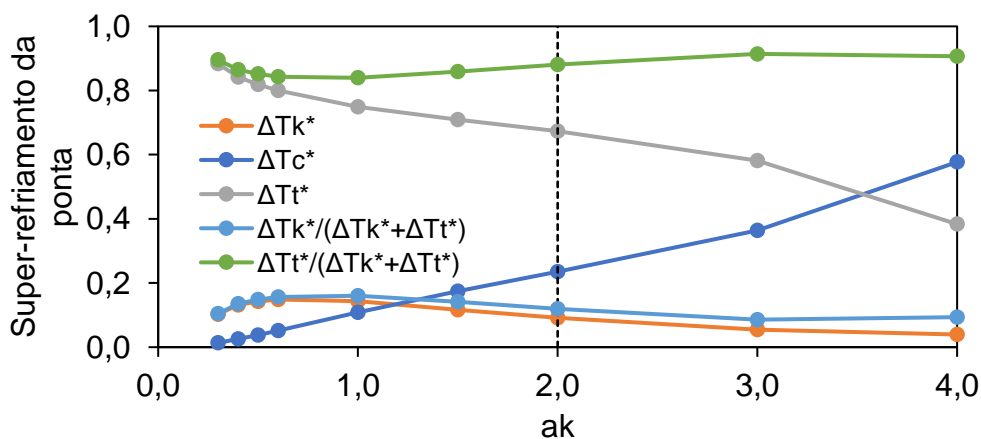
Como consequência do aumento do coeficiente cinético isotrópico (β_0^*), há um aumento em todos os casos das frações de super-resfriamento cinéticos, gradualmente se tornando mais relevante ao crescimento do cristal.



(a)



(b)

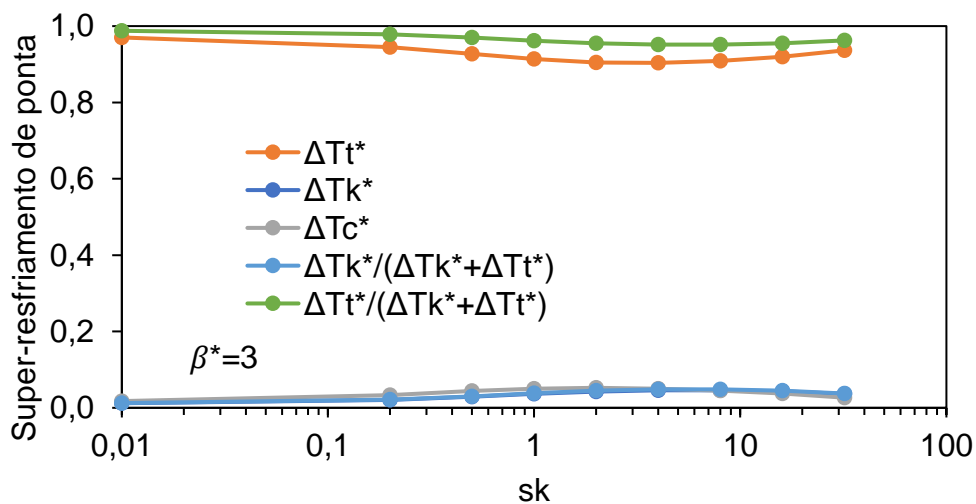


(c)

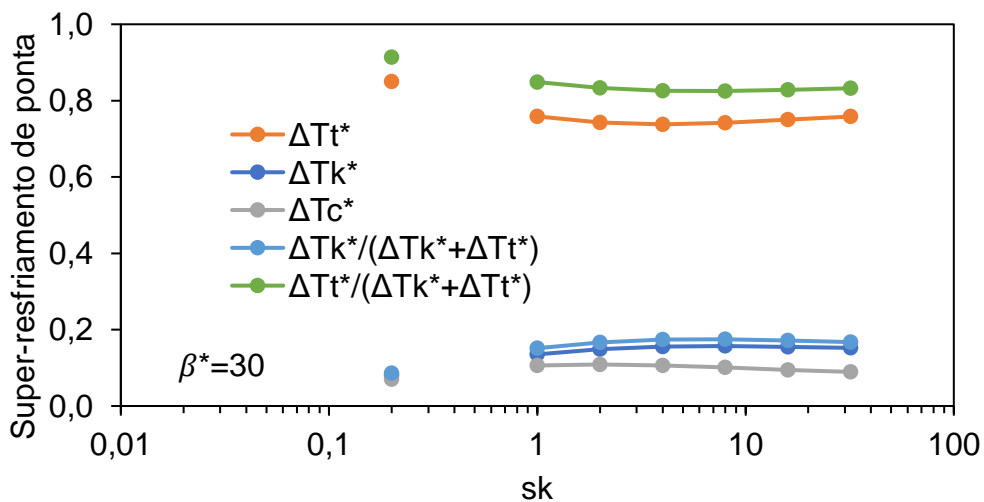
Figura 79 – Frações de super-resfriamentos da interface sólido-líquido nas ponta dendrítica em estado estacionário em função de a_k em $t^*=10^6$ com (a) $\beta_o^* = 3$; (b) $\beta_o^* = 10$; (c) $\beta_o^* = 30$, a linha tracejada indica a posição onde $a_k = 2$, onde sabe-se que o raio de ponta é próximo ao da espessura da interface. Condições: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $s_k = 2$ e $\eta_\gamma = 1$.

Na figura 80 estão apresentados os super-resfriamentos na interface sólido-líquido junto à ponta dendrítica em função de s_k para dois coeficientes cinéticos, onde

é possível verificar que o super-resfriamento térmico têm forte predominância sobre os de curvatura e cinéticos, nas condições estudadas. Neste conjunto de simulações, foram observados baixos valores da fração de super-resfriamento cinético $\frac{\Delta T_k^*}{\Delta T_c^* + \Delta T_k^*}$, que atingiu seu máximo de 0,17 com $\beta^* = 30$ e $s_k = 4$. Como consequência há um menor efeito da anisotropia cinética, desfavorecendo o crescimento dendrítico típico e aumentando os raios de curvatura em detrimento da velocidade de crescimento. Este comportamento foi anteriormente constatado através da variável de comprimento de difusão térmica (Figura 77) que é proporcional ao super-resfriamento térmico $\delta \propto \Delta T_t^*$. Não foi observada nesta série de simulações a separação de ponta para os valores de $s_k \geq 0,01$. Portanto, a orientação preferencial de crescimento ainda é bem definida, impedindo a separação da ponta.



(a)



(b)

Figura 80 – Frações de super-resfriamento cinético ($\Delta T_k^* = -V^* \beta^* / \Delta$), de curvatura ($\Delta T_c^* = -1 / (R^* \Delta)$) e difusivo ($\Delta T_t^* = 1 - \Delta T_k^* - \Delta T_c^*$) da ponta dendrítica em função do coeficiente s_k no tempo $t^* = 2.5 \times 10^5$. Condições: $\Delta = -0.55$, $\varepsilon_o^* = 5$, $\beta_o^* = 3$, $a_k = 1$ e $\eta_\gamma = 1$.

5.2.3 Crescimento com anisotropia simultânea da cinética e energia interfacial

Os resultados neste tópico representam o crescimento dendrítico em condições de propriedades semelhantes aos apresentados no item 5.1.4. No entanto, para que se observe crescimento dendrítico em estado estacionário utilizando coeficientes cinéticos mais elevados, como $\beta_o^* = 30$ (Figura 42), os tempos de simulação necessários para se obter um braço dendrítico principal são inviavelmente longos. Especialmente com elevados valores de a_k , onde algumas orientações possuem $\beta^* = 2^{a_k} \beta_o^*$ que desaceleram o desenvolvimento deste tipo de morfologia. Neste caso, foi optado por realizar simulações em baixo coeficiente cinético ($\beta^* = 3$) e elevado super-resfriamento ($\Delta = -0.5$), resultando em uma aceleração da formação de pontas dendríticas em estado estacionário.

As morfologias simuladas para o tempo $t^* = 10^6$, $\Delta = -0.5$ e $\beta_o^* = 3$ estão apresentadas na Figura 81 e 82, para baixas e altas anisotropias da energia interfacial, respectivamente. Essas figuras mostram o crescimento dendrítico com diferentes anisotropias da energia interfacial (eq. (57)) e do coeficiente cinético (eq. (115)), indicadas novamente abaixo para referência

$$\eta_\gamma(\theta) = \begin{cases} 1 + s_\gamma \cos[j(\theta - \theta_\gamma)] & \text{se } |\theta| > \theta_m \\ \frac{1 + s_\gamma \cos(j\theta_m)}{\cos(\theta_m)} \cos(\theta - \theta_\gamma) & \text{se } |\theta| < \theta_m \end{cases} \quad (130)$$

$$\eta_k(\theta) = \left\{ 1 + \left(\frac{1 + \cos[4(\theta - \theta_k)]}{2} \right)^{s_k} \right\}^{a_k} \quad (131)$$

Mesmo em baixas anisotropias da energia interfacial e coeficiente cinético, representado na Figura 81a, ocorre a formação de um braço dendrítico principal bem definido. Nota-se que nos casos de baixa anisotropia da energia interfacial não houve o aparecimento de instabilidades ao longo do braço dendrítico principal. No entanto, em altas anisotropias da energia interfacial (Figura 82), nota-se a formação de braços primários e início da formação de braços secundários de dendrita com uma tendência à morfologia facetada. Esta pode ser uma evidência de que a anisotropia da energia interfacial com a intensidade adotada auxilia o crescimento de perturbações na interface, tornando-a mais instável. Um comportamento semelhante foi observado nos resultados apresentados por Chen *et al.* (2008) e na Figura 52. Ao se observar a equação de estabilidade morfológica proposta por Norris *et al.* (2008), representado

neste trabalho pela equação (21), não há efeitos significativos do coeficiente cinético sobre a instabilidade da interface, enquanto que orientações com rigidez nula resultam em instabilidade da interface.

Na Figura 83 são apresentadas as inclinações da interface em função do ângulo com o eixo x^* . É possível observar que a ponta nos casos de baixas anisotropias da energia interfacial e cinética possuem uma inclinação contínua (Figura 83a), indicando a ausência de arestas, mesmo com o aumento do termo s_k , assim como observado no formato de Wulff cinético apresentado na Figura 37, representado na Figura 81b. Em casos de elevadas anisotropias (Figura 81c e d e Figura 82c e d) há a formação de arestas, onde são encontrados raios de curvatura da ponta dendrítica na ordem de grandeza da espessura da interface e descontinuidade da orientação da interface (Figura 83). Estes dados corroboram com os resultados apresentados no item 5.1.3 e 5.2.2, em que com $a_k \geq 2$ já é possível observar pontas com raios na ordem da espessura utilizada no modelo de campo de fases, $\varepsilon_o^* = 5$.

