

Felipe Martins Pereira Ribeiro

**Aplicação do método do campo de fases no
crescimento inicial após a nucleação heterogênea**

São Paulo

2023

Felipe Martins Pereira Ribeiro

**Aplicação do método do campo de fases no crescimento
inicial após a nucleação heterogênea**

Versão Corrigida

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

Área de concentração: Engenharia Me-
talúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Marcelo de Aquino
Martorano

São Paulo


2023

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, 02 de abril de 2024.

Assinatura do autor: Felipe Martin P Ribeiro

Assinatura do orientador: 

Catálogo-na-publicação

Ribeiro, Felipe

Aplicação do método do campo de fases no crescimento inicial após a nucleação heterogênea / F. Ribeiro -- versão corr. -- São Paulo, 2023.
106 p.

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

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

Nome: RIBEIRO, Felipe Martins Pereira

Título: Aplicação do método do campo de fases no crescimento inicial após a nucleação heterogênea.

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

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Julgamento: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Julgamento: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Julgamento: _____

Agradecimentos

Agradeço a todos que apoiaram esta empreita que agora se materializa nessas páginas. Entendo que esse apoio veio de inúmeras maneiras e aprecio todas elas, aqueles que foram compreensivos com minha escolha, aqueles que me incentivaram, aqueles que deram apoio técnico e material e aqueles que deram apoios intangíveis também. Esse apoio veio da minha mãe principalmente e de todas as formas que já citei. Esse apoio veio da minha irmã que foi muito prestativa todas as vezes que pedi ajuda com a confecção de alguma figura. Esse apoio veio também da Ana Paula a quem credito parte da motivação para começar o mestrado; seu amor à academia me contagiaram no início e proporcionaram boas conversas ao longo desse processo, sem as quais todo esse aprendizado teria sido um pouco mais solitário.

Agradeço ao meu orientador, professor Martorano, que dez anos depois do meu trabalho de formatura mais uma vez se dispôs a me orientar, sua paciência para ensinar e disponibilidade para ajudar com qualquer problema dificilmente poderão ser reconhecidas dignamente nessas poucas linhas.

Agradeço à Escola Politécnica da USP na figura de seus funcionários, que fazem tudo ser possível. Nenhuma pesquisa ou ensino seria possível sem esses trabalhadores que fazem as engrenagens funcionar. Não posso deixar de reconhecer o trabalho da Suellen que dia após dia atende aos alunos quem aparecem na secretaria com suas perguntas e problemas e o trabalho do Gilberto cujo nome começa com o mesmo G de gentileza e está sempre acessível na biblioteca.

Agradeço à CNPq que me possibilitou um mínimo de dignidade nesses anos em que me dediquei ao mestrado e manteve viva a ciência no país, apesar das restrições de ordem econômica que a impuseram nesses últimos anos. Anos em que a própria ciência foi atacada por um obscurantismo saído dos esgotos mais profundos da política que espero seja empurrado de volta para eles e, dessa vez, de lá nunca mais saia.

Lista de figuras

Figura 1 – Energia livre para a formação de um núcleo esférico sólido a partir do líquido sob diferentes super-resfriamentos em função do raio. Os valores usados para gerar as curvas se referem a valores típicos para metais puros [17].	21
Figura 2 – Formação da calota esférica sobre o substrato [1].	21
Figura 3 – Configuração dos contornos de grão para avaliação da movimentação da junção tripla [19].	24
Figura 4 – Adimensional Λ em função da temperatura [19].	26
Figura 5 – Variação do formato do contorno de grão em função da temperatura [19].	26
Figura 6 – Crescimento da partícula e conseqüente redução no raio de curvatura [2].	28
Figura 7 – Relação entre raio (r), raio crítico (R^* e largura da partícula (d) e seu efeito no crescimento livre [21].	28
Figura 8 – Tamanho de grão obtido a partir de diferentes proporções T_i/B e com diferentes quantidades de B [20].	29
Figura 9 – Imagens do alumínio solidificado obtidas a partir de tomografia computadorizada: (a) corte da imagem obtida por tomografia computadorizada, (b) região de (a) ampliada, (c) região de (b) ampliada, (d) imagem tridimensional, (e) imagem das partículas de TiB_2 no interior do grão [22].	30
Figura 10 – Esquema do crescimento do sólido sobre as faces $\{0001\}$ das partículas de TiB_2 no agregado. (a) Crescimento livre sobre a partícula de maior diâmetro. (b) Crescimento livre no canto formado por duas partículas de TiB_2 [22].	31
Figura 11 – Ângulo de contato em função da concentração de Ti na interface [24].	32
Figura 12 – Esquema do bloqueio do crescimento da calota sólida. Em (a) a energia livre (ΔG) em função do número de átomos de sólido (n) sob diferentes super-resfriamentos (ΔT). Em (b), se vê a posição relativa das diferentes temperaturas (T). Em (c) é possível visualizar a calota sólida formada sob os diferentes super-resfriamentos. Adaptado de [25].	34
Figura 13 – Posição dos átomos ao final da simulação sob diferentes super-resfriamentos. A linha vermelha tracejada mostra a formação da calota sólida quando há bloqueio ao crescimento. Adaptado de [25].	34
Figura 14 – Condição inicial da simulação em [21]. a) Representação da célula unitária com alumínio fundido ao redor de uma partícula de titânio. b) Representação da coluna hexagonal de onde se obtém a partícula de titânio e as orientações de suas faces [21].	35

Figura 15 – Crescimento da calota sólida de alumínio sobre a partícula de titânio sob dois super-resfriamentos, em a) $T = 830K$ e $\Delta T = 40K$ e em b) $T = 810K$ e $\Delta T = 60K$. [21]	36
Figura 16 – Variação do campo de fases ao longo do tempo ao redor de uma região circular com condição de contorno $\nabla\phi = 0$ [32], representando a solidificação ao redor dessa região.	40
Figura 17 – Variáveis de fase do modelo multifásico ao longo de uma interface [33].	41
Figura 18 – Evolução dos contornos de grão nas simulações pelo modelo do campo contínuo (azul) e pelo modelo multifásico (verde), para tempos $t=7,5$; 15; 30 e 90 na primeira primeira e 150; 225 e 450 na segunda linha.	42
Figura 19 – Evolução do volume dos diferentes grãos representados pelas diferentes cores pelo modelo do campo contínuo (linha contínua) e modelo multifásico (linha tracejada)	43
Figura 20 – Ilustração do domínio quadrado com lado l com uma partícula de largura d e altura h_p em seu interior.	49
Figura 21 – Ilustração da relação entre a altura h , o raio R e o ângulo de contato entre a partícula e a calota esférica	50
Figura 22 – Fluxograma do esquema numérico para o cálculo da variável de fase e da temperatura.	51
Figura 23 – Perfil de temperatura em diferentes posições do domínio variando a quantidade de nós N	54
Figura 24 – Evolução do perfil da variável de fase comparada com a solução analítica [5.11]	56
Figura 25 – Resultados da simulação do avanço da frente plana de solidificação em uma dimensão, em [25a] a posição da interface e em [25b] o perfil de temperaturas	59
Figura 26 – Solidificação sem anisotropia para instantes de tempo $t=0,2$, $t=0,8$ e $t=1,4$. Na primeira linha, imagens obtidas de [28]; na segunda, produzidas pela presente simulação.	61
Figura 27 – Solidificação com grau de anisotropia igual a $\delta = 0,01$ para instantes de tempo $t=0,2$, $t=0,8$ e $t=1,4$. Na primeira linha, imagens obtidas de [28]; na segunda, produzidas pela presente simulação.	61
Figura 28 – Solidificação com grau de anisotropia igual a $\delta = 0,05$ para instantes de tempo $t=0,2$, $t=0,8$ e $t=1,4$. Na primeira linha, imagens obtidas de [28]; na segunda, produzidas pela presente simulação.	62
Figura 29 – Velocidade de crescimento da ponta da dendrita em função da espessura da interface para $T^* = -0,55$.	65

Figura 30 – Figura comparando o formato da ponta da dendrita no trabalho de [11] (30a) e o obtido pela presente simulação (30b) sob super-resfriamento de $\Delta = 0,55$ e relação entre espessura da interface e distância de capilaridade $d_0/\varepsilon_0 = 0,277$ e super-resfriamento de $\Delta = -0,45$ e relação entre espessura da interface e distância de capilaridade $d_0/\varepsilon_0 = 0,185$.	66
Figura 31 – Mapas de campo de fase e de temperatura do crescimento após nucleação homogênea.	68
Figura 32 – Perfil da variável de fase nos instantes $t^* = 0$ e $t^* = 200000$.	69
Figura 33 – Perfil de temperatura ao longo do tempo.	70
Figura 34 – Velocidade de crescimento do sólido.	71
Figura 35 – Raio de curvatura do sólido.	72
Figura 36 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 30000$ para três valores de espessura de interface na condição de envelopamento.	74
Figura 37 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 90000$ para três valores de espessura de interface na condição de envelopamento.	75
Figura 38 – Perfil da variável de fase no instante $t^* = 90000$ para $\varepsilon^* = 2$, $\varepsilon^* = 1,5$ e $\varepsilon^* = 1$ quando há envelopamento da partícula.	76
Figura 39 – Perfis de temperatura em diferentes intervalos de tempo em cada uma das espessuras.	76
Figura 40 – Perfis do raio de curvatura ao longo do tempo nas três direções (90° , 45° e 5°) em cada uma das espessuras.	77
Figura 41 – Perfis de velocidade ao longo do tempo em cada uma das espessuras.	77
Figura 42 – Mapas de campo de fase e de temperaturas do crescimento após nucleação heterogênea com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$ e envelopamento da partícula.	80
Figura 43 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 2000$ para três valores de espessura de interface na condição de envelopamento.	81
Figura 44 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 40000$ para três valores de espessura de interface na condição de envelopamento.	82
Figura 45 – Perfil da variável de fase no instante $t^* = 40000$ para $\varepsilon^* = 2$, $\varepsilon^* = 1,5$ e $\varepsilon^* = 1$ quando há envelopamento da partícula.	83
Figura 46 – Perfis de temperatura em diferentes intervalos de tempo em cada uma das espessuras.	83
Figura 47 – Perfis do raio de curvatura ao longo do tempo nas três direções (90° , 45° e 5°) em cada uma das espessuras.	84