Nas condições de anisotropia $s_\gamma = 0,05$ e $a_k = 0,3$ há uma amplitude de orientações de interface menor do que para $a_k = 2$ na faixa entre as coordenadas angulares locais de 30 e 60°. Por outro lado, com $s_\gamma = 0,15$ o inverso é observado, onde a amplitude de orientações de interfaces com $a_k = 0,3$ é maior que com $a_k = 2$. Este comportamento está relacionado com elevada anisotropia do coeficiente cinético, limitando o crescimento a orientações perpendiculares e fixando a amplitude de orientações de interface observadas, características de facetamento semelhantes às observadas nos resultados combinados de crescimento inicial equiaxial (item 5.2.1.3). O coeficiente cinético aplicado com $a_k = 2$ resulta em interfaces com orientações que variam entre valores de 0 e 90°, especialmente com $s_k = 64$. Estas características se assemelham às observadas por Nagashio e Kuribayashi (2005) como dendritas indicadas em seu artigo de dendritas com crescimento principal $\langle 100 \rangle$ e braços secundários na orientação $\langle 100 \rangle$ (indicado no artigo como $\langle 100 \rangle_{\langle 100 \rangle}$), onde os autores verificaram experimentalmente dendritas com angulações de 87° em sua ponta.

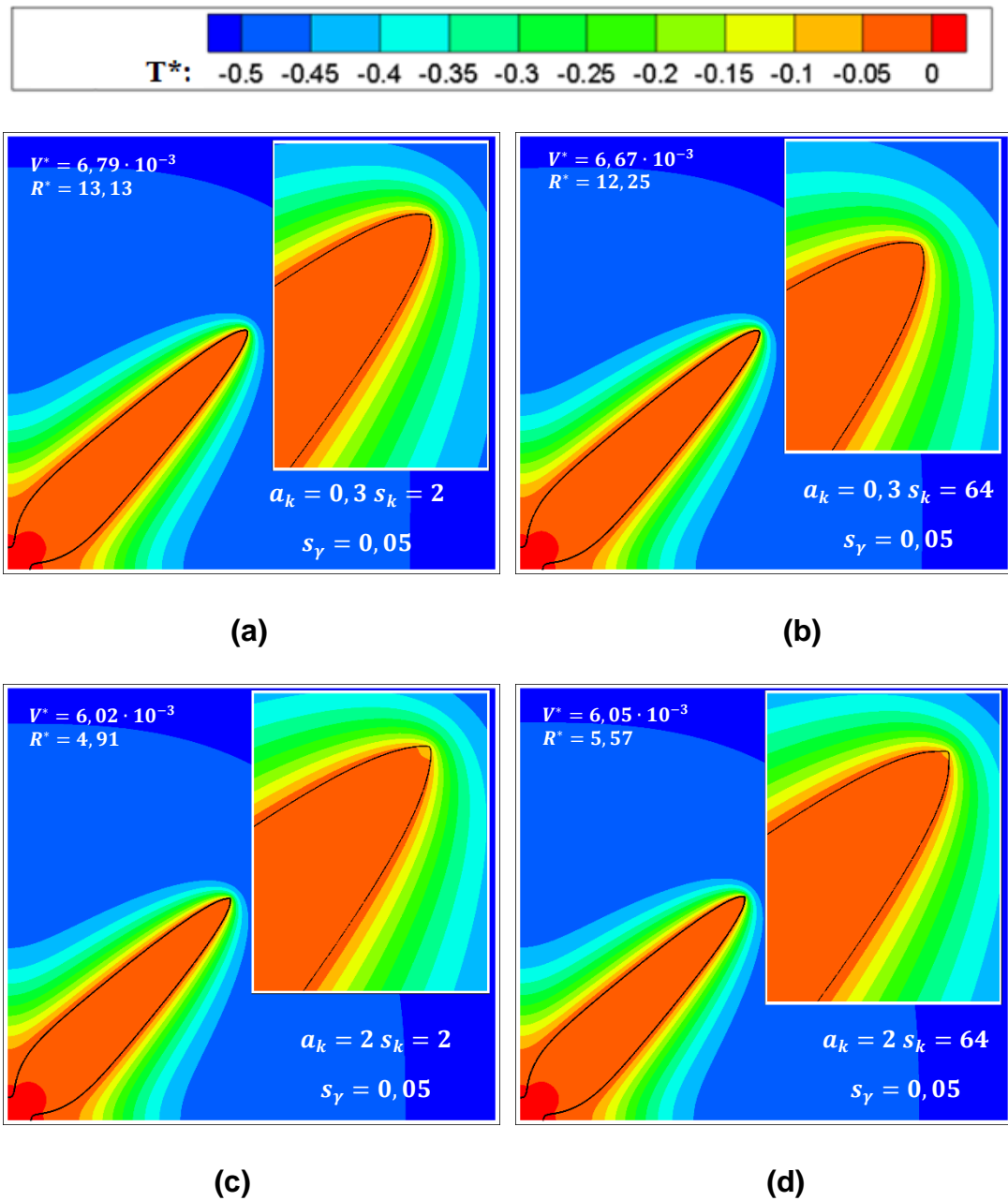


Figura 81 - Imagens calculadas das dendritas equiaxiais com baixas anisotropias da energia interfacial ($s_\gamma = 0.05$) considerando um domínio de 10000×10000 , no instante $t^* = 10^6$, $\Delta = -0.5$ e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$, utilizando os seguintes coeficientes de anisotropia do coeficiente cinético: (a) $a_k = 0.3, s_k = 2$; (b) $a_k = 0.3, s_k = 64$; (c) $a_k = 2, s_k = 2$; (d) $a_k = 2, s_k = 64$. As figuras inseridas apresentam um zoom com distância de 1000 no eixo X^* na região da ponta com os campos de temperatura.

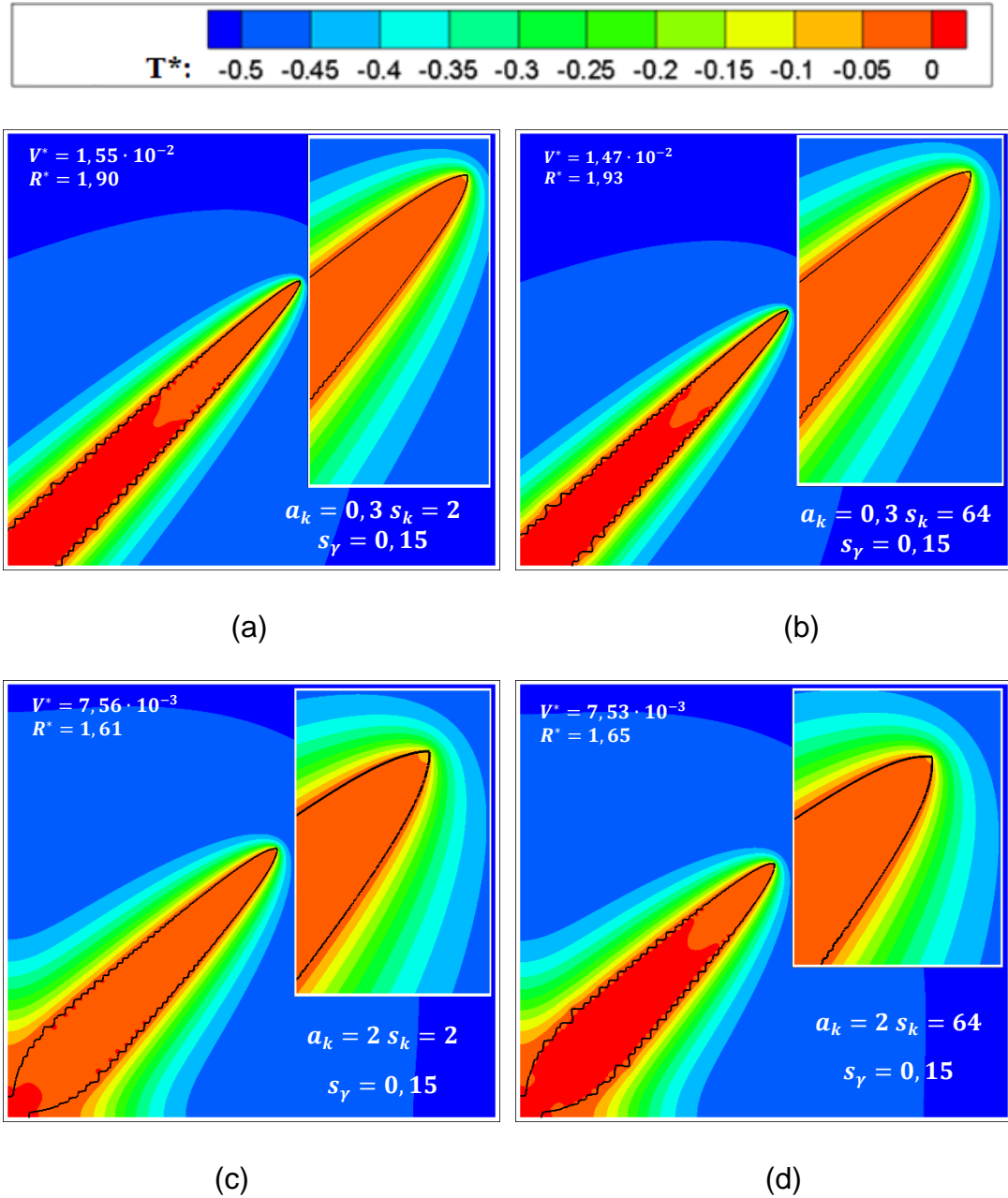
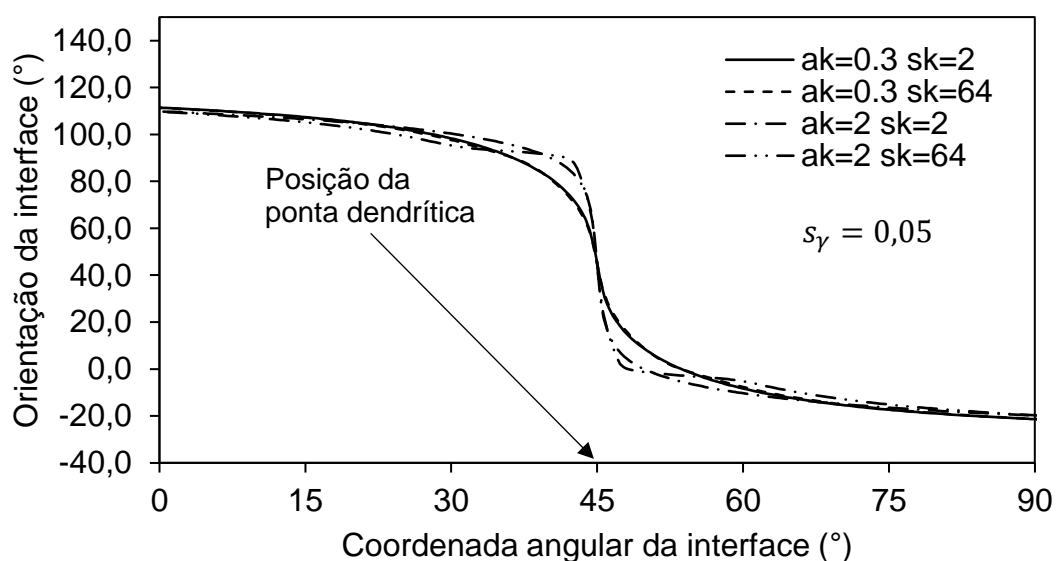
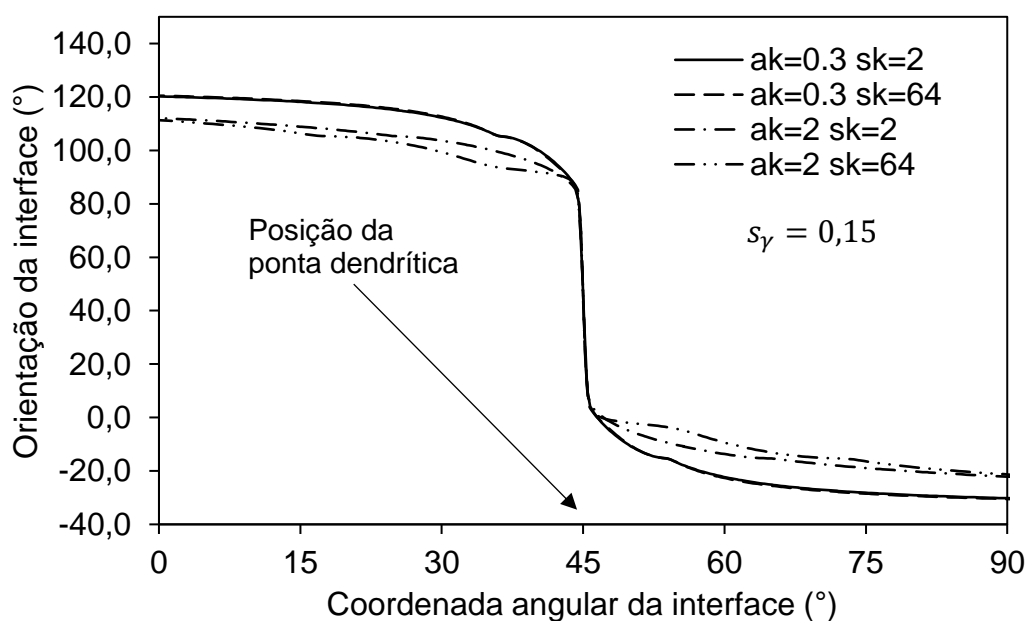


Figura 82 - Imagens calculadas das dendritas equiaxiais com baixas anisotropias da energia interfacial ($s_\gamma = 0.15$) utilizando diferentes condições de anisotropia e considerando um domínio de 20000×20000 nas figuras (a) e (b) e 10000×10000 nas (c) e (d), no instante $t^* = 10^6$, $\Delta = -0.5$ e $\theta_k = 45^\circ$, utilizando os seguintes coeficientes de anisotropia do coeficiente cinético: (a) $a_k = 0.3, s_k = 2$; (b) $a_k = 0.3, s_k = 64$; (c) $a_k = 2, s_k = 2$; (d) $a_k = 2, s_k = 64$. A base da figura em todos os casos representa um comprimento de 10000 no eixo X^* . As figuras inseridas apresentam um zoom com distância de 1000 no eixo X^* na região da ponta com os campos de temperatura.



(a)



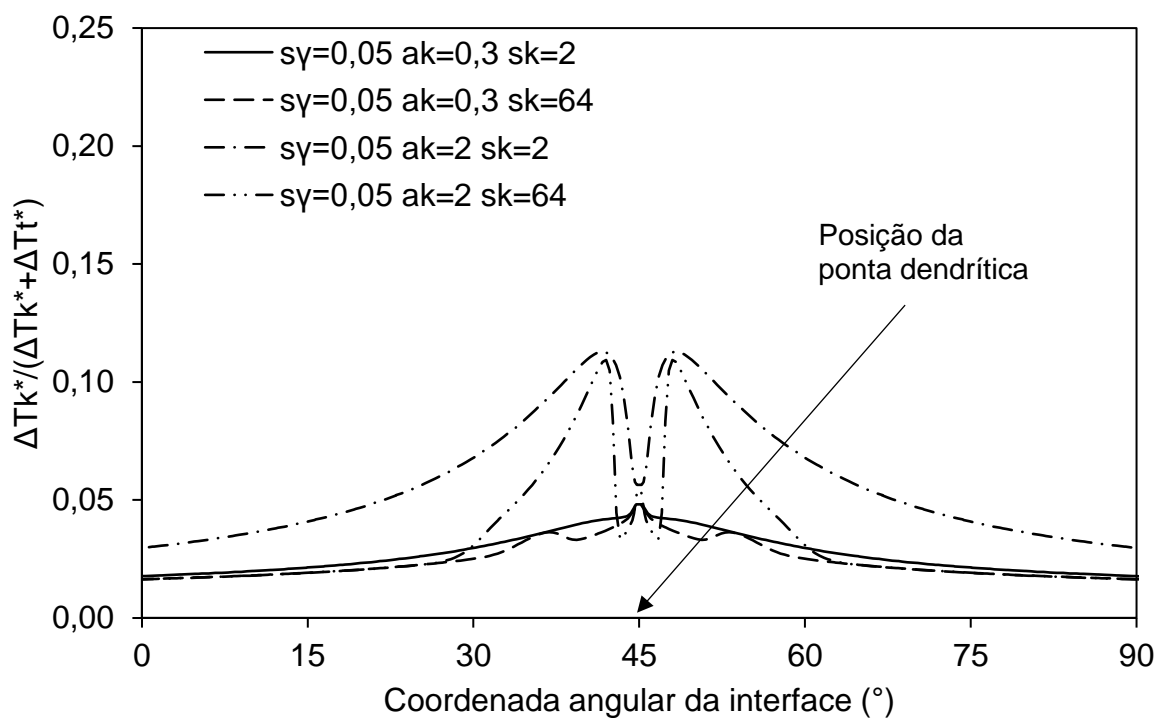
(b)

Figura 83 – Orientação da interface em função do ângulo entre o eixo X^* e a posição da interface, para $s_\gamma = 0,05$ (a) e $s_\gamma = 0,15$ (b), nas seguintes condições: $\beta^* = 3$; $\Delta = -0,5$ e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$.

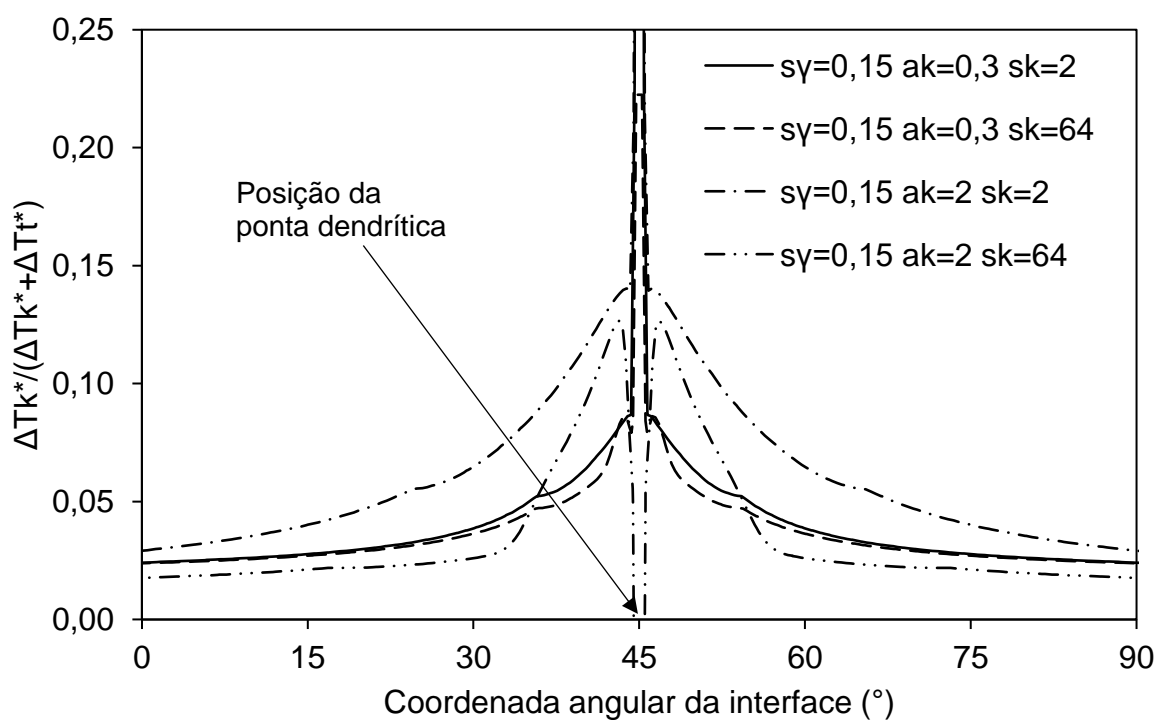
Nas descontinuidades de orientação local da interface observadas na Figura 83, a curvatura da ponta resulta em menor super-resfriamento disponível para o crescimento, mas possui a maior fração cinética devido à velocidade adquirida. Na Figura 84 está apresentada a razão entre o super-resfriamento cinético (ΔT_k^*) e o super-resfriamento disponível para impulsionar as duas etapas cinéticas crescimento

$(\Delta T_k^* + \Delta T_t^*)$, na forma $\frac{\Delta T_k^*}{\Delta T_k^* + \Delta T_t^*}$ em função da coordenada angular dos pontos da interface, calculados a partir dos dados apresentados figuras 81 e 82. Os casos estudados de crescimento dendrítico possuem pequenos raios de ponta que estão localizadas à um ângulo de 45° na Figura 84. Devido à maior velocidade da interface, há uma elevada fração de super-resfriamento cinético próximos à esta região. Comportamentos semelhantes foram observados por Choi *et al.* (2015), ao comparar os modelos com a regularização utilizada neste trabalho à proposta por Taylor e Cahn (1998), onde indicou que a presença de arestas possivelmente muda o comportamento da dendrita limitada pela difusão de calor para uma limitada pela cinética e difusão. Este comportamento pode ser verificado nas proximidades de arestas em elevadas anisotropias da energia interfacial, onde a ponta possui uma maior fração $\frac{\Delta T_k^*}{\Delta T_k^* + \Delta T_t^*}$, aumentando de $\sim 0,05$ a $\sim 0,25$.

A velocidade local e normal de crescimento da interface e sua curvatura nas demais orientações distantes da ponta é baixa em comparação à da direção preferencial de crescimento. Portanto, nessas regiões, o efeito da redução da curvatura em ΔT_c^* resulta em uma maior disponibilidade de super-resfriamento na interface, que é majoritariamente consumida pela difusividade térmica do sistema, visto que as velocidades encontradas são baixas e ΔT_k^* torna-se reduzido. Além disso, o mesmo comportamento em torno da ponta dendrítica referente à fração de super-resfriamento cinético (Figura 84) foi observado no item 5.1.4 na discussão referente à Figura 43. Nessa discussão, a divergência de comportamento das funções de anisotropia da energia interfacial e do coeficiente cinético em função de θ , proporcionam uma diminuição do impedimento cinético ao crescimento (ΔT_k^* menor) e o super-resfriamento de difusão torna-se mais proeminente. Assim que a função de η_k causa um aumento do coeficiente cinético β^* , há um aumento do super-resfriamento cinético ΔT_k^* , pois há uma combinação de altas velocidades por estar próximo à ponta e baixas energia interfaciais. Estes resultados indicam que possivelmente, com o aumento do coeficiente cinético ou o super-resfriamento, estas orientações que possuem pouco impedimento ao crescimento por parte da cinética, irão desaparecer do formato e será gerada uma maior descontinuidade na inclinação da dendrita.