Figura 48 – Perfis de velocidade ao longo do tempo em cada uma das espessuras.	84
Figura 49 – Mapas de campo de fase e de temperaturas do crescimento após nucleação heterogênea com espessura de interface $E_c^* = 1,5$ e bloqueio do crescimento.	87
Figura 50 – Mapa da variável de fase e de temperaturas em diferentes instantes com ângulos de contato entre sólido e partícula de 40° em suas faces horizontais, 160° em suas faces verticais e envelopamento da partícula.	90
Figura 51 – Perfil da variável de fase nos instantes $t^* = 0$ e $t^* = 225000$ quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.	91
Figura 52 – Perfis de temperatura em diferentes intervalos de tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.	92
Figura 53 – Perfis do raio de curvatura ao longo do tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.	92
Figura 54 – Perfil de velocidade ao longo tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.	93
Figura 55 – Mapa da variável de fase e de temperaturas em diferentes instantes com ângulos de contato entre sólido e partícula de 40° em suas faces horizontais, 160° em suas faces verticais e bloqueio do crescimento.	96
Figura 56 – Perfil da variável de fase nos instantes $t^* = 0$ e $t^* = 20000$ quando o ângulo de contato entre sólido e a lateral da partícula de 160° .	97
Figura 57 – Perfis de temperatura em diferentes instantes quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.	98
Figura 58 – Perfis de raio de curvatura ao longo do tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.	98
Figura 59 – Perfil de velocidade ao longo tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.	99
Figura 60 – Esquema de malha usada.	104

Lista de símbolos

α	Constante menor que 1
α_T	Difusividade térmica
β	Coefficiente cinético
ΔG_d	Energia de ativação para migração de átomos do líquido em direção ao embrião de tamanho crítico através da interface sólido/líquido
ΔG_i	Termo da energia livre de Gibbs referente à interface
ΔG_L	Energia livre molar da fase líquida
ΔG_m	Variação molar da energia livre
ΔG_S	Energia livre molar da fase sólida
ΔG_v	Termo da energia livre de Gibbs referente ao volume
ΔG_{het}^*	Energia livre de formação do embrião de tamanho crítico na nucleação heterogênea
ΔG_{hom}^*	Energia livre de formação do embrião de tamanho crítico na nucleação homogênea
ΔH	Variação molar da entalpia
ΔS	Variação molar da entropia
ΔT	Super-resfriamento
ΔT_P	Redução na temperatura de equilíbrio devido à variação da pressão
ΔT_R	Redução na temperatura de equilíbrio devido à curvatura
Δx^*	Distância adimensional entre dois pontos da malha na direção x
Δy^*	Distância adimensional entre dois pontos da malha na direção y
δ_A	Força da anisotropia
γ_0	Tensão interfacial
γ_W	Energia livre de contato
κ	Curvatura da superfície
Λ	Parâmetro adimensional da mobilidade

λ	parâmetro adimensional que controla a força de acoplamento entre a fase e os campos de difusão
ν	Parâmetro de anisotropia
ϕ	Variável o campo de fases
σ_{AB}	Energia interfacial entre fases A e B
θ	Ângulo entre sólido e substrato na junção tripla
θ^*	Ângulo crítico entre sólido e substrato na junção tripla
θ_{eq}	Ângulo de equilíbrio entre sólido e substrato na junção tripla
ε	Espessura da interface difusa
A	Área
a	Largura do grão
c_p	Calor específico
d	Largura da partícula de substrato
d_0	Comprimento de capilaridade
F	Funcional de energia livre
I	Taxa de nucleação
k	Condutividade térmica
k_B	Constante de Boltzmann
L	Calor latente
m	Mobilidade
m_0	Parâmetro proporcional ao calor latente
N_l	Número átomos de líquido
N_n	Número de embriões com tamanho crítico contendo n átomos
P	Pressão
P_m	Força motriz
R	Raio

R^*	Raio crítico de equilíbrio
R_1 e R_2	Raios principais de curvatura da interface
R_g	Constante dos gases ideais
S_L	Entropia molar da fase líquida
S_S	Entropia molar da fase sólida
t	Tempo
T^*	Temperatura adimensional
t^*	Tempo adimensional
T_e	Temperatura de equilíbrio
T_i	Temperatura na interface
u	Super-resfriamento adimensional
u_i	Super-resfriamento adimensional na interface
V	Volume
v	Velocidade
v^*	Velocidade adimensional de crescimento da fase sólida
V_L	Volume molar da fase líquida
V_S	Volume molar da fase sólida

Sumário

Lista de figuras	4
Sumário	11
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Solidificação de substância pura	18
3.1.1 Nucleação homogênea	20
3.1.2 Nucleação heterogênea	20
3.1.3 Taxa de nucleação	22
3.2 Junção Tripla	23
3.3 Refino de grão do Al por adição de ligas do sistema Al-Ti-B	26
3.4 Simulações da nucleação heterogênea pelo modelo da dinâmica molecular	33
3.5 Modelos de campo de fases	36
3.5.1 Modelo qualitativo para substâncias puras	37
3.5.2 Modelo quantitativo para substâncias puras	38
3.5.3 Modelos para nucleação heterogênea	39
3.5.3.1 Modelo multifásico de campo contínuo	40
4 METODOLOGIA	44
4.1 Equações do modelo do campo de fases para substâncias puras	44
4.1.1 Modelo qualitativo	45
4.1.2 Modelo quantitativo	46
4.1.3 Anisotropia	47
4.1.4 Condição inicial após a nucleação heterogênea	48
4.1.5 Resolução numérica das equações do modelo de campo de fases	50
5 RESULTADOS	52
5.1 Validações do modelo implementado	52
5.1.1 Simulação do transporte de calor sem solidificação	52
5.1.2 Simulação do estado de equilíbrio entre fases	55
5.1.3 Simulação da solidificação unidimensional com transferência de calor	57
5.1.4 Simulação da solidificação dendrítica com transferência de calor	58

5.1.5	Simulação quantitativa do crescimento da ponta dendrítica	62
5.2	Crescimento do núcleo sólido após nucleação homogênea	66
5.3	Crescimento do núcleo sólido após nucleação heterogênea	72
5.3.1	Partícula com faces de elevado potencial inoculante	72
5.3.1.1	Crescimento livre e envelopamento da partícula de inoculante	73
5.3.1.2	Bloqueio do crescimento livre	81
5.3.2	Partícula com faces de diferentes potenciais para inoculação	88
5.3.2.1	Crescimento livre e envelopamento da partícula de inoculante	88
5.3.2.2	Bloqueio do crescimento livre	94
6	CONCLUSÕES	100
	Bibliografia	101
	Apêndice	103

Resumo

O objetivo do processo de inoculação é o refino de grão, que significa diminuir o tamanho de grão médio e bloquear o crescimento de grãos colunares, melhorando assim as propriedades finais e diminuindo a anisotropia do material de estrutura bruta de solidificação. Como exemplo, inoculantes baseados no sistema Al-Ti-B são amplamente utilizados na indústria de fundição de ligas de alumínio para induzir a formação de grãos equiaxiais durante a solidificação de peças. O modelo de crescimento livre é utilizado para explicar o comportamento do sólido durante seu crescimento sobre uma partícula de inoculante logo após a nucleação heterogênea. No presente trabalho são conduzidas simulações pelo método do campo de fases ("phase-field method") do crescimento de um sólido puro logo após a nucleação heterogênea. Com essas simulações, pretende-se reproduzir e compreender em maiores detalhes como ocorre o envelopamento de uma partícula por um sólido que nucleou em sua superfície. A construção do modelo de campo de fases foi feita em etapas, onde foi validado mediante comparação com resultados da literatura. Posteriormente, foram realizadas as simulações do crescimento do sólido após a nucleação heterogênea na qual uma calota sólida foi posicionada sobre uma partícula de substrato. Foi definida uma condição de contorno que permite impor um ângulo de contato entre o sólido e a partícula no ponto triplo. Parte do código implementado foi executado em uma unidade de processamento de vídeo (GPU) dedicada, possibilitando cálculos paralelos, diminuindo significativamente o tempo de simulação. Os resultados mostraram que uma partícula de determinado tamanho, com temperatura constante e super-resfriada contribui para que o sólido cresça, envelopando a partícula inoculante. A hipótese do crescimento livre pôde ser confirmada nas condições simuladas, bem como o bloqueio do crescimento livre quando a largura da partícula era menor que duas vezes o raio crítico da calota sólida.

Palavras-chave: campo de fases, crescimento de grão, simulação, inoculação, solidificação.

Abstract

Inoculants based on the Al-Ti-B system are broadly adopted in the aluminum alloy foundry industry to induce equiaxed grain growth during solidification of cast parts. The inoculation process aims at promoting grain refinement, reducing average grain size and blocking columnar grain growth, improving the final properties and reducing the anisotropy of the final product. The free-growth model, which explains heterogeneous nucleation on nucleant particles followed by solid growth, is used to verify the possibility of the growth of the initial spherical cap to eventually surround and envelope the particle. Nevertheless, details about this process were not described in the proposal of this model. In the present work, simulations with the phase-field model were carried out to predict the growth of a spherical solid cap of a pure substance initially formed by heterogeneous nucleation, eventually enveloping the nucleant particle. The objective of these simulations is to reproduce and understand how the enveloping process occurs. The development of the phase-field model was done following some steps. First, only heat transport was modelled and subsequently the phase-field equations were coupled to the heat transport equations. Simulation results were obtained to reproduce the qualitative and quantitative results regarding the growth velocity, the dendrite tip and its shape, always considering anisotropic solid-liquid interface energy. Next, simulations of the solid growth immediately after heterogeneous nucleation, in which a spherical solid cap was positioned on the surface of a nucleant particle were conducted. The boundary condition was defined to impose a given contact angle at the triple point. Part of the implemented computational code was executed in a dedicated graphics processing unit (GPU), reducing significantly the time required for each simulation. The simulation results show that an undercooled nucleant particle with constant temperature favors the solid growth around itself, being enveloped. The free-growth model hypothesis with the given conditions was able to be confirmed as well as the free-growth blocking when the particle width is smaller than twice de critical radius.

Keywords: phase-field, grain growth, simulation, inoculation, solidification.

1 Introdução

A produção de peças de alumínio por fundição possibilita a formação de diferentes macroestruturas brutas de solidificação em função de diversas variáveis de processamento, como a temperatura de vazamento, o super-resfriamento do líquido, o fluxo de calor transferido para o molde, entre outros. Na macroestrutura, destacam-se os grãos equiaxiais e os grãos colunares, sendo estes últimos, em geral, evitados [1]. Busca-se controlar o tamanho de grão e sua morfologia, induzindo a formação de grãos equiaxiais que conferem à peça propriedades mecânicas uniformes ao longo do seu material, distribuição de fases precipitadas e microporosidades em uma escala mais fina, melhor usinabilidade, melhor escoamento no molde para evitar porosidades durante a solidificação, passivação mais uniforme da superfície e maior resistência mecânica e vida em fadiga [1].

O processo de obtenção de grãos equiaxiais em detrimento dos grãos colunares e o de diminuição do tamanho médios dos grãos equiaxiais existentes é chamado de refino de grão. O refino de grão pode ser obtido pela adição de inoculantes ao banho líquido posteriormente vazado para o molde de fundição projetado para a produção da peça. Deve ser adicionado inoculante em quantidade suficiente para que os substratos onde pode ocorrer nucleação heterogênea estejam presentes em grande quantidade. Além disso, devem ser satisfeitas condições de super-resfriamento e fluxo de calor que permitam que esses substratos sejam sítios efetivos de nucleação [1].