(a)



(b)

Figura 84 - Razão do super-resfriamento cinético com os super-resfriamentos de curvatura e cinético em função da coordenada angular dos pontos da interface próximos à ponta dendrítica para $s_\gamma = 0.05$ (a) e $s_\gamma = 0.15$ (b), nas seguintes condições: $\beta^* = 3$; $\Delta = -0.5$, e $\theta_k = \theta_\gamma = 45^\circ$.

6 Conclusões

Foi implementado um modelo de campo de fases em domínio unidimensional e bidimensional com interface fina, com regularização da função de anisotropia da energia interfacial e uma função de anisotropia do coeficiente cinético que promove a formação de facetas para simulação do crescimento equiaxial de um sólido em um líquido semi-infinito e super-resfriado.

Simulações quantitativas do crescimento radial unidimensional cilíndrico e esférico foram obtidas com espessuras iguais ou menores que 0,125 vezes o menor raio do problema e um perfil inicial da variável de fase obtido em condições de equilíbrio. Além disso, a aproximação de equilíbrio local da interface para metais com baixas anisotropias, como o Al, não é adequada para se obter resultados quantitativos durante o crescimento inicial do sólido.

Com a implementação de elevadas anisotropias da energia interfacial com regularização aplicada neste trabalho (quando $s_\gamma > s_\gamma^c = 0,0\bar{6}$) foi verificado que na teoria clássica há a formação de pontas nos formatos de Wulff de equilíbrio. No modelo de campo de fases, raios de ponta do formato Wulff de equilíbrio e da morfologia dendrítica na ordem de grandeza da espessura da interface são observados. Mesmo não possuindo a resolução para verificação das arestas presentes no modelo clássico, o modelo de campo de fases implementado é capaz de chegar à morfologia do formato Wulff de equilíbrio e foi possível verificar a convergência de velocidade de ponta com a diminuição da espessura da interface até cinco vezes o comprimento de capilaridade para um super-resfriamento de até $\Delta = -0,55$ em crescimentos dendríticos.

A presença de elevadas anisotropias do coeficiente cinético pode também resultar em arestas quando $a_k = 2$ no formato do Wulff cinético com $\beta_o^* = 30$ e $\Delta = -0,55$ e no crescimento dendrítico, utilizando coeficientes cinéticos β_o^* entre 3 e 30. Com o aumento do termo a_k , há inicialmente um aumento de velocidade da ponta devido à melhor difusão de calor do formato dendrítico. No entanto, com $a_k > 1,5$ para $\beta_o^* = 3$, $a_k > 1$ para $\beta_o^* = 10$ e $a_k > 0,6$ para $\beta_o^* = 30$, há a redução da velocidade devido a um aumento do ângulo interno entre as paredes laterais da ponta dendrítica (formação de facetas), aumentando a espessura de difusão térmica (dificultando a transferência de calor da interface para o interior do líquido), causando a diminuição

da velocidade de crescimento. O aumento da variável s_k , resulta em um aumento da velocidade e diminuição do raio, resultado da melhor capacidade de difusão de calor (representado pela diminuição da espessura de difusão térmica) no líquido. Em valores de $s_k \geq 4$, há um aumento do raio e espessura de difusão térmica, e diminuição da velocidade.

Em todos os tipos de anisotropia aplicados (anisotropias da energia interfacial e/ou do coeficiente cinético), há um desvio das aproximações previstas pelas teorias baseadas no modelo clássico de solidificação clássicas quando a sua intensidade é relativamente alta. O número de Peclet diminui com o aumento das anisotropias s_γ e a_k e com o aumento do coeficiente cinético β_o^* , distanciando-se do calculado a partir da teoria de Ivantsov. Com o aumento de s_γ de 0,02 a 0,25, o número de Peclet varia entre 0,173 e 0,09 e com o aumento de a_k de 0,3 a 4 com $\beta_o^* = 30$, o número de Peclet varia entre 0,128 e 0,011. Com ambas as anisotropias elevadas, foi possível observar estruturas dendríticas que possuem arestas formadas por facetas, que já em baixo coeficiente cinético de $\beta_o^* = 3$ foi possível observar estruturas com características qualitativamente semelhantes às observadas para o crescimento de dendritas de Si, com 90° entre cada faceta.

7 Referências

ABRAMOWITZ, M; STEGUN, I. A. *Handbook of Mathematical functions with Formulas, Graphs, Mathematical Tables*. 10. ed. [S.l.]: National Bureau of Standards, 1972.

ALBANI, Marco *et al.* Competition Between Kinetics and Thermodynamics During the Growth of Faceted Crystal by Phase Field Modeling. *physica status solidi (b)*, v. 256, n. 7, p. 1800518, 9 jul. 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.201800518>>.

ALBANI, Marco *et al.* Faceting of Si and Ge crystals grown on deeply patterned Si substrates in the kinetic regime: phase-field modelling and experiments. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 18825, 22 dez. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-98285-1>>.

ALEXANDROV, D. V.; GALENKO, P. K. Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport. *Acta Materialia*, v. 137, p. 64–70, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.022>>.

ALEXANDROV, D V; GALENKO, P K. Thermo-solutal and kinetic regimes of an anisotropic dendrite growing under forced convective flow. *Phys Chem Chem Phys*, v. 17, n. 29, p. 19149–19161, 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26135361>>.

ALEXANDROV, Dmitri V.; GALENKO, Peter K. Selection criterion of stable dendritic growth at arbitrary Péclet numbers with convection. *Physical Review E*, v. 87, n. 6, p. 062403, 7 jun. 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.87.062403>>.

ALEXANDROV, Dmitri V; GALENKO, Peter K. The shape of dendritic tips. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 378, n. 2171, p. 20190243, 15 maio 2020. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2019.0243>>.

ALLEN, Samuel M.; CAHN, John W. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metallurgica*, v. 27, n. 6, p. 1085–1095, jun. 1979. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1744102>>.

APTE, Pankaj A.; ZENG, X. C. Anisotropy of crystal-melt interfacial free energy of silicon by simulation. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 22, p. 221903, 2 jun. 2008. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2937444>>.

ATA, Pinar *et al.* Solid–Liquid Interfacial Energy of Solid Succinonitrile in Equilibrium with Succinonitrile–(D)Camphor–Aminomethylpropanediol Eutectic Liquid. *International Journal of Thermophysics*, v. 37, n. 1, p. 1–13, 2016.

BAYENDER, B *et al.* Solid–liquid surface energy of pivalic acid. *Journal of Crystal Growth*, v. 194, n. 1, p. 119–124, nov. 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024898005338>>.

BEATTY, Kirk M.; JACKSON, Kenneth A. Monte Carlo modeling of silicon crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 211, n. 1, p. 13–17, 2000.

BERGMANN, S *et al.* Anisotropic solid–liquid interface kinetics in silicon: an atomistically informed phase-field model. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 25, n. 6, p. 065015, 1 set. 2017. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-651X/aa7862>>.

BOETTINGER, W. J. *et al.* Phase-Field Simulation of Solidification. *Annual Review of Materials Research*, v. 32, n. 1, p. 163–194, ago. 2002. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.32.101901.155803>>.

BOLLADA, P. C.; JIMACK, P. K.; MULLIS, A. M. Faceted and dendritic morphology change in alloy solidification. *Computational Materials Science*, v. 144, n. December, p. 76–84, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.12.007>>.

BOUKOUVALA, Christina; DANIEL, Joshua; RINGE, Emilie. Approaches to modelling the shape of nanocrystals. *Nano Convergence*, v. 8, n. 1, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s40580-021-00275-6>>.

BRAGARD, Jean *et al.* Linking Phase-Field and Atomistic Simulations to Model Dendritic Solidification in Highly Undercooled Melts. *Interface Science*, v. 10, n. 2/3, p. 121–136, 10 dez. 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1015815928191>>.

BRANDES, E. A.; BROOK, G. B. *Smithells Metals Reference Book*. 7. ed. Bath: Butterworth Heinemann, 1992.

BRENER, E. A. Effects of surface energy and kinetics on the growth of needle-like dendrites. *Journal of Crystal Growth*, v. 99, n. 1–4, p. 165–170, 1990.

BRENER, E.A.; MEL'NIKOV, V.I. Pattern selection in two-dimensional dendritic growth. *Advances in Physics*, v. 40, n. 1, p. 53–97, fev. 1991. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018739100101472>>.

BRENER, E.A.; MEL'NIKOV, V.I. Two-dimensional dendritic growth at arbitrary Peclet number. *Journal de Physique*, v. 51, n. 2, p. 157–166, 1990. Disponível em: <<http://www.edpsciences.org/10.1051/jphys:01990005102015700>>.

BRIELS, W.; TEPPER, H. Crystal Growth of the Lennard-Jones (100) Surface by Means of Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 25, p. 5074–5077, 1997. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.5074>>.

BROUGHTON, J. Q.; GILMER, G. H.; JACKSON, K. A. Crystallization rates of a Lennard-Jones liquid. *Physical Review Letters*, v. 49, n. 20, p. 1496–1500, 1982.

BRYANT, Benjamin N. *et al.* Quasi-equilibrium crystal shapes and kinetic Wulff plots for gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, v. 369, p. 14–20, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.01.031>>.

BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANK, F. C. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 243, n. 866, p. 299–358, 12 jun. 1951. Disponível em: <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.1951.0006>>.

BUTA, Dorel; ASTA, Mark; HOYT, Jeffrey J. Kinetic coefficient of steps at the Si(111) crystal-melt interface from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 127, n. 7, p. 074703, 21 ago. 2007. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2754682>>.

CAHN JOHN E., John W Hilliard. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 28, n. 2, p. 258–267, 1958. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1744102>>.

CAHN, J. W.; CARTER, W. C. Crystal shapes and phase equilibria: A common mathematical basis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27, n. 6, p. 1431–1440, jun. 1996. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02649804>>.

CAHN, John W; HILLIG, W.B; SEARS, G.W. The molecular mechanism of solidification. *Acta Metallurgica*, v. 12, n. 12, p. 1421–1439, dez. 1964. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616064901300>>.

CANTÙ, G.; POPESCU, A.; MILLER, W. Grain growth of silicon. *Acta Materialia*, v. 60, n. 19, p. 6755–6761, 2012.

CARSLAW, H.S.; JAEGER, J.C. *Conduction of Heat in Solids*. 2. ed. London: Oxford University Press, 1959.