Embora os inoculadores do tipo $Al - Ti - B$, que contêm partículas de TiB_2 e de Al_3Ti dispersas em uma matriz de alumínio, sejam largamente utilizados, sua eficiência é baixa. Apenas 1% das partículas funcionam como substratos para a nucleação heterogênea da fase rica em alumínio, originando novos grãos e diminuindo seu tamanho médio [2]. Um modelo atualmente aceito, proposto para explicar a formação dos grãos equiaxiais em torno das partículas nucleantes, indica uma relação entre o diâmetro da partícula e o super-resfriamento mínimo necessário para que o grão nucleado cresça livremente (crescimento livre) [2]. Durante o crescimento livre, o sólido nucleado acaba envelopando a partícula sobre a qual nucleou, formando um novo grão na macroestrutura. Por outro lado, quando esse crescimento livre não ocorre, o sólido nucleado, que possui tamanho muito reduzido, acaba sendo envelopado pelo grão vizinho que foi capaz de crescer. [3].

Uma técnica bastante utilizada para simulações do crescimento do sólido durante a solidificação é o método do campo de fases [4-14] dada sua capacidade de prever a evolução das interfaces e das mudanças de fase com bastante precisão. O uso do método do campo de fases para simular solidificação emprega uma variável de fase ϕ , função da posição e do tempo, para descrever se o material está em sua fase líquida ou sólida e acopla

a equação que descreve seu comportamento à equação de transporte de calor [6]. Esse método possibilita o estudo do crescimento inicial do sólido após a nucleação heterogênea, mas poucos estudos estão disponíveis na literatura.

2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo implementar um modelo matemático baseado no método do campo de fases e definir suas condições numéricas para simular o crescimento do sólido formado logo após a sua nucleação heterogênea. Pretende-se utilizar o modelo matemático construído para estudar os detalhes do crescimento livre do sólido e o efeito do tamanho da partícula inoculante sobre esse crescimento.

3 Revisão Bibliográfica

Serão apresentados aspectos fundamentais relativos à teoria clássica da nucleação homogênea e nucleação heterogênea e propostas mais recentes, como a teoria do crescimento livre. Aspectos fundamentais relacionados aos pontos triplos serão revisados pois seu comportamento pode ser importante durante o crescimento da calota esférica formada após a nucleação heterogênea. Resultados de simulações da nucleação heterogênea por dinâmica molecular disponíveis na literatura também serão apresentados, já que a técnica da dinâmica molecular pode fornecer informações mais próximas à realidade do que o método do campo de fases. A aplicação desses conceitos no refino de grão da estrutura bruta de solidificação de ligas de Al será mostrada e finalmente uma descrição do modelo de campo de fases será apresentada.

3.1 Solidificação de substância pura

Em uma substância pura sob pressão constante, apenas uma fase pode existir fora da temperatura de equilíbrio. O resfriamento de um líquido até sua temperatura de equilíbrio, T_e , inicia a transformação deste em sólido, estando ambas as fases presentes enquanto a temperatura for igual a T_e . Conforme o resfriamento prossegue e a temperatura passa a ser menor que T_e , ocorre a transformação completa do líquido em sólido passando a existir, novamente, só uma fase. No caso da substância estar abaixo da temperatura de equilíbrio e a transformação de fase não ter ocorrido, é dito que o líquido está super-resfriado. O contínuo super-resfriamento pode levar a formação de fases metaestáveis que podem, ou não, transformarem-se na fase estável [15].

A variação da energia livre durante a formação de um sólido a partir de um líquido na temperatura de equilíbrio T_e é:

$$\Delta G_m = \Delta H - T_e \Delta S = 0 \quad (3.1)$$

sendo ΔG_m a variação molar da energia livre, ΔH a variação molar da entalpia e ΔS a variação molar da entropia [15]. Em temperaturas diferentes de T_e :

$$\Delta G_m = \Delta H - T \Delta S \neq 0. \quad (3.2)$$

Combinando as duas equações:

$$\Delta G_m = \frac{\Delta H \Delta T}{T_e}, \quad (3.3)$$

onde $\Delta T = (T_e - T)$ é o super-resfriamento e, conforme convenção, ΔH é positivo quando calor é absorvido pelo sistema e é negativo quando calor é liberado pelo sistema [15]

No caso de não haver pressão constante e esta sofrer pequenas variações, a variação da energia livre do líquido e do sólido é dada por:

$$\Delta G_L = V_L \Delta P - S_L \Delta T \quad e \quad (3.4)$$

$$\Delta G_S = V_S \Delta P - S_S \Delta T, \quad (3.5)$$

onde ΔG_L é a energia livre molar na fase líquida, V_L é o volume molar da fase líquida, ΔP é a variação da pressão e S_L é a entropia molar da fase líquida, e ΔG_S , V_S e S_S são os mesmos parâmetros na fase sólida. No equilíbrio $\Delta G_L = \Delta G_S$ e $T = T_e$ e pode-se obter a equação de Clausius-Clapeyron,

$$\frac{\Delta T_P}{\Delta P} = - \frac{T_e \Delta V}{\Delta H} \quad (3.6)$$

com ΔT_P sendo da temperatura de equilíbrio em decorrência da variação na pressão P [15].

A curvatura da superfície tem, também, alguma influência no ponto de fusão de uma substância pura [15]. A curvatura impõe, somente na fase sólida, um excesso de pressão que, assumindo que não haja variação de temperatura impõe uma variação na energia livre:

$$\Delta G_L = S_L \Delta T_R \quad (3.7)$$

e

$$\Delta G_S = S_S \Delta T_R + 2V_S \sigma_{SL} \kappa, \quad (3.8)$$

ΔT_R sendo a redução na temperatura de equilíbrio devido à curvatura, σ_{SL} sendo a energia interfacial entre o sólido e o líquido, considerada isotrópica nesse caso, e κ sendo a curvatura da superfície, dada por

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (3.9)$$

onde R_1 e R_2 são os raios de curvatura principais em um ponto da interface [15]. No equilíbrio $\Delta G_S = \Delta G_L$ resultando em

$$\Delta T_R = - \frac{2\sigma_{SL} T_e V_S \kappa}{\Delta H}. \quad (3.10)$$

Por convenção, uma curvatura convexa na direção do líquido reduz o ponto de fusão e o ΔT_R é positivo [15].

3.1.1 Nucleação homogênea

A nucleação homogênea acontece quando sólido é formado no interior do líquido e não sobre superfícies ou interfaces. Como um núcleo sólido tem a grande parte de sua energia livre composta pela energia de sua superfície, é necessário que haja uma força motriz elevado para que a nucleação ocorra. Pode-se relacionar a redução na temperatura de equilíbrio apresentada na equação 3.1 com o raio de curvatura e estabelecer que, para um dado super-resfriamento ΔT , há um raio crítico de equilíbrio R^* dado por 15

$$R^* = -\frac{2\sigma_{SL}T_eV_S}{\Delta H\Delta T}. \quad (3.11)$$

Esse raio crítico indica que, quanto menor for o super-resfriamento, maior deverá ser o raio do embrião de núcleo para que ele esteja em equilíbrio 16, ou seja, núcleos com raio menor que R^* colapsam sendo, portanto, inviáveis, e núcleos com raio maior que R^* podem crescer.

A soma entre a energia de livre de Gibbs associada à interface (ΔG_i) e a energia livre de Gibbs associada ao volume (ΔG_v) é dada abaixo,

$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_v = \sigma_{SL}A + \frac{\Delta G_m V}{V_S} \quad (3.12)$$

onde A é a área superficial do embrião de núcleo, V o seu volume 16. Assumindo um núcleo esférico e substituindo expressões para sua área superficial e volume em função do raio tem-se

$$\Delta G = \sigma_{SL}4\pi R^2 + \frac{\Delta G_m 4\pi R^3}{3V_S} \quad (3.13)$$

cujo ponto de máximo é chamado de energia crítica para a formação de um núcleo crítico.

No ponto de máximo existe a condição de equilíbrio entre sólido e líquido, onde a curvatura iguala as forças motriz de fusão e de solidificação. Fazendo o cálculo para o ponto de máximo, $d(\Delta G)/dR = 0$, resgata-se a equação do raio crítico 3.11 16.

Substituindo em 3.13 a equação do raio crítico 3.11, obtemos a energia livre de formação de um embrião de tamanho crítico ΔG_{hom}^* , chamada também de energia de ativação da nucleação homogênea,

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16}{3} \frac{\pi\sigma_{SL}^3 T_e^2 V_S^2}{\Delta H^2 \Delta T^2} \quad (3.14)$$

É possível visualizar na figura 1 a relação entre energia livre, raio da partícula e super-resfriamento, para o super-resfriamento $\Delta T = 10K$ é indicado o raio crítico R^* e a energia de ativação ΔG_{hom}^* .

3.1.2 Nucleação heterogênea

A nucleação heterogênea ocorre com a formação do núcleo sólido sobre algum tipo de interface ou superfície. Nesse caso existirá uma alteração na variação da energia livre

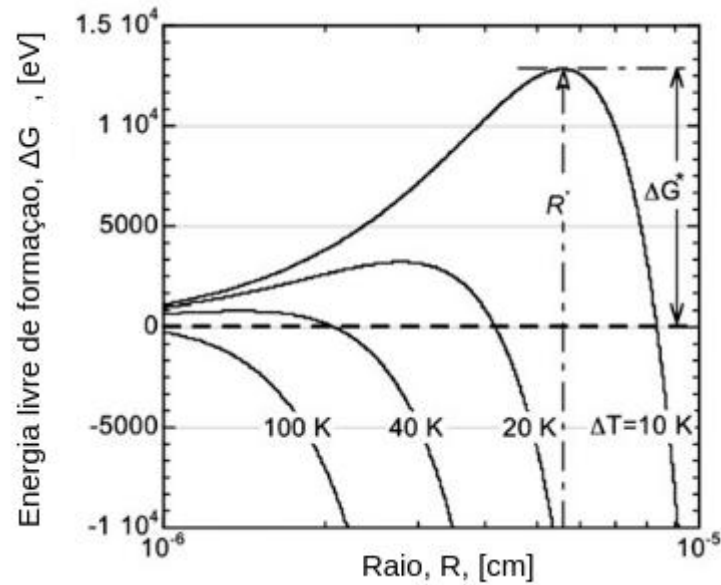


Figura 1 – Energia livre para a formação de um núcleo esférico sólido a partir do líquido sob diferentes super-resfriamentos em função do raio. Os valores usados para gerar as curvas se referem a valores típicos para metais puros [17].

total do sistema. Se antes a única superfície formada era aquela referente à separação entre o sólido e o líquido, no caso da nucleação heterogênea, há de se considerar a superfície entre o sólido e o substrato e suas respectivas energias interfaciais. O embrião tem a forma, quando em equilíbrio, de uma calota esférica de raio R e as energias interfaciais desta configuração são exemplificadas na figura 2, onde estão indicadas as tensões interfaciais entre líquido e substrato (σ_{Lsu}), entre sólido e substrato (σ_{Ssu}) e entre sólido e líquido (σ_{SL}) [15]. O tamanho crítico desse embrião é dado por $R = R^*$, como já discutido na

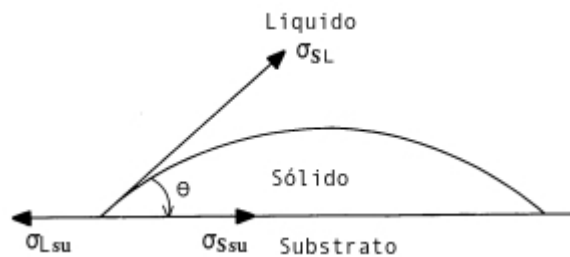


Figura 2 – Formação da calota esférica sobre o substrato [1].

equação 3.11 e o ângulo crítico $\theta = \theta^*$ é dado por:

$$\theta^* = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_{Lsu} - \sigma_{Ssu}}{\sigma_{SL}} \right). \quad (3.15)$$

A equação 3.15 é uma variação da equação de Young, que fornece o equilíbrio das tensões interfaciais em uma junção tripla [17].

Analogamente ao caso da nucleação homogênea (item em 3.14), é possível definir a variação da energia livre de Gibbs para a nucleação heterogênea. Deve ser considerado

além do termo referente ao volume, dessa vez de uma calota esférica, e da interface sólido líquido, que nesse caso compreende uma semiesfera, a energia interfacial entre o sólido e o substrato. A nova variação da energia livre de Gibbs passa a ser descrita por [17]:

$$\Delta G = \frac{\pi R^3}{3V_S} (2 + \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \Delta G_m + 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \sigma_{SL} + \pi R^2 \sin^2 \theta (\sigma_{Ssu} - \sigma_{Lsu}) \quad (3.16)$$

E novamente substituindo o raio crítico R^* dado em [3.11] podemos obter a energia de ativação para a nucleação heterogênea [17]

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T_e^2 V_S^2}{3 \Delta H^2 \Delta T^2} \left[\frac{2 + \cos^3 \theta^* - 3 \cos \theta^*}{4} \right], \quad (3.17)$$

que se relaciona com a equação [3.14] por meio do fator de forma $f(\theta) = (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/4$ função do ângulo de contato indicado na figura [2] e variando de 0 a 1 [1].

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\theta), \quad (3.18)$$

Quando θ é 180° não existe contato entre o sólido e o substrato e a situação equivale à nucleação homogênea, $f(\theta) = 1$, e as equações [3.14] e [3.17] tornam-se iguais.

3.1.3 Taxa de nucleação

A taxa de nucleação em um líquido super-resfriado é calculada a partir da quantidade de embriões com raio crítico e da taxa com que, chegam aos embriões, os átomos necessários para que se ultrapasse esse raio crítico [16]. Em um sistema contendo N_n embriões de tamanho crítico em meio a N_l átomos de líquido, a concentração de equilíbrio desses embriões, se $N_n \ll N_l$, pode ser calculada por [16]

$$\frac{N_n}{N_l} = \exp \left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T} \right]. \quad (3.19)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Considerando os embriões de tamanho crítico, obtém-se a taxa de nucleação (I) como [16]:

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{\Delta G^* + \Delta G_d}{k_B T} \right] \quad (3.20)$$

onde ΔG_d representa a energia de ativação para migração de átomos do líquido em direção ao embrião de tamanho crítico através da interface sólido/líquido.

Observa-se que o aumento do super-resfriamento diminui o valor de ΔG^* , conforme as equações [3.14] e [3.17]. Uma diminuição no ΔG^* gera uma quantidade maior de embriões de tamanho crítico, favorecendo a nucleação. No entanto, o aumento no super-resfriamento aumenta também a energia de ativação representada por ΔG_d pois o transporte dos átomos por difusão ocorre mais lentamente. Isso indica a existência de uma temperatura em que a taxa de nucleação é máxima [16].

3.2 Junção Tripla

Após a nucleação heterogênea tem-se uma região que representa o ponto de encontro entre três fases (sólido, líquido e substrato), chamada de ponto triplo ou junção tripla. O crescimento de uma fase sólida, rodeada por líquido, sobre um substrato está condicionada pelo encontro de três interfaces com diferentes energias. Essa configuração remete à condição de equilíbrio de Young, dada pela equação $\sigma_{Lsu} - \sigma_{Ssu} = \sigma_{LS} \cos \theta$, ilustrada na figura 2, na qual as energias interfaciais específicas se acomodam em equilíbrio por meio do ângulo de contato θ que existe entre elas.

O estudo do movimento dos contornos de grão fornece uma avaliação dos aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos na movimentação de interfaces em equilíbrio. De particular interesse nessa discussão é a avaliação da influência da junção tripla nessa movimentação. Em estudos de movimentação de contornos de grão, sempre foi assumido que a junção tripla não afetava a configuração do sistema. Essa conclusão originou-se, em parte, pela dificuldade de serem realizados experimentos que pudessem medir a velocidade da junção tripla, mas também pelas formas dos contornos durante o movimento. A única função da junção tripla seria manter o ângulo fixo entre os diferentes contornos para garantir o equilíbrio termodinâmico [18].

Do ponto de vista termodinâmico, uma migração de contorno ocorre quando ela leva a uma diminuição na energia livre do sistema, de modo que, qualquer gradiente de uma variável termodinâmica intensiva pode ser fonte de uma força motriz para essa movimentação [19]. Além da energia excedente que existe devido ao gradiente, o contorno tem uma propriedade denominada mobilidade, que é definida por uma constante que relaciona a frequência de saltos atômicos através de uma interface submetida à uma dada força motriz. Supondo uma velocidade de movimentação da interface v , e sendo P_m a força motriz, m é a mobilidade [19] e elas se relacionam de acordo com a equação:

$$v = m \cdot P_m. \quad (3.21)$$

Quando se afirmava que a junção tripla não tinha influência na movimentação do contorno, o que era implicitamente dito era que a mobilidade da junção tripla era infinita, ou seja, que o fator limitante para a movimentação é a mobilidade do contorno. Demonstrase, porém, que pode haver dissipação de energia nessa região e que sua mobilidade nem sempre é infinita [19].

O estudo da movimentação da junção tripla não é trivial pois ocorre em conjunto com a movimentação do contorno de grão. Buscando isolar sua movimentação para avaliar o efeito da mobilidade no ângulo de equilíbrio, foi desenvolvido um experimento onde se estabeleceu um problema quasi-bidimensional, em que é possível estudar o movimento em estado estacionário da junção tripla [19]. O experimento foi feito a partir de uma peça sujeita à movimentação dos contornos, obtida por meio de uma técnica de cristalização

direcional de cristais de zinco de alta pureza que permite definir as orientações dos diferentes grãos. O esquema dessa peça aparece na figura 3. São três grãos com orientações diferentes em que os três contornos de grão são paralelos entre si e perpendiculares em relação ao plano de visão, a linha de junção tripla é retilínea e também perpendicular ao plano de visão.

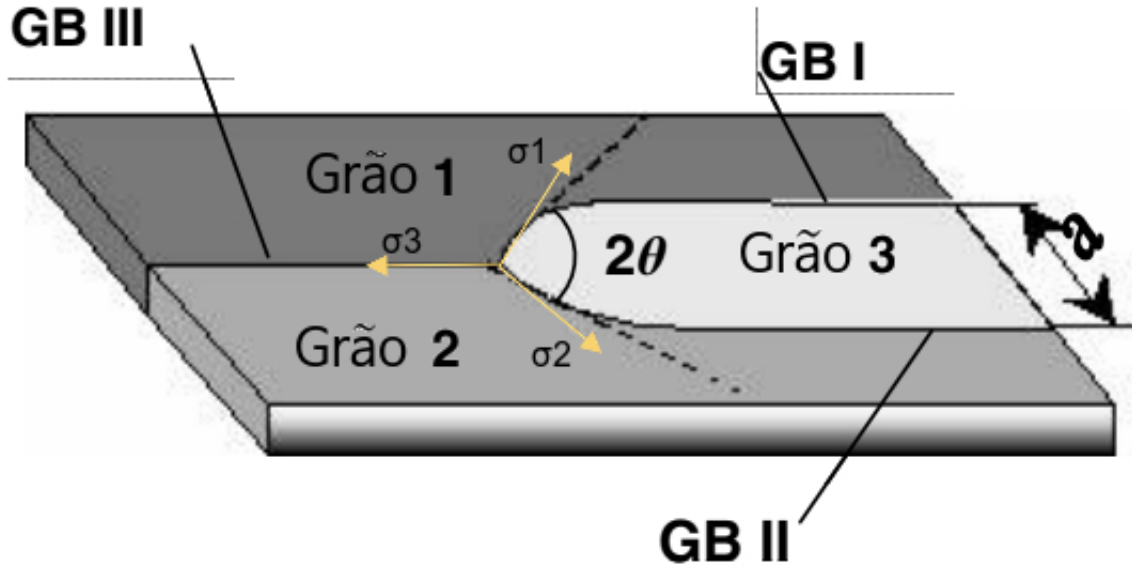


Figura 3 – Configuração dos contornos de grão para avaliação da movimentação da junção tripla [19]

Embora haja movimentação dos contornos e da junção tripla, o sistema atinge um estado estacionário para um referencial movimentando-se com a velocidade do ponto triplo. Nesse caso, o formato dos contornos é dado pela equação:

$$y(x) = \xi \cos^{-1}[e^{-\frac{x}{\xi} + c1} + c2] \quad (3.22)$$

em que $\xi = \frac{a}{2\theta}$, $c1 = \ln(\sin \theta)$ e $c2 = -\xi(\frac{\pi}{2} - \theta)$, com a largura do grão a . Nesse sistema, existem dois contornos de grão com energias interfaciais específicas iguais a $\sigma_1 = \sigma_2 \equiv \sigma_I$ e um terceiro contorno, cuja energia é σ_3 .