CELESTINI, Franck; DEBIERRE, Jean-Marc. Measuring kinetic coefficients by molecular dynamics simulation of zone melting. *Physical Review E*, v. 65, n. 4, p. 041605, 3 abr. 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.65.041605>>.

CHEN, C. C.; LIN, H. K.; LAN, C. W. Phase field modeling with large interface thickness and undercooling. *Journal of Crystal Growth*, v. 385, p. 121–126, 2014.

CHEN, G. Y.; LAN, C. W. On the growth orientation of twin-related faceted dendrites. *Scripta Materialia*, v. 125, p. 54–57, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.005>>.

CHEN, G.Y.; LIN, H.K.; LAN, C.W. Phase-field modeling of twin-related faceted dendrite growth of silicon. *Acta Materialia*, v. 115, p. 324–332, ago. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.008>>.

CHEN, Long-Qing. Phase -Field Models for Microstructure Evolution. *Annual Review of Materials Research*, v. 32, n. 1, p. 113–140, 2002. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041>>.

CHEN, Ming Wen *et al.* The effect of interfacial kinetics on the morphological stability of a spherical particle. *Journal of Crystal Growth*, v. 362, n. 1, p. 20–23, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2012.02.042>>.

CHEN, MingWen; WANG, ZiDong; XU, JianJun. The evolution and morphological stability of a spherical crystal. *Science in China Series E: Technological Sciences*, v.

51, n. 3, p. 225–243, mar. 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11431-008-0027-7>>.

CHEN, Zhi; CHEN, Chang-le; HAO, Li-mei. Numerical simulation of facet dendrite growth. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 18, n. 4, p. 938–943, ago. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632608601624>>.

CHIU, Pao-Hsiung; LIN, Yan-Ting. A conservative phase field method for solving incompressible two-phase flows. *Journal of Computational Physics*, v. 230, n. 1, p. 185–204, jan. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021999110005243>>.

CHOI, Jaeho *et al.* A comparative study of dendritic growth by using the extended Cahn–Hilliard model and the conventional phase-field model. *Acta Materialia*, v. 84, p. 55–64, fev. 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645414007836>>.

COLIN, Jérôme; VOORHEES, Peter W. Morphological instability of a solid sphere of dilute ternary alloy growing by diffusion from its melt. *Journal of Crystal Growth*, v. 448, p. 17–20, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.041>>.

CORIELL, S. R.; TURNBULL, D. Relative roles of heat transport and interface rearrangement rates in the rapid growth of crystals in undercooled melts. *Acta Metallurgica*, v. 30, n. 12, p. 2135–2139, 1982.

CORIELL, S.R. R.; HARDY, S.C. C.; SEKERKA, R.F. F. A non-linear analysis of experiments on the morphological stability of ice cylinders freezing from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, v. 11, n. 1, p. 53–67, out. 1971. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002202487190162X>>.

CORIELL, S.R.; SEKERKA, R.F. The effect of the anisotropy of surface tension and interface kinetics on morphological stability. *Journal of Crystal Growth*, v. 34, n. 2, p. 157–163, jul. 1976. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444635815099905>>.

CRANK, John. *Free and Moving Boundary Problems*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1987.

DANTZIG, J.A.; RAPPAZ, M. *Solidification*. 2. ed. [S.l.]: EPFL Press, 2016.

DAVIDCHACK, Ruslan; LAIRD, Brian. Direct Calculation of the Hard-Sphere Crystal /Melt Interfacial Free Energy. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 22, p. 4751–4754, 2000.

DEB NATH, Sankar Kumar *et al.* A Molecular Dynamics Study of Partitionless Solidification and Melting of Al–Cu Alloys. *ISIJ International*, v. 57, n. 10, p. 1774–1779, 2017.

DEBIERRE, Jean Marc *et al.* Phase-field approach for faceted solidification. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 68, n. 4 1, p. 416041–4160413, 2003. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-7244255486&partnerID=tZOtx3y1>>.

DEBROY, Partha P.; SEKERKA, Robert F. Weakly nonlinear morphological instability of a cylindrical crystal growing from a pure undercooled melt. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 53, n. 6, p. 6244–6252, 1996.

DEMANGE, Gilles; PATTE, Renaud; ZAPOLSKY, Helena. Induced side-branching in smooth and faceted dendrites: theory and phase-field simulations. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 380, n. 2217, 21 fev. 2022. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2020.0304>>.

DOBRAVEC, Tadej; MAVRIČ, Boštjan; ŠARLER, Božidar. Reduction of discretisation-induced anisotropy in the phase-field modelling of dendritic growth by meshless approach. *Computational Materials Science*, v. 172, n. May 2019, p. 109166, fev. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109166>>.

DU, Danxu *et al.* Systematic prediction of kinetically limited crystal growth morphologies. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 15, p. 1–4, 2005.

DUFFAR, Thierry; NADRI, Amal. On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth. *Scripta Materialia*, v. 62, n. 12, p. 955–960, 2010.

ECHEBARRIA, Blas *et al.* Quantitative phase-field model of alloy solidification. *Physical Review E*, v. 70, n. 6, p. 061604, 17 dez. 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.70.061604>>.

EGGLESTON, J.J.; MCFADDEN, G.B.; VOORHEES, P.W. A phase-field model for highly anisotropic interfacial energy. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 150, n. 1–2, p. 91–103, mar. 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167278900002220>>.

EINSTEIN, T. L. Equilibrium Shape of Crystals. *Handbook of Crystal Growth: Second Edition*. [S.l: s.n.], 2014. v. 1. p. 215–264.

EMADI, D.; WHITING, V. Determination of solidification characteristics of al-si alloys by thermal analysis. *Transactions AFS*, p. 285–296, 2002.

FENG, Xiaobing; LAIRD, Brian B. Calculation of the crystal-melt interfacial free energy of succinonitrile from molecular simulation. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 4, p. 2–7, 2006.

FLECK, M. *et al.* On phase-field modeling with a highly anisotropic interfacial energy. *European Physical Journal Plus*, v. 126, n. 10, p. 1–11, 2011.

FUJIWARA, K. *et al.* Growth mechanism of the Si <110> faceted dendrite. *Physical Review B*, v. 81, n. 22, p. 224106, 14 jun. 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.224106>>.

FUJIWARA, Kozo. Crystal growth behaviors of silicon during melt growth processes. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, 2012.

GALENKO, Peter; SOBOLEV, Sergei. Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys. *Physical Review E*, v. 55, n. 1, p. 343–352, 1997. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.55.343>>.

GLICKSMAN, M. E.; SCHAEFER, R. J.; AYERS, J. D. Dendritic growth-A test of theory. *Metallurgical Transactions A*, v. 7, n. 11, p. 1747–1759, 1976.

GLICKSMAN, Martin Eden. *Principles of Solidification*. 1. ed. New York, NY: Springer New York, 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-7344-3>>.

GONZÁLEZ-CINCA, R. *et al.* Phase-field simulations and experiments of faceted growth in liquid crystals. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 99, n. 2–3, p. 359–368, 1996. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167278996001625>>.

GRÁNÁSY, László *et al.* Phase-field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids – A review. *Progress in Materials Science*, v. 106, n. October 2018, p. 100569, dez. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.05.002>>.

GÜNDÜZ, M.; HUNT, J.D. The measurement of solid-liquid surface energies in the Al-Cu, Al-Si and Pb-Sn systems. *Acta Metallurgica*, v. 33, n. 9, p. 1651–1672, set. 1985. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616085901610>>.

HAHN, D. W.; OZISIK, M. Necati. *Heat Conduction*. 3. ed. New Jersey: Wiley, 1993.

HAN, Jaegeun; SHARMA, Bharatkumar. *Learn CUDA Programming*. 1. ed. Mumbai: Packt Publishing, 2019.

HANH, D.W.; ÖZİŞIK, M. N. *Heat Conduction*. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2012.

HAXHIMALI, Tomorr *et al.* Orientation selection in dendritic evolution. *Nature Materials*, v. 5, n. 8, p. 660–664, 9 ago. 2006. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1693>>.

HERRING, C. The use of classical macroscopic concepts in surface energy problems. In: GOMER, R.; SMITH, C.S. (Org.). *Structure and Properties of Solid Surfaces*. 1. ed. Chicago: University of Chigago Press, 1953. p. 5–81.

HESKETH, Peter J. Surface Free Energy Model of Silicon Anisotropic Etching. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 140, n. 4, p. 1080, 1993. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2056201>>.

HOYT, J. J.; ASTA, Mark; KARMA, Alain. Method for Computing the Anisotropy of the Solid-Liquid Interfacial Free Energy. *Physical Review Letters*, v. 86, n. 24, p. 5530–5533, 11 jun. 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.5530>>.

HOYT, J.J. *et al.* Kinetic phase field parameters for the Cu–Ni system derived from atomistic computations. *Acta Materialia*, v. 47, n. 11, p. 3181–3187, set. 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645499001895>>.

HOYT, J.J.; ASTA, Mark; KARMA, Alain. Atomistic Simulation Methods for Computing the Kinetic Coefficient in Solid-Liquid Systems. *Interface Science*, v. 10, n. 2/3, p. 181–189, 2002. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/A:1015828330917>>.

HURLE, D. T.J.; RUDOLPH, P. A brief history of defect formation, segregation, faceting, and twinning in melt-grown semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, v. 264, n. 4, p. 550–564, 2004.

IHLE, T. Competition between kinetic and surface tension anisotropy in dendritic growth. *The European Physical Journal B*, v. 16, n. 2, p. 337–344, jul. 2000. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/PL00011060>>.

JACKSON, K. A.; CHALMERS, Bruce. KINETICS OF SOLIDIFICATION. *Canadian Journal of Physics*, v. 34, n. 5, p. 473–490, maio 1956. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/p56-054>>.

JACKSON, K.A. On the theory of crystal growth: Growth of small crystals using periodic boundary conditions. *Journal of Crystal Growth*, v. 3–4, p. 507–517, jan. 1968. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002202486890211X>>.

JIAN, Zengyun; KURIBAYASHI, Kazuhiko; JIE, Wanqi. Critical undercoolings for the transition from the lateral to continuous growth in undercooled silicon and germanium. *Acta Materialia*, v. 52, n. 11, p. 3323–3333, jun. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645404001776>>.

JOKISAARI, A. M. *et al.* Benchmark problems for numerical implementations of phase field models. *Computational Materials Science*, v. 126, p. 139–151, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.09.022>>.

JOSEF STEFAN. Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere. *Sitzungsberichte de Mathematisch–Naturawissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen, Akademie der Wissenschaften*, v. 98, n. 2a, p. 965–983, 1889.

KANG, Keonwook; WEINBERGER, Chris; CAI, Wei. *A short essay on variational calculus*. 2006. 1–10 f. Stanford University, 2006. Disponível em:

<http://micro.stanford.edu/~caiwei/Forum/2006-05-03-VarCalc/vari_calculus_v04.pdf>.

KARMA, Alain; RAPPEL, Wouter-Jan. Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics. *Physical Review E*, v. 53, n. 4, p. R3017–R3020, 1 abr. 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.53.R3017>>.