A avaliação do referido sistema pode ser feita considerando-se o efeito da junção tripla na movimentação dos contornos. Estabelece-se, a princípio, uma situação em que a junção tripla não oferece resistência a movimentação do sistema e o ângulo θ tende ao valor de equilíbrio de 120° . A velocidade do sistema, neste caso, não depende da mobilidade da junção tripla (m_{TJ}) e é determinada somente pela mobilidade do contorno de grão (m_{GB}) [19],

$$v = \frac{2\pi m_{GB} \sigma_I}{3a} \quad (3.23)$$

Em outra situação, podemos definir que a movimentação do sistema é limitada pelo movimento da junção tripla e θ tende a zero. Nesse caso a velocidade do sistema depende

somente da mobilidade da junção tripla e da tensão interfacial do contorno de grão (σ), como dado abaixo,

$$v = \sigma_I m_{TJ} \quad (3.24)$$

A velocidade do ponto triplo quando a movimentação do sistema é limitada pela mobilidade da junção tripla pode ser calculada fazendo $\theta \rightarrow 0$:

$$v = m_{TJ} \cdot (2\sigma_I - \sigma_3) \quad (3.25)$$

No outro extremo, quando a movimentação do sistema é limitada pela mobilidade do contorno de grão e θ está em equilíbrio termodinâmico (θ_{eq}), dado por

$$\theta = \cos^{-1} \frac{\sigma_3}{\sigma_I} = \theta_{eq} \quad (3.26)$$

velocidade da junção tripla se torna:

$$v = \frac{2\theta m_{GB} \sigma_I}{a} \quad (3.27)$$

Obtemos então duas equações, 3.25 e 3.27, para a velocidade da junção tripla que, ao serem igualadas nos permitem definir o parâmetro adimensional Λ [19], dado por:

$$\Lambda = \frac{m_{TJ} a}{m_{GB}} = \frac{2\theta}{2 \cos \theta - \frac{\sigma_3}{\sigma_I}} \quad (3.28)$$

Mais importante que os valores absolutos das mobilidades do contorno de grão e da junção tripla é a relação entre elas, dada pelo parâmetro Λ que determina se a movimentação do contorno terá a mobilidade da junção tripla ou do contorno de grão como fator limitante. Conhecer como este parâmetro Λ se comporta torna possível prever o ângulo de contato entre as fases e a forma que adquire o sistema conforme avança a transformação de fases.

Para o presente trabalho é importante verificar o comportamento das mobilidades sob altas temperaturas, uma vez que se pretende tratar da solidificação de metais puros. Em [19], há uma série de resultados experimentais indicando uma tendência de aumento no valor de Λ com o aumento da temperatura. Ao submeter a amostra a temperaturas entre $330^\circ C$ e $405^\circ C$, observou-se a migração do contorno. Em cada temperatura foi medida a velocidade da junção tripla, o ângulo θ e a largura a . Observou-se que, para cada temperatura escolhida, tanto a velocidade quanto o ângulo foram constantes, confirmando a hipótese de movimento em estado-estacionário [19]. O adimensional Λ , que nas temperaturas mais baixas era próximo da unidade, cresceu com o aumento da temperatura por volta de 3 ordens de magnitude, conforme indica a figura 4 onde os valores de Λ estão em função da temperatura. Fica evidente na figura 5 a variação na forma do contorno de grão em função das diferentes temperaturas a que foram submetidas as amostras; com ângulo de equilíbrio aumentando com o aumento da temperatura. Logo, pode-se concluir que quanto maior a temperatura, maior a mobilidade da junção tripla em relação à do contorno de grão e mais próximo dos ângulos de equilíbrio estão os ângulos da junção tripla.

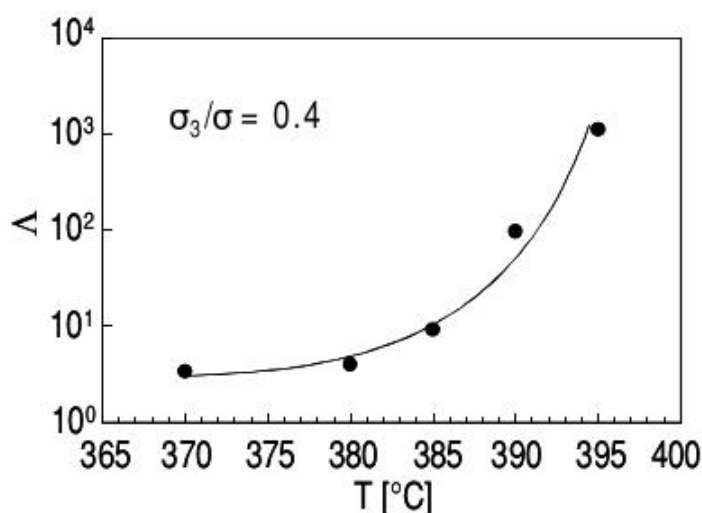


Figura 4 – Adimensional Λ em função da temperatura [19].

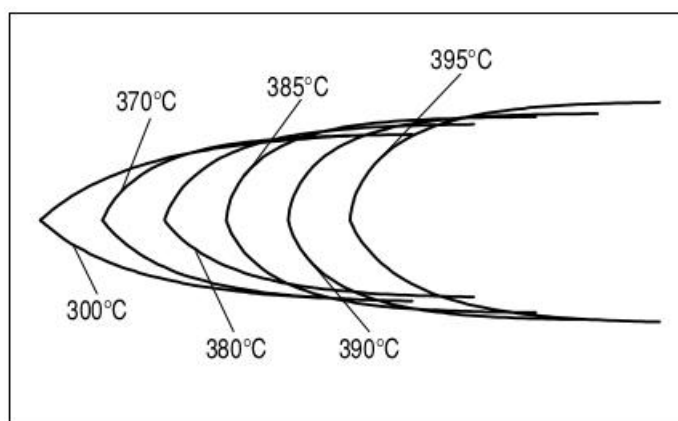


Figura 5 – Variação do formato do contorno de grão em função da temperatura [19].

3.3 Refino de grão do Al por adição de ligas do sistema Al-Ti-B

Chama-se refino de grão da estrutura bruta de solidificação, a diminuição do tamanho médio dos grãos equiaxiais concomitantemente à eliminação ou redução da região com grãos colunares. Usam-se, para este fim, inoculantes, cujo objetivo é aumentar a taxa de nucleação de grãos sólidos no interior de todo líquido [1]. Citam-se os benefícios do refino de grão: propriedades mecânicas uniformes ao longo do material, distribuição de microporosidades e segunda fase em uma escala mais fina, melhor usinabilidade, redução da porosidade decorrente do encolhimento, maior capacidade de se obter uma superfície uniformemente anodizada, melhor resistência mecânica e vida em fadiga [1] e maior velocidade de produção [2].

O refino de grão por meio da adição de inoculantes é realizado introduzindo-se na liga fundida substratos que sirvam como sítios efetivos de nucleação heterogênea, garantindo o crescimento de grande quantidade de cristais equiaxiais. O refino ocorre quando dois fenômenos ocorrem: o aumento da incidência de nucleação heterogênea e um

aumento da restrição ao crescimento dos grãos no líquido [1].

A taxa de nucleação depende de três fatores: o super-resfriamento, o ângulo de contato θ e o tamanho da partícula [2]. Para que a nucleação ocorra o líquido deve estar super-resfriado, logo, a recalescência decorrente da liberação de calor latente (L) reduz, progressivamente, o super-resfriamento até que não haja mais nucleação [2]. As ligas-mãe do sistema $Al - Ti - B$ são os inoculantes mais utilizados na produção industrial de alumínio [1]. São compostos, entre outros, por partículas de TiB_2 e partículas de Al_3Ti dispersos em uma matriz de alumínio. Os sítios gerados pelas partículas de Al_3Ti são bastante eficientes para a nucleação heterogênea, porém, podem se dissolver no banho líquido dependendo do teor de Ti no banho [1]. Nesse caso, os principais sítios onde ocorre a nucleação são as partículas de TiB_2 . Uma das teorias mais aceitas atualmente [20] indica que o Ti dissolvido no banho pode formar uma camada de Al_3Ti na superfície das partículas de TiB_2 . A efetividade do intermetálico Al_3Ti como sítio de nucleação reside no fato dele se estabilizar sobre as faces $\{0001\}$ do TiB_2 como uma camada com face $\{112\}$ exposta ao líquido. Esta face $\{112\}$ é muito ativa e por isso se torna um núcleo efetivo de nucleação [20].

Após a nucleação heterogênea sobre alguma partícula, ocorre o crescimento da calota esférica sólida como sugere a figura 6. Conforme cresce o cristal, depois de ter ocupado toda a superfície da partícula, seu raio de curvatura vai diminuindo. A nucleação será efetiva se a dimensão da partícula (d) for tal que $d \geq 2R^*$ [2]. Satisfeita essa condição, a teoria propõe que há um envelopamento da partícula de substrato pelo grão e o *crescimento livre*. Decorre desse modelo que um aumento do super-resfriamento permite que partículas menores se tornem sítios efetivos de crescimento de grão [2].

A figura 7 apresenta a sequência de crescimento da calota sólida na situação de bloqueio do crescimento e do crescimento livre. Na figura 7a, em que está representado o bloqueio do crescimento, verifica-se que o raio de curvatura diminui quando o sólido atinge a extremidade da partícula e, em dado momento se torna menor do que o raio crítico, ficando impossibilitado de continuar seu crescimento como indicado pelas setas amarelas. A figura 7b representa o crescimento livre, onde a largura da partícula é maior do que o raio crítico, de modo que, quando o sólido atinge a extremidade da partícula seu raio de curvatura permanece maior do que o raio crítico e o crescimento pode prosseguir, como indicado pelas setas vermelhas.

A nucleação de ligas de alumínio α ocorre nas faces basais de TiB_2 cobertas por uma camada de Al_3Ti [20]. A composição típica dos refinadores comerciais do tipo $Ti - B - Al$ é $Al - 5Ti - 1B$, onde todo o boro forma, com o titânio o composto estável TiB_2 e o titânio excedente fica na forma de partículas de Al_3Ti ou em solução sólida com a matriz de alumínio [20]. A eficiência do refino é medida em função do tamanho médio de grão na estrutura bruta de solidificação [20]. Para maior eficiência de inoculação, estudos indicam

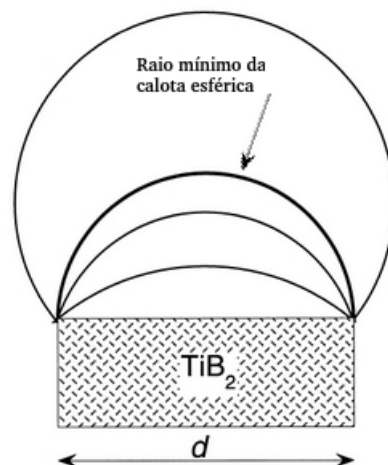


Figura 6 – Crescimento da partícula e conseqüente redução no raio de curvatura [2]

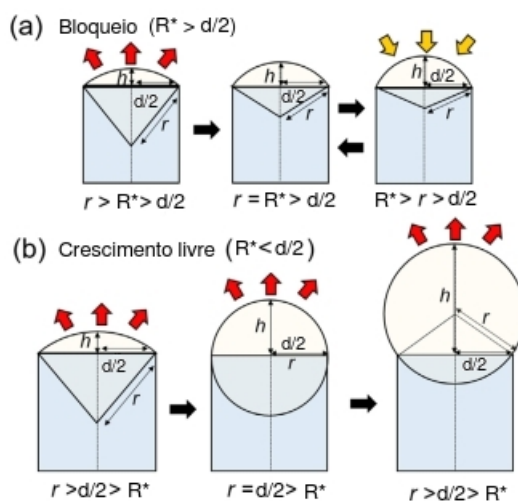


Figura 7 – Relação entre raio (r), raio crítico (R^*) e largura da partícula (d) e seu efeito no crescimento livre [21].

a existência de uma razão ótima entre as percentagens em massa de Ti/B que, quando excedida, o desempenho passa a diminuir [20]. Na figura 8 é indicada essa relação ideal entre titânio e boro.

Foram realizados ensaios em que se adicionou somente partículas de TiB_2 na liga fundida, mas se observou pouco ou nenhum refino de grão. No entanto, quando além dessa partículas também se adicionou um excedente de Ti, o refino ocorreu [20]. Esse estudo aponta para uma possível nucleação de Al_3Ti a partir do TiB_2 , quando há excesso de titânio, permitindo a nucleação do alumínio α [20]. A partir de observações, estabeleceu-se um mecanismo de nucleação de alumínio sobre a partícula nucleante que compreende inicialmente uma dissolução das partículas de Al_3Ti que leva a um aumento no teor de Ti dissolvido no Al líquido. O excesso de Ti leva a formação de uma fina camada de Al_3Ti na superfície das partículas de TiB_2 distribuídas no material fundido. Esta camada é bastante estável devido à interação química entre os planos cristalográficos compactos do Al_3Ti e do TiB_2 , especificamente os planos $\{112\}_{Al_3Ti}$ e $\{001\}_{TiB_2}$, sendo que o plano $\{112\}_{Al_3Ti}$

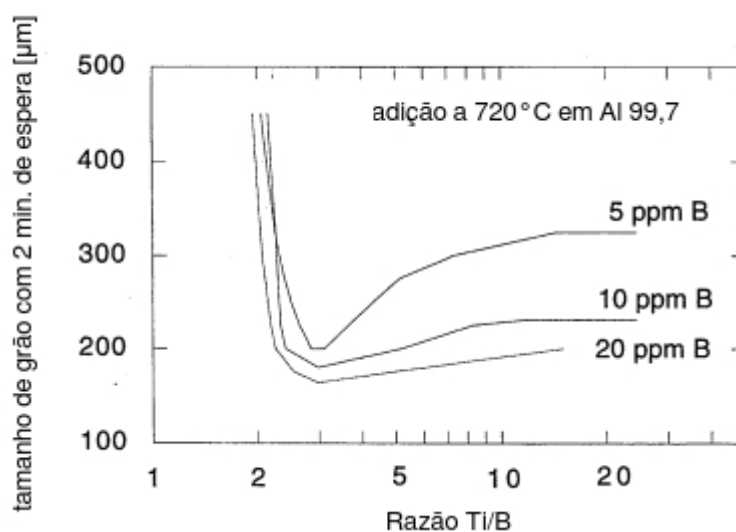


Figura 8 – Tamanho de grão obtido a partir de diferentes proporções Ti/B e com diferentes quantidades de B [20].

é também um sítio efetivo para a nucleação de $Al - \alpha$. Uma vez que o material resfria a uma temperatura menor do que a temperatura de equilíbrio $Al - \alpha$ nucleia nas faces $\{112\}_{Al_3Ti}$ ficando os planos cristalográficos $\{112\}_{Al_3Ti}$, $\{001\}_{TiB_2}$ e $\{111\}_{\alpha-Al}$ paralelos [20].

A hipótese de crescimento livre proposta por Greer [2] apresenta dificuldades óbvias para ser observada. As partículas de TiB_2 no interior do alumínio solidificado são muito pequenas e dispersas, de modo que os métodos convencionais de observação são inviáveis. A observação por tomografia computadorizada de raios X é uma das poucas técnicas para observar materiais de forma não-destrutiva em três dimensões [22]. Para observar as partículas de TiB_2 agindo como pontos de nucleação para o alumínio puro, Furuta et. al. [22] utilizaram radiação síncrotron de tomografia computadorizada e discutiram os mecanismos de crescimento de grão a partir das observações .

Alumínio puro (>99,7%) foi aquecido a 991K e um refinador comercial (Al-5%Ti-0,2%B) foi adicionado ao material fundido. A uma distância de 38 mm do fundo do lingote foram extraídas amostras de 0,6x0,5x10 mm e foi aplicado sobre elas gálio fundido. O gálio tem a capacidade de penetrar no contorno de grão e induzir a fratura intergranular do alumínio, além de possuir maior coeficiente de absorção linear que o alumínio, permitindo a visualização dos contornos na imagem de tomografia computadorizada gerada [22].

Os resultados obtidos permitiram identificar as partículas de TiB_2 no interior de um grão de alumínio, como pode ser visto na figura 9. É possível identificar 3 grãos com o contorno demarcado pelo Ga na figura 9(a), as ampliações presentes na figura 9(b) e figura 9(c) revelam as partículas de TiB_2 no interior do grão. Em particular na figura 9(c) identifica-se que as partículas ficam em contato umas com as outras em ângulos específicos; destacado nos retângulos vermelhos. A figura 9(d) mostra os mesmos três grãos em uma

reconstrução tridimensional e a figura 9(e) permite observar as partículas no interior do grão. As partículas de TiB_2 que são pontos de nucleação estão localizadas quase no centro do grão, ainda que se observe outras partículas nos contornos que foram empurradas pela frente de solidificação [22].

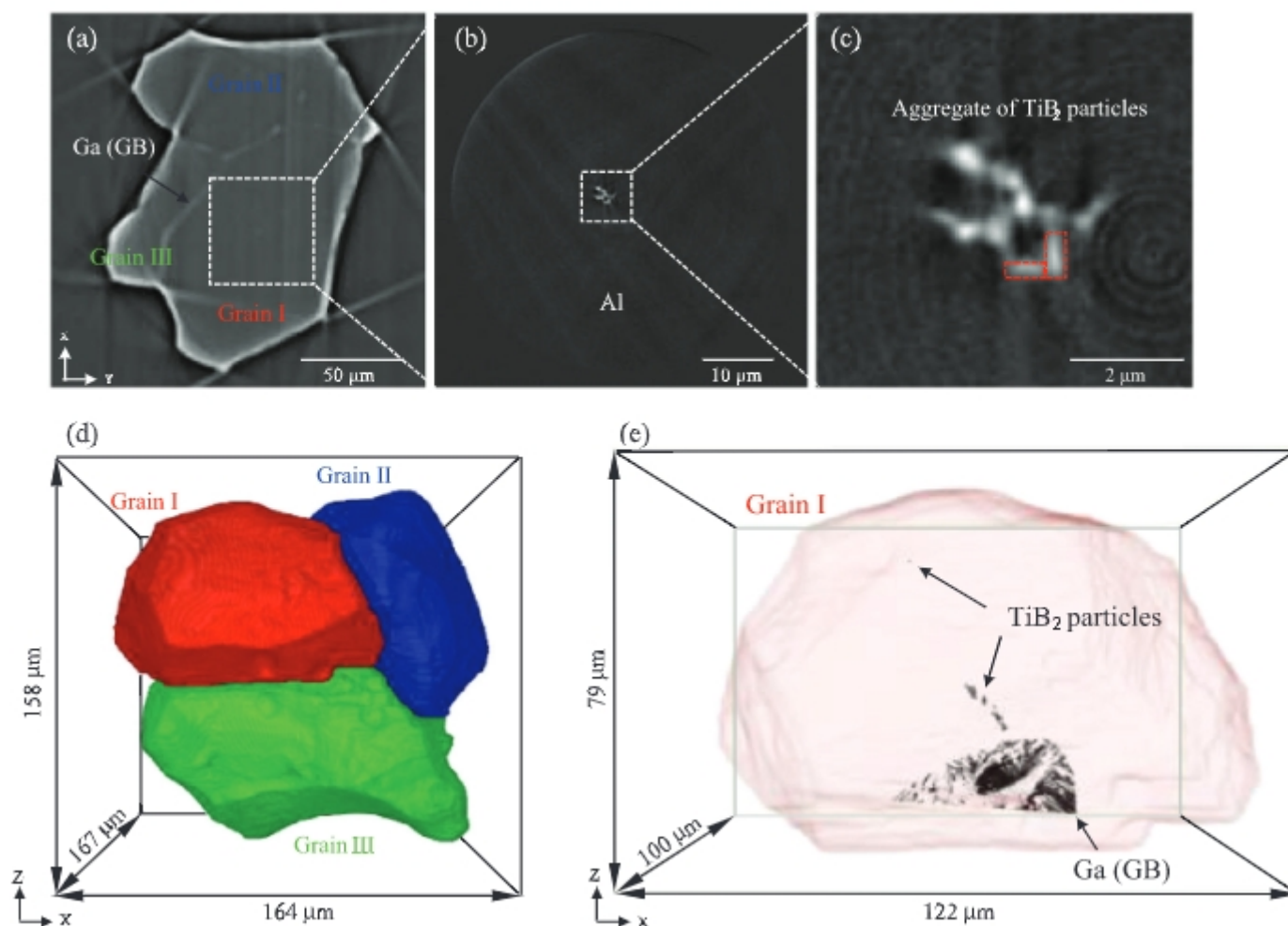


Figura 9 – Imagens do alumínio solidificado obtidas a partir de tomografia computadorizada: (a) corte da imagem obtida por tomografia computadorizada, (b) região de (a) ampliada, (c) região de (b) ampliada, (d) imagem tridimensional, (e) imagem das partículas de TiB_2 no interior do grão [22].

A nucleação heterogênea ocorre sobre as faces cujos planos cristalográficos de TiB_2 estão orientados na direção $\{0001\}$. O super-resfriamento determina quais as partículas possibilitarão o crescimento livre dado seu diâmetro, sendo assim, um agregado de partículas acaba sendo ineficiente para a nucleação como observado na figura 10. A presença de outras partículas limita a área de nucleação. Na figura 10(a) está ilustrada uma representação do crescimento livre ocorrendo somente no maior plano $\{0001\}$ disponível, ainda que existam outras partículas com a mesma dimensão. Uma observação decorrente das imagens obtidas permite afirmar que os cantos formados por partículas de TiB_2 , com as faces com orientação cristalográfica $\{0001\}$ exposta, induzem o crescimento livre como

se fosse uma partícula com diâmetro igual à distância entre suas extremidades, como ilustrado na figura 10(b) [22].