KARMA, Alain; RAPPEL, WouterJan. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. *Physical Review E*, v. 57, n. 4, p. 4323–4349, 1 abr. 1998. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018739100101472>>.

KASAJIMA, Hisashi *et al.* Phase-field modeling for facet dendrite growth of silicon. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, n. 6, p. 553–557, 2003.

KIM, Seong Gyoon; KIM, Won Tae. Phase field modeling of dendritic growth with high anisotropy. *Journal of Crystal Growth*, v. 275, n. 1–2, p. 355–360, fev. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804014782>>.

KIM, Won Tae *et al.* Pattern formation during stationary heating and zone melting recrystallization of a silicon thin film. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30, n. 13, p. 807–813, mar. 1999. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11661-999-1013-9>>.

KING, J. R.; EVANS, J. D. Regularization by kinetic undercooling of blow-up in the ill-posed Stefan problem. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, v. 65, n. 5, p. 1677–1707, 2005.

KOBAYASHI, Ryo. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. *Physica D*, v. 63, p. 410–423, 1993.

KURZ, W.; FISHER, D. J. *Fundamentals of Solidification*. 4. ed. [S.l.]: CRC Press, 1998.

KURZ, Wilfried; FISHER, David J.; TRIVEDI, Rohit. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys: dendrites and cells from 1700 to 2000. *International Materials Reviews*, v. 64, n. 6, p. 311–354, 18 ago. 2019. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09506608.2018.1537090>>.

LANGER, J. S. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Reviews of Modern Physics*, v. 52, n. 1, p. 1–28, 1 jan. 1980. Disponível em: <<https://journals.aps.org/rmp/pdf/10.1103/RevModPhys.52.1>>.

LANGER, J. S.; MÜLLER-KRUMBHAAR, J. Stability effects in dendritic crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 42, n. C, p. 11–14, 1977.

LAXMIPATHY, V. Pavan *et al.* A Two-Dimensional Phase-Field Investigation on Unidirectionally Solidified Tip-Splitting Microstructures. *Metals*, v. 12, n. 3, p. 376, 22 fev. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-4701/12/3/376>>.

LEUNG, Benjamin *et al.* Using the kinetic Wulff plot to design and control nonpolar and semipolar GaN heteroepitaxy. *Semiconductor Science and Technology*, v. 27, n. 2, 2012.

LIGHTFOOT, Edwin N.; BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E. *Transport Phenomena Revised*. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2019.

LIN, H. K.; CHEN, H. Y.; LAN, C. W. Phase field modeling of facet formation during directional solidification of silicon film. *Journal of Crystal Growth*, v. 385, p. 134–139, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.01.052>>.

LIN, H. K.; LAN, C. W. Three-dimensional phase field modeling of silicon thin-film growth during directional solidification: Facet formation and grain competition. *Journal of Crystal Growth*, v. 401, p. 740–747, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.02.016>>.

LIN, H.K. K.; CHEN, C.C. C.; LAN, C.W. W. A simple anisotropic surface free energy function for three-dimensional phase field modeling of multi-crystalline crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 362, n. 1, p. 62–65, jan. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2012.01.004>>.

LIN, H.K. K.; CHEN, H.Y. Y.; LAN, C.W. W. Adaptive phase field modeling of morphological instability and facet formation during directional solidification of SiGe alloys. *Journal of Crystal Growth*, v. 385, p. 44–48, jan. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.04.059>>.

LIPTON, J.; KURZ, W.; TRIVEDI, R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys. *Acta Metallurgica*, v. 35, n. 4, p. 957–964, 1987.

LIU, S.H.; CHEN, C.C.; LAN, C.W. Phase field modeling of crystal growth with nonlinear kinetics. *Journal of Crystal Growth*, v. 362, n. 1, p. 106–110, jan. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.10.032>>.

MACIEL, Rodrigo Ramalho; MARTORANO, Marcelo Aquino. *EqSol-MCF (Solidificação Equiaxial - Modelo de Campo de Fases)*. . Brasil: [s.n.], 2020

MACIEL, Rodrigo Ramalho; MARTORANO, Marcelo de Aquino. ESTUDO DO MODELO DE CAMPO DE FASES PARA DIFERENTES ESPESSURAS DE INTERFACE. out. 2017, São Paulo: Editora Blucher, out. 2017. p. 1095–1106. Disponível em: <<http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/estudo-do-modelo-de-campo-de-fases-para-diferentes-espessuras-de-interface>>.

MACIEL, R.R.; MARTORANO, M.A. Quantitative phase-field simulations of globulitic solidification from the critical nucleus with the effects of interface curvature and attachment kinetics. *Computational Materials Science*, v. 198, p. 110672, out. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110672>>.

MARTIOUCHEV, L. M.; SELEZNEV, V. D.; KUZNETSOVA, I. E. Application of the principle of maximum entropy production to the analysis of the morphological stability of a growing crystal. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 91, n. 1, p. 132–143, 2000.

MARTORANO, M a; FORTES, M a; PADILHA, A F. A numerical method for curvature driven boundary migration. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 14, n. 1, p. 83–98, 1 jan. 2006. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0965-0393/14/1/007>>.

MARTYUSHEV, L. M.; SEREBRENNIKOV, S. V. Morphological stability of a crystal with respect to arbitrary boundary perturbations. *Technical Physics Letters*, v. 32, n. 7, p. 614–617, 2006.

MARUYAMA, M. *et al.* Shocks and curvature dynamics: A test of global kinetic faceting in crystals. *Physical Review Letters*, v. 85, n. 12, p. 2545–2548, 2000.

MCFADDEN, G. B. *et al.* Phase-field models for anisotropic interfaces. *Physical Review E*, v. 48, n. 3, p. 2016–2024, 1993.

MEIRON, Daniel I. Selection of steady states in the two-dimensional symmetric model of dendritic growth. *Physical Review A*, v. 33, n. 4, p. 2704–2715, 1 abr. 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.33.2704>>.

MELLENDEZ, A.J.; BECKERMANN, C. Measurements of dendrite tip growth and sidebranching in succinonitrile–acetone alloys. *Journal of Crystal Growth*, v. 340, n. 1, p. 175–189, fev. 2012.

MILLER, W. *et al.* Cellular growth of single crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 310, n. 7–9, p. 1405–1409, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024807010226>>.

MILLER, W. Some remarks on the undercooling of the Si(1 1 1) facet and the “monte Carlo modeling of silicon crystal growth” by Kirk M. Beatty & Kenneth A. Jackson, J. Crystal Growth 211 (2000) 13. *Journal of Crystal Growth*, v. 325, n. 1, p. 101–103, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.03.031>>.

MILLER, W.; POPESCU, A. Micro structures in the grain evolution during solidification of silicon: Phase field calculations. *Acta Materialia*, v. 140, p. 1–9, 2017.

MILLER, W.; POPESCU, A.; CANTÙ, G. Solidification of multicrystalline silicon—simulation of micro-structures. *Journal of Crystal Growth*, v. 385, p. 127–133, jan. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024813000973>>.

MILLS, Kenneth C; COURTNEY, Lee. Thermophysical Properties of Silicon. *ISIJ International*, v. 40, n. Suppl, p. S130–S138, 2000. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/isijinternational1989/40.Suppl_S130?from=CrossRef>.

MING-WEN, Chen *et al.* The effect of anisotropic surface tension on the morphological stability of planar interface during directional solidification. *Chinese Physics B*, v. 18, n. 4, p. 1691–1699, abr. 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1674-1056/18/i=4/a=069?key=crossref.9018a974ba21eb67116124ba4bdf75a0>>.

MIURA, Hitoshi. Anisotropy function of kinetic coefficient for phase-field simulations: Reproduction of kinetic Wulff shape with arbitrary face angles. *Journal of Crystal Growth*, v. 367, p. 8–17, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.01.014>>.

MIURA, Hitoshi *et al.* Phase-field simulation for crystallization of a highly supercooled forsterite-chondrule melt droplet. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 11, 2010.

MÜLLER-KRUMBHAAR, Heiner *et al.* Advanced Fluid Information. Growth-Morphologies in Solidification and Hydrodynamics. *JSME International Journal Series B*, v. 45, n. 1, p. 129–132, 2002.

MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F. Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 2, p. 323–329, 1963.

MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F. Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 35, n. 2, p. 444–451, fev. 1964. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1713333>>.

MULLIS, A. M. An extension to the Wheeler phase-field model to allow decoupling of the capillary and kinetic anisotropies. *The European Physical Journal B*, v. 41, n. 3, p. 377–382, out. 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1140/epjb/e2004-00330-7>>.

MULLIS, A.M. A study of kinetically limited dendritic growth at high undercooling using phase-field techniques. *Acta Materialia*, v. 51, n. 7, p. 1959–1969, abr. 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645402006018>>.

NAGASHIO, K.; KURIBAYASHI, K. Growth mechanism of twin-related and twin-free facet Si dendrites. *Acta Materialia*, v. 53, n. 10, p. 3021–3029, jun. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964540500162X>>.

NASH, G.E.; GLICKSMAN, M.E. Capillary-limited steady-state dendritic growth—II. Numerical results. *Acta Metallurgica*, v. 22, n. 10, p. 1291–1299, out. 1974. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616074901412>>.

NESTLER, Britta; DANILOV, Denis; GALENKO, Peter. Crystal growth of pure substances: Phase-field simulations in comparison with analytical and experimental results. *Journal of Computational Physics*, v. 207, n. 1, p. 221–239, jul. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021999105000240>>.

NORRIS, Scott A. *et al.* Faceted interfaces in directional solidification. *Journal of Crystal Growth*, v. 310, n. 2, p. 414–427, 2008.

PATANKAR, Suhas. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. 1. ed. New-York: CRC Press, 1980.

PROKHOROVA, M. F. Concerning the shape of a growing dendrite. *Journal of Engineering Physics*, v. 61, n. 5, p. 1394–1400, nov. 1991.

PROVATAS, Nikolas; ELDER, Ken. Phase-Field Methods in Material Science and Engineering. *Wiley-VCH*, p. 312, 2010.

RINGE, Emilie *et al.* Plasmon length: A universal parameter to describe size effects in gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 11, p. 1479–1483, 2012.

RINGE, Emilie; VAN DUYNE, Richard P.; MARKS, Laurence D. Kinetic and thermodynamic modified Wulff constructions for twinned nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 31, p. 15859–15870, 2013.

RODWAY, G. H.; HUNT, J. D. Thermoelectric investigation of solidification of lead I. Pure lead. *Journal of Crystal Growth*, v. 112, n. 2–3, p. 554–562, 1991.

RUBINSTEIN, E.R.; GLICKSMAN, M.E. Dendritic grown kinetics and structure I. Pivalic acid. *Journal of Crystal Growth*, v. 112, n. 1, p. 84–96, maio 1991.

SAITO, Yukio. *Statistical Physics of Crystal Growth*. 1. ed. Singapore: WORLD SCIENTIFIC, 1996. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/3261>>.