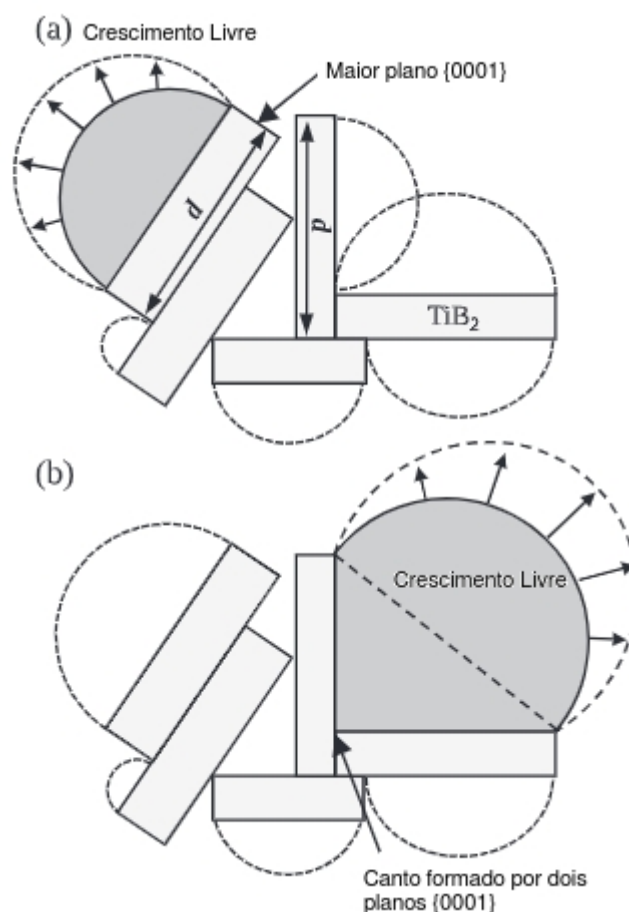


Figura 10 – Esquema do crescimento do sólido sobre as faces {0001} das partículas de TiB_2 no agregado. (a) Crescimento livre sobre a partícula de maior diâmetro. (b) Crescimento livre no canto formado por duas partículas de TiB_2 [22].

A introdução das ligas de inoculantes do sistema $Al - Ti - B$ adiciona ao material fundido partículas de TiB_2 e Al_3Ti que reagem com o alumínio de formas diferentes. O TiB_2 se dissolve e reage com o alumínio formando uma solução sólida de $(Ti, Al)B_2$ e liberando pequena quantidade de titânio no material fundido, esse titânio em solução é capaz de criar uma camada de Al_3Ti na superfície das partículas de $(Ti, Al)B_2$, sobre a qual ocorrerá a nucleação do alumínio sólido [23]. Ou seja, mecanismo que possibilita o refino de grão a partir da adição de TiB_2 aponta para uma nucleação em duas etapas; o crescimento epitaxial de Al_3Ti sobre a partícula de TiB_2 e nucleação de $\alpha - Al$ sobre a camada de Al_3Ti cujo reticulado tem bastante coerência com o reticulado do alumínio [23].

Observações de corpos de prova da liga $Al-Ti-B$ fabricados por fundição mostraram a presença de partículas grandes de Al_3Ti no meio dos grãos de alumínio, estando presentes em seus contornos pequenas partículas de TiB_2 [23]. Verifica-se ainda, que as grandes

partículas de Al_3Ti são na verdade partículas compostas, formadas por pequenas partículas de TiB_2 incorporadas em Al_3Ti . Esta configuração indica que um excesso de partículas de Al_3Ti cria aglomerados de $Al_3Ti - TiB_2$, que fazem com que o TiB_2 seja levado ao contorno de grão do $\alpha - Al$ [23].

Com o objetivo de se conhecer a energia interfacial entre o alumínio líquido e a partícula sólida de TiB_2 e, assim, definir os ângulos na junção tripla durante a nucleação heterogênea, foram realizados cálculos baseados na isoterma de absorção de Gibbs. Zhang et al [24] utiliza esse método para calcular a energia interfacial entre o alumínio líquido e TiB_2 ($\sigma_{Al(L)/TiB_2(S)}$) e, a partir das energias interfaciais que a literatura fornece, entre alumínio líquido e alumínio sólido ($\sigma_{Al(L)/\alpha-Al(S)}$) e entre alumínio sólido e TiB_2 ($\sigma_{\alpha-Al(S)/TiB_2(S)}$). Essas energias interfaciais possibilitam a previsão do ângulo de contato na junção tripla e a eficiência dos nucleantes.

Comercialmente se utilizam ligas-mãe para inoculação que contém entre 0,2% e 0,4% em massa de uma liga de $Al - 5Ti - 1B$, cujos cálculos demonstram levar a uma fração molar de Ti na interface $Al(L)/TiB_2(S)$ entre $6,19 \times 10^{-3} at\%$ e $1,24 \times 10^{-2} at\%$, respectivamente [24]. Com base nas concentrações de Ti na interface foi possível calcular a energia interfacial e, conseqüentemente, os ângulos de contato conforme visto na figura 11, em que está indicada por um triângulo invertido a concentração de $6,19 \times 10^{-3} at\%$ e por um círculo a concentração de $1,24 \times 10^{-2} at\%$. Observa-se que os ângulos de contato obtidos para as concentrações usadas comercialmente ficam entre 54° e 12° .

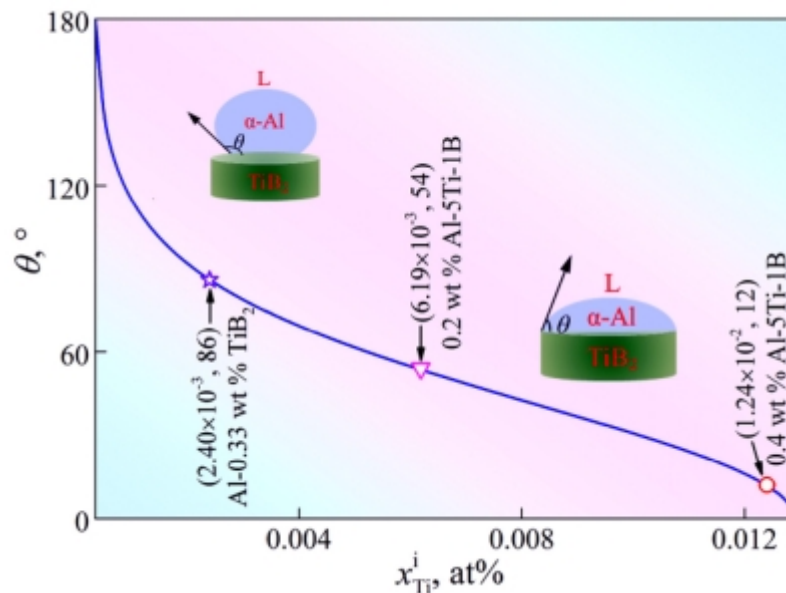


Figura 11 – Ângulo de contato em função da concentração de Ti na interface [24].

3.4 Simulações da nucleação heterogênea pelo modelo da dinâmica molecular

Simulações de dinâmica molecular são úteis para que se possa investigar em um nível atômico o processo de nucleação de um sólido e o posterior crescimento da calota esférica. Fan e Men [25] utilizaram a dinâmica molecular para simular a nucleação heterogênea e o crescimento da fase sólida nucleada em três etapas: primeiro uma análise do mecanismo de nucleação de três camadas sob diferentes arranjos atômicos na interface sólido-substrato, em seguida é introduzido o conceito atomístico da formação da calota esférica sob diferentes super-resfriamentos, e, finalmente, busca-se uma conexão entre ambos os casos [25].

Destaca-se a formação da calota esférica que sucede a nucleação e que precisa superar a barreira de energia imposta pelo mecanismo usado para a modelagem estrutural da dinâmica molecular, que exige que átomos de sólido estejam apoiado somente em outros átomos de sólido na camada subsequente. Neste modelo a quantidade de átomos nas camadas mais distantes do substrato será sempre menor do que nas camadas inferiores [25]. A relação entre a barreira de energia, o super-resfriamento e o raio crítico da calota esférica é mostrada na figura [12]. A maior barreira, indicada por ΔG_1 na figura [12a], existe quando a temperatura é igual a temperatura ΔT_1 indicada na figura [12b], onde estão também representadas as temperaturas do líquido ΔT_l e temperatura de fusão ΔT_n , esta condição aparece na figura [12c] em verde mais escuro, a calota com raio maior. Conforme a temperatura diminui, há uma redução na barreira de energia e conseqüente redução no raio crítico da calota esférica, até que se atinge a temperatura ΔT_{gi} cujo raio crítico é igual a metade da largura da partícula e a calota pode então crescer livremente. Simulações realizadas sob diferentes super-resfriamentos permitiram observar o efeito ilustrado na figura [12]. Nestas simulações, representadas pela figura [13], foi usado um sistema com 2% de desajuste e super-resfriamento inicial de $\Delta T = 40K$; observou-se o sistema até que não houvesse mais crescimento para então aumentar o super-resfriamento, o que fez a calota esférica aumentar de tamanho. A cada aumento no super-resfriamento a calota esférica crescia até um novo pico ficando então estagnada neste novo tamanho [25].

Observa-se na figura [13] os átomos do substrato representado pelos pontos roxos ordenados, os átomos do líquido representado pelos pontos verdes desordenados e a calota sólida indicada pela linha pontilhada vermelha onde se vê seus átomos como pontos verdes ordenados.

O trabalho de Fujinaga [21] também realiza simulações por meio de dinâmica molecular da nucleação heterogênea e crescimento de grão. Seus resultados conseguem reproduzir o efeito da restrição de crescimento apontado por Greer [2]. A condição inicial imposta está ilustrada na figura [14]: alumínio líquido consistindo de $80 \times 80 \times 80$ células unitárias com uma partícula de Ti em seu interior com aproximadamente $8nm$ de aresta e

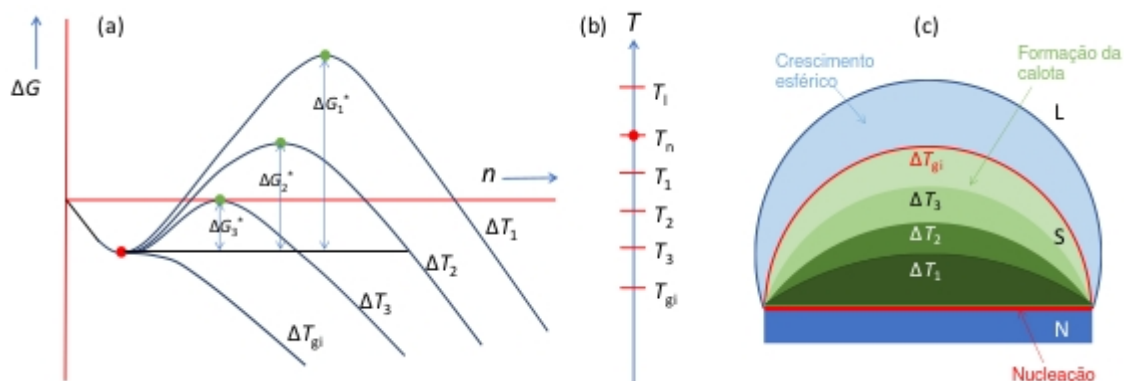


Figura 12 – Esquema do bloqueio do crescimento da calota sólida. Em (a) a energia livre (ΔG) em função do número de átomos de sólido (n) sob diferentes super-resfriamentos (ΔT). Em (b), se vê a posição relativa das diferentes temperaturas (T). Em (c) é possível visualizar a calota sólida formada sob os diferentes super-resfriamentos. Adaptado de [25]