SCHAEFER, R.J.; GLICKSMAN, M.E. Fully time-dependent theory for the growth of spherical crystal nuclei. *Journal of Crystal Growth*, v. 5, n. 1, p. 44–58, fev. 1969. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002202486990075X>>.

SEKERKA, Robert F. Equilibrium and growth shapes of crystals: How do they differ and why should we care? *Crystal Research and Technology*, v. 40, n. 4–5, p. 291–306, 2005.

SEKERKA, Robert F. Optimum stability conjecture for the role of interface kinetics in selection of the dendrite operating state. *Journal of Crystal Growth*, v. 154, n. 3–4, p. 377–385, set. 1995. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022024895001719>>.

SHIBUTA, Yasushi. Estimation of Thermodynamic and Interfacial Parameters of Metallic Materials by Molecular Dynamics Simulations. *MATERIALS TRANSACTIONS*, v. 60, n. 2, p. 180–188, 1 fev. 2019. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/2/60_ME201712/_article>.

SHIGA, Keiji *et al.* Facet formation during the solidification of pure antimony. *Journal of Crystal Growth*, v. 586, n. March, p. 126633, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2022.126633>>.

SINGER-LOGINOVA, I; SINGER, H M. The phase field technique for modeling multiphase materials. *Reports on Progress in Physics*, v. 71, n. 10, p. 106501, 1 out. 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/71/i=10/a=106501?key=crossref.cd7957772c58ea1b769c965ec160ff44>>.

SIÓDMIĄK, Jacek; SANTAMARÍA-HOLEK, Ivan; GADOMSKI, Adam. On morphological selection rule of noisy character applied to model (dis)orderly protein formations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 19, p. 195103, 21 maio 2010. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3431196>>.

SMITH, G. D. *Numerical solution of partial differential equations finite difference methods*. 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 1978.

STEFANESCU, Doru. *Science and Engineering of Casting Solidification, Second Edition*. 2. ed. Boston, MA, MA: Springer US, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/b135947>>.

SUN, D. Y.; ASTA, M.; HOYT, J. J. Crystal-melt interfacial free energies and mobilities in fcc and bcc Fe. *Physical Review B*, v. 69, n. 17, p. 174103, 10 maio 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.174103>>.

TANDJAOUI, Amina *et al.* Investigation of grain boundary grooves at the solid-liquid interface during directional solidification of multi-crystalline silicon: In situ characterization by X-ray imaging. *Journal of Crystal Growth*, v. 377, p. 203–211, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.05.023>>.

TAYLOR, Jean E.; CAHN, John W. Diffuse interfaces with sharp corners and facets: Phase field models with strongly anisotropic surfaces. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 112, n. 3–4, p. 381–411, fev. 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.031>>.

TILLER, W.a *et al.* The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 4, p. 428–437, jul. 1953. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616053901266>>.

TILLER, William A. *The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena*. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511623158>>.

TOKAIRIN, M. *et al.* Formation mechanism of a faceted interface: In situ observation of the Si(100) crystal-melt interface during crystal growth. *Physical Review B*, v. 80, n. 17, p. 174108, 12 nov. 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.174108>>.

TOKAIRIN, M. *et al.* Pattern formation mechanism of a periodically faceted interface during crystallization of Si. *Journal of Crystal Growth*, v. 312, n. 24, p. 3670–3674, dez. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2010.09.059>>.

TOKUNAGA, Seiji; SAKAGUCHI, Hidetsugu. Numerical study of the stability of double fingers with the phase-field model. *Physical Review E*, v. 70, n. 1, p. 011607, 27 jul. 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.70.011607>>.

TORABI, S. *et al.* A new phase-field model for strongly anisotropic systems. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 465, n. 2105, p. 1337–1359, 2009. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.2008.0385>>.

TOROPOVA, L V *et al.* Microstructure and morphology of Si crystals grown in pure Si and Al–Si melts. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 34, n. 9, p. 094002, 2 mar. 2022. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/ac3792>>.

TOROPOVA, L. V. *et al.* Non-axisymmetric growth of dendrite with arbitrary symmetry in two and three dimensions: sharp interface model vs phase-field model. *The European Physical Journal Special Topics*, v. 229, n. 19–20, p. 2899–2909, 19 nov. 2020.

TRIVEDI, R; KURZ, W. Dendritic growth. *International Materials Reviews*, v. 39, n. 2, p. 49–74, 18 jan. 1994. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/imr.1994.39.2.49>>.

TYMCZAK, C. J.; RAY, John R. Asymmetric crystallization and melting kinetics in sodium: A molecular-dynamics study. *Physical Review Letters*, v. 64, n. 11, p. 1278–1281, 1990.

UEHARA, Takuya; SEKERKA, Robert F. Phase field simulations of faceted growth for strong anisotropy of kinetic coefficient. *Journal of Crystal Growth*, v. 254, n. 1–2, p. 251–261, jun. 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024803011205>>.

VAN DER WAALS, J. D. The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density. *Journal of Statistical Physics*, v. 20, n. 2, p. 200–244, fev. 1979.

VETSIGIAN, K; GOLDENFELD, N. Computationally efficient phase-field models with interface kinetics. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, v. 68, n. 6 Pt 1, p. 60601, 2003. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=14754170>.

VOORHEES, P.W. *et al.* The effect of anisotropic crystal-melt surface tension on grain boundary groove morphology. *Journal of Crystal Growth*, v. 67, n. 3, p. 425–440, ago. 1984. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022024884900356>>.

WANG, Jincheng; INATOMI, Yuko. Three-dimensional Phase Field Modeling of the Faceted Cellular Growth. *ISIJ International*, v. 50, n. 12, p. 1901–1907, 2010. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-79952067091%7B&%7DpartnerID=tZOtx3y1>>.

WANG, Lilin *et al.* Solid-liquid interfacial energy and its anisotropy measurement from double grain boundary grooves. *Scripta Materialia*, v. 69, n. 1, p. 1–4, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.03.028>>.

WANG, Maw-Ling; CHEN, Pei-Li. Shape stability of a cylindrical nucleus growing due to diffusion and interface kinetics. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, v. 3, n. 1, p. 39–49, 4 jan. 1980. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02533839.1980.9676646>>.

WANG, Ru-Yao; LU, Wei-Hua; HOGAN, L. M. Faceted growth of silicon crystals in Al-Si alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28, n. 5, p. 1233–1243, maio 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11661-997-0289-x>>.

WANG, Shun-Lien; SEKERKA, Robert F. Computation of the dendritic operating state at large supercoolings by the phase field model. *Physical Review E*, v. 53, n. 4, p. 3760–3776, 1 abr. 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.53.3760>>.

WANG, S.-L. *et al.* Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 69, n. 1–2, p. 189–200, nov. 1993. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167278993901898>>.

WEISSTEIN, Eric W. *Radius of Curvature*. Disponível em: <<http://mathworld.wolfram.com/RadiusofCurvature.html>>. Acesso em: 24 out. 2017.

WHEELER, A. A.; BOETTINGER, W. J.; MCFADDEN, G. B. Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys. *Physical Review A*, v. 45, n. 10, p. 7424–7439, 1 maio 1992. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9906814>>.

WHEELER, A.A.; MURRAY, B.T.; SCHAEFER, R.J. Computation of dendrites using a phase field model. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 66, n. 1–2, p. 243–262, jun. 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727899390242S>>.

WILEN, L. A.; DASH, J. G. Giant facets at ice grain boundary grooves. *Science*, v. 270, n. 5239, p. 1184–1186, 1995.

WILLNECKER, R.; HERLACH, D. M.; FEUERBACHER, B. Evidence of nonequilibrium processes in rapid solidification of undercooled metals. *Physical Review Letters*, v. 62, n. 23, p. 2707–2710, 5 jun. 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.62.2707>>.

WOODRUFF, D.P. *The Solid-Liquid Interface*. 1. ed. Londres: Cambridge University Press, 1980.

WU, B *et al.* Simulation of Silicon Casting Process for Photovoltaic (Pv) Application. *The Materials Society Annual Meeting*, v. 2, p. 269–276357, 2009.

WU, Linggang *et al.* Anisotropic crystal-melt interfacial energy and stiffness of aluminum. *Journal of Materials Research*, v. 30, n. 11, p. 1827–1835, 2015.

WU, L.K. *et al.* Calculation of solid–liquid interfacial free energy of silicon based on classical nucleation theory. *Journal of Materials Research*, v. 31, n. 23, p. 3649–3656, 2016.

WU, W. *et al.* Phase field benchmark problems for nucleation. *Computational Materials Science*, v. 193, p. 110371, jun. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025621000963>>.

YAMANAKA, Akinori; TAKAKI, Tomohiro; TOMITA, Yoshihiro. Phase-Field Simulation of Austenite to Ferrite Transformation and Widmanstätten Ferrite Formation in Fe-C Alloy. *Materials Transactions*, v. 47, n. 11, p. 2725–2731, 2006. Disponível em: <<http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/47.2725?from=CrossRef>>.

YANG, Xinbo *et al.* Crystal and faceted dendrite growth of silicon near (100). *Acta Materialia*, v. 60, n. 8, p. 3259–3267, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.010>>.

YANG, Xinbo *et al.* Crystal growth and equilibrium crystal shapes of silicon in the melt. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 22, n. 5, p. 574–580, maio 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pip.2290>>.

YOKOYAMA, Etsuro; SEKERKA, Robert F. A numerical study of the combined effect of anisotropic surface tension and interface kinetics on pattern formation during the growth of two-dimensional crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 125, n. 3–4, p. 389–403, dez. 1992. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002202489290277P>>.

YUAN, Xun-feng *et al.* Simulation of facet dendrite growth with strong interfacial energy anisotropy by phase field method. *Journal of Central South University*, v. 22, n. 3, p. 855–861, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11771-015-2593-8>>.

ZHANG, Lei *et al.* Recent developments in computational modelling of nucleation in phase transformations. *npj Computational Materials*, v. 2, n. 1, p. 16003, 8 nov. 2016. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/npjcompumats20163>>.

ZHOU, Naigen *et al.* Molecular dynamics study of anisotropic growth of silicon. *Chinese Physics B*, v. 25, n. 7, p. 078109, jul. 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1674-1056/25/i=7/a=078109?key=crossref.ce238397ec1d0d0a87d6c8aae399d988>>.

8 Apêndice A – Modificação da equação de CS

Coriell e Sekerka desenvolveram equações para o crescimento de instabilidades através de expansões de Taylor, mantendo apenas os termos lineares seguido de uma análise de estabilidade linear das equações do modelo clássico, chegando na equação (CORIELL, S.R.; SEKERKA, 1976),

$$\Psi = 2h[S_R + iS_1] \quad (132)$$

Onde

$$h = \frac{V\omega}{\left\{ (G_S^T + G_L^T) \left[1 + \frac{(K_S + K_L)\omega}{L\mu} \right] + \frac{2\omega G_L^C \left[m + \frac{\mu_c}{\mu} \right]}{\left[\omega^* - (1-k) \frac{V}{D_L} \right]} \right\}} \quad (133)$$

$$2S_R = -(G_S^T + G_L^T) + \frac{2G_L^C \left[m + \frac{\mu_c}{\mu} \right] \left[\omega^* - \frac{V}{D_L} \right]}{\left[\omega^* - (1-k) \frac{V}{D_L} \right]} - 2 \left(\frac{T_m}{L} \right) \left\{ \omega_x^2 \left[\gamma + \gamma_{xx} + \left(\frac{L}{T_m} \right) \left(\frac{\mu_{xx}}{\mu} \right) \right] \right. \quad (134)$$

$$+ 2\omega_x\omega_y \left[\gamma_{xy} + \frac{1}{2} \left(\frac{L}{T_m} \right) \left(\frac{\mu_{xy}}{\mu} \right) \right] + \left. \omega_y^2 \left[(\gamma + \gamma_{yy}) + \left(\frac{L}{T_m} \right) \left(\frac{\mu_{yy}}{\mu} \right) \right] \right\}$$

$$S_1 = \omega_x \left(\frac{\mu_x}{\mu} \right) + \omega_y \left(\frac{\mu_y}{\mu} \right) \quad (135)$$

$$\omega^* = \frac{V}{2D_L} + \sqrt{\omega^2 + \left(\frac{V}{2D_L} \right)^2} \quad (136)$$

Aplicando as equações (133) a (136) na (132), e reorganizando os termos resultam na equação apresentada no trabalho anteriormente:

$$\Psi = \frac{-\frac{T_m}{L} (\gamma + \gamma'') l^2 - \frac{1}{2} (G_S^T + G_L^T) + G_L^C \left[m + \frac{\mu_c}{\mu} \right] \xi_c - l^2 \left(\frac{\mu_{xx}}{\mu} \right) + il \left(\frac{\mu_x}{\mu} \right)}{\frac{1}{V} \left\{ \frac{(G_S^T + G_L^T)}{2l} \left[1 + \frac{(K_S + K_L)l}{L\mu} \right] + \frac{2G_L^C \left[m + \frac{\mu_c}{\mu} \right]}{\left[b_c - (1-k) \frac{V}{D_L} \right]} \right\}} \quad (137)$$

9 Apêndice B – Discretizações das equações

As discretizações das equações do modelo de campo de fases serão apresentadas nesse item. As derivadas parciais de primeira ordem foram calculadas pela média ponderada dos nós vizinhos (MARTORANO; FORTES; PADILHA, 2006), como mostrado nas equações (138) e (139).

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{1}{8\Delta x} [\phi_{i+1,j+1}^t - \phi_{i-1,j+1}^t + 2(\phi_{i+1,j}^t - \phi_{i-1,j}^t) + \phi_{i+1,j-1}^t - \phi_{i-1,j-1}^t] \quad (138)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{8\Delta x} [\phi_{i-1,j+1}^t - \phi_{i-1,j-1}^t + 2(\phi_{i,j+1}^t - \phi_{i,j-1}^t) + \phi_{i+1,j+1}^t - \phi_{i+1,j-1}^t] \quad (139)$$

Já as derivadas parciais de segunda ordem, foram discretizadas de forma central, como mostrado nas equações:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\phi_{i+1,j}^t + \phi_{i-1,j}^t - 2\phi_{i,j}^t}{\Delta x^2} \quad (140)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{\phi_{i,j+1}^t + \phi_{i,j-1}^t - 2\phi_{i,j}^t}{\Delta y^2} \quad (141)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = \frac{\phi_{i+1,j+1}^t + \phi_{i-1,j-1}^t - \phi_{i-1,j+1}^t - \phi_{i+1,j-1}^t}{4\Delta x \Delta y} \quad (142)$$

Em elevadas intensidades de anisotropia, os vértices do sólido tornam-se muito agudos, gerando uma crescente descontinuidade na orientação da interface do formato de equilíbrio, como mostrado na Figura 34. Desta forma, o cálculo das derivadas parciais de primeira ordem (assim como o ângulo da interface) possuem erros maiores (EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES, 2001). Há duas possibilidades para evitar este problema: densificação da malha em função da anisotropia aplicada (KIM, SEONG GYOON; KIM, 2005) ou a modificação do modo de discretização em caso de $\theta = n\pi/2$, sendo n um inteiro positivo (EGGLESTON; MCFADDEN; VOORHEES, 2001). A densificação da malha fornece uma melhor definição das curvas da interface ao longo da faceta. A redução do espaçamento da malha não é, a princípio, de interesse, pois aumenta o peso computacional. No entanto, a espessura da interface difusa deve ser reduzida em comparação ao raio de curvatura da ponta para que se tenha um resultado quantitativamente correto. A mudança no modo de discretização para as derivadas parciais de primeira ordem, de maneira semelhante ao método de Eggleston *et al.* (EGGLESTON; MCFADDEN;

VOORHEES, 2001), foi implementada. Este método auxiliou ao uma melhor aproximação do cálculo do ângulo da interface na ponta, sem a necessidade da excessiva redução do espaçamento da malha. Para o cálculo do ângulo da ponta ($\theta = \text{atan}\left(\frac{\phi_y}{\phi_x}\right)$) quando $\theta = \frac{n\pi}{2}$, com n um inteiro positivo, utiliza-se a equação (143) caso n seja par e equação (144) se for ímpar.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{-3\phi_{i,j}^t + 4\phi_{i+1,j}^t - \phi_{i+2,j}^t}{2\Delta x} \quad (143)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{-3\phi_{i,j}^t + 4\phi_{i,j+1}^t - \phi_{i,j+2}^t}{2\Delta y} \quad (144)$$

O laplaciano de nove pontos (∇_9^2) foi utilizado de forma a reduzir a anisotropia de malha gerada (KARMA; RAPPEL, 1998), como mostrado na equação:

$$\begin{aligned} \nabla_9^2 \phi = \nabla^2 \phi = & 2 \frac{(\phi_{i+1,j}^t + \phi_{i-1,j}^t + \phi_{i,j+1}^t + \phi_{i,j-1}^t)}{3\Delta x^2} \\ & + \frac{(\phi_{i+1,j+1}^t + \phi_{i+1,j-1}^t + \phi_{i-1,j+1}^t + \phi_{i-1,j-1}^t - 20\phi_{i,j}^t)}{6\Delta x^2} \end{aligned} \quad (145)$$

Para a variação temporal do parâmetro de fases, utilizou-se a equação:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t}{\Delta t} \quad (146)$$

A variação temporal da temperatura foi calculada como mostrado pela equação (147).

$$\begin{aligned} T_{i,j}^{*t+\Delta t} = T_{i,j}^{*t} + \Delta t & \left[\frac{T_{i+1,j}^{*t} + T_{i-1,j}^t - 2T_{i,j}^t}{\Delta x^2} + \frac{T_{i,j+1}^{*t} + T_{i,j-1}^t - 2T_{i,j}^t}{\Delta y^2} \right] \\ & + \phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t \end{aligned} \quad (147)$$

10 Apêndice C – Fluxograma dos procedimentos de simulação do software desenvolvido

O software com as soluções numéricas das simulações de crescimento dendrítico seguem os passos indicados no fluxograma da figura 85, onde t_{final}^* indica o tempo adimensional final de simulação. Os detalhes das metodologias numéricas estão indicados nos itens 4.4, 4.6 e Apêndice B.

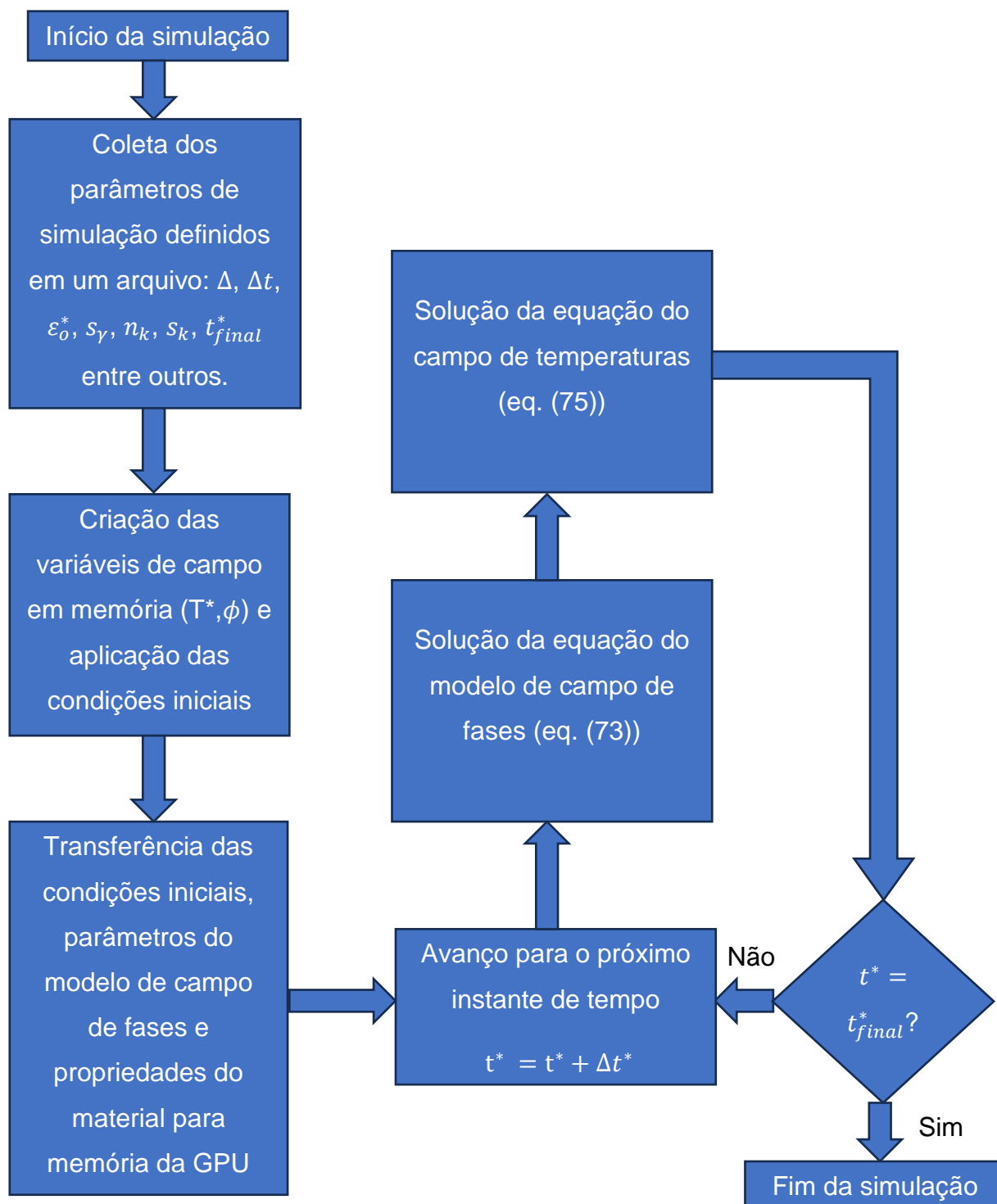


Figura 85 – Fluxograma do programa de computador implementado para solucionar as equações do modelo de campo de fases.