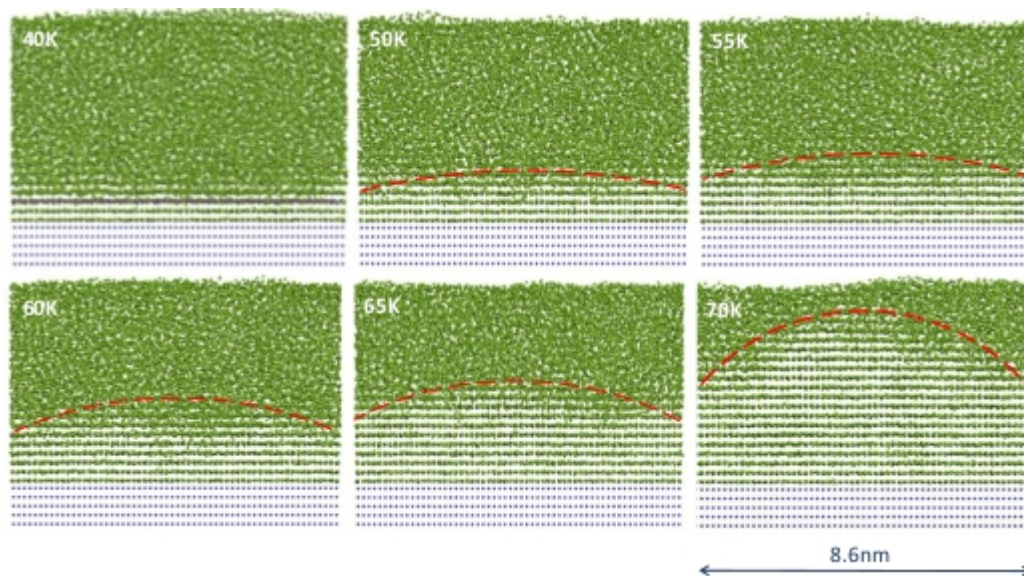


Figura 13 – Posição dos átomos ao final da simulação sob diferentes super-resfriamentos. A linha vermelha tracejada mostra a formação da calota sólida quando há bloqueio ao crescimento. Adaptado de [25]

obtida de uma coluna hexagonal com arranjo hexagonal compacto, conferindo a ela as orientações (0001), (10-10) e (11-20).

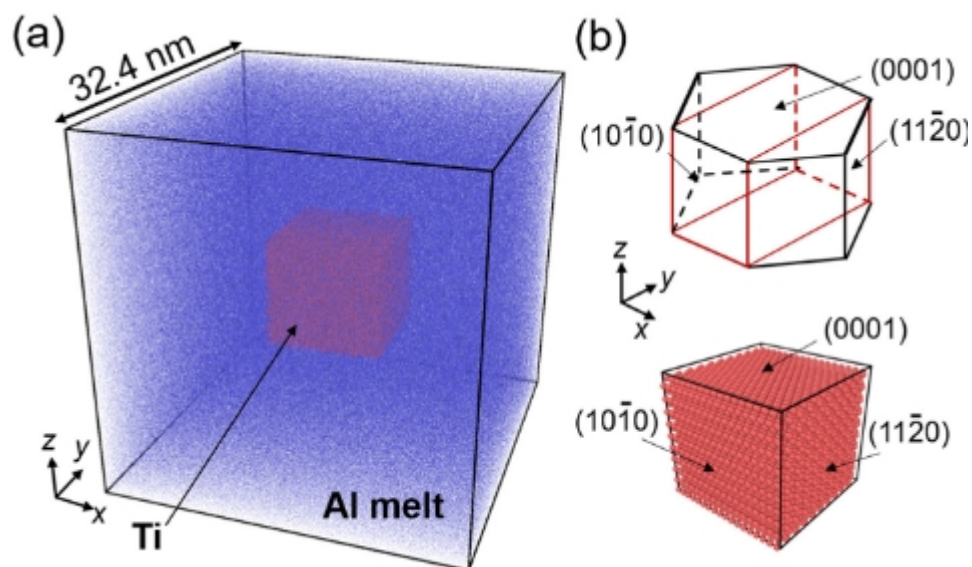


Figura 14 – Condição inicial da simulação em [21]. a) Representação da célula unitária com alumínio fundido ao redor de uma partícula de titânio. b) Representação da coluna hexagonal de onde se obtém a partícula de titânio e as orientações de suas faces [21]

São feitas, a princípio, duas simulações, uma com super-resfriamento de 40K e outra com super-resfriamento de 60K. Na figura [15] estão ilustradas as simulações realizadas e em ambas se observa, ainda no início, o surgimento de uma camada de alumínio sólido nas faces (0001) [21]. Na simulação em que foi imposto um super-resfriamento de 40 K, percebe-se a restrição ao crescimento quando a calota esférica atinge os vértices superiores da partícula de titânio, parando seu crescimento após um período de 200 ps. Na simulação com super-resfriamento de 60 K, o crescimento da calota não é restringido e se observa seu crescimento até 600 ps [21].

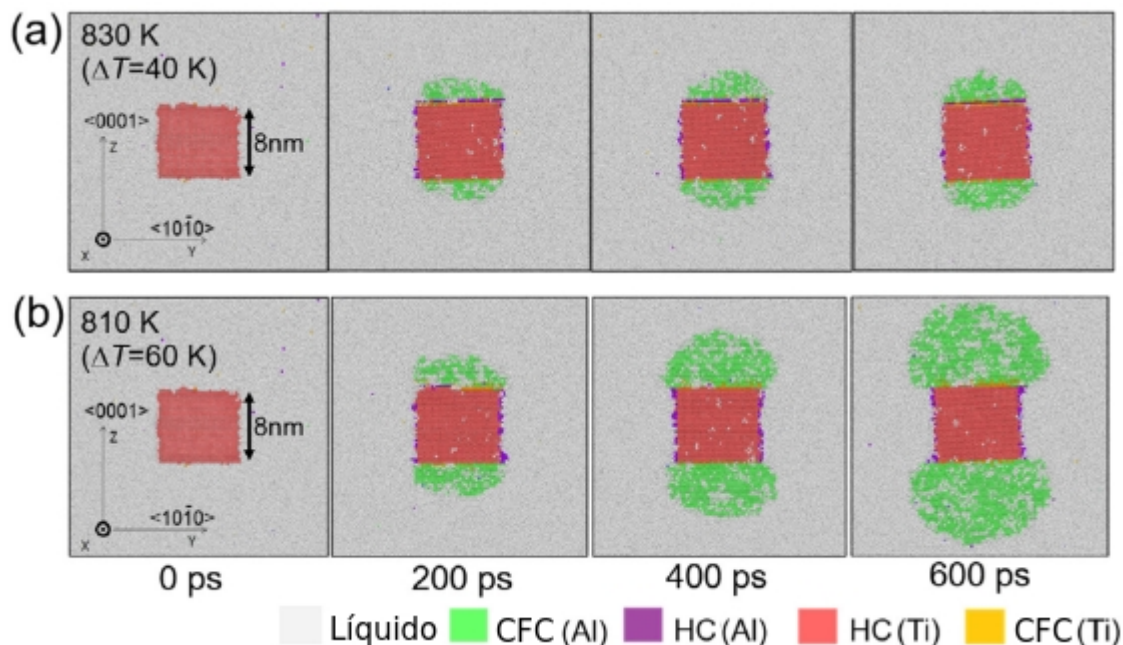


Figura 15 – Crescimento da calota sólida de alumínio sobre a partícula de titânio sob dois super-resfriamentos, em a) $T = 830K$ e $\Delta T = 40K$ e em b) $T = 810K$ e $\Delta T = 60K$. [21]

3.5 Modelos de campo de fases

Os modelos matemáticos denominados de modelos de campo de fases permitiram grande avanço no estudo da ciência dos materiais, em particular dos aspectos relacionados a transformações de fase, como a solidificação, segregação, precipitação e crescimento de grão [26]. Pode ser destacada uma característica comum aos modelos de campo de fases: a adoção de interfaces difusas e o uso de uma variável de fase que distingue diferentes estados de um sistema $\phi(\vec{r}, t)$. A variação acentuada, porém contínua, entre valores constantes que identificam as diferentes fases definem a própria interface difusa, que tem uma espessura finita. Nesse modelo, as transformações de fase são descritas por um funcional de energia livre [6, 11-13, 27], que compreende uma função densidade de energia livre. Ao minimizar o funcional de energia livre se obtém a equação cinética de transformação, conforme será demonstrado adiante.

Pretende-se aqui fazer também um resumo dos modelos de campo de fases utilizados no presente trabalho, ou seja, o modelo para substâncias puras qualitativo desenvolvido por Kobayashi [28, 29] e o modelo para substância puras quantitativo de Karma e Rappel [11, 12, 13].

3.5.1 Modelo qualitativo para substâncias puras

A simulação de Kobayashi [28] da solidificação de metais puros a partir de líquidos super-resfriados foi realizada em 1993 e apresentou de forma qualitativa o crescimento dendrítico em função do calor latente e anisotropia da energia de interface sólido-líquido. O modelo é descrito por seu campo de temperaturas $T(r, t)$ e por sua variável de fase $\phi(r, t)$, que representa um parâmetro de ordem na posição r e tempo t , e cujos valores vão de $\phi = 0$, quando no líquido, a $\phi = 1$, quando no sólido. A interface é a região na qual a variável de fase assume valores intermediários entre 0 e 1, assumindo uma espessura pequena porém finita [28] em oposição ao que se apresenta no modelo clássico da solidificação, onde a interface é vista como uma transição abrupta entre uma fase e outra.

O funcional de energia livre assumido por Kobayashi está apresentado a seguir

$$F[\phi, m] = \int_{\Omega} \frac{1}{2} \varepsilon (-\nabla \phi)^2 |\nabla \phi|^2 + f(\phi, m) dV \quad (3.29)$$

sendo Ω a região onde ocorre a solidificação [29], o parâmetro $\varepsilon = \varepsilon(\nu)$ está associado à espessura da interface sólido-líquido e é função de um parâmetro de anisotropia ν . A função de densidade de energia livre $f(\phi, m)$ dada abaixo tem mínimos locais em $\phi = 0$ e $\phi = 1$

$$f(\phi, m) = \frac{1}{4} \phi^4 - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} m_T\right) \phi^3 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2} m_T\right) \phi^2, \quad (3.30)$$

e fornece a força motriz para a solidificação, impondo uma diferença de energia livre entre esses mínimos por meio da função $m_T(T)$, onde [28].

$$m_T(T) = -(\alpha/\pi) \tan^{-1}(m_0 \Delta T) \quad (3.31)$$

A função $m_T(T)$ depende do super-resfriamento $\Delta T = T - T_e$, onde α é uma constante positiva menor que 1 que garante que $|m_T(T)| < \frac{1}{2}$ e m_0 é um parâmetro proporcional ao calor latente específico do material [27]. Essa formulação da função $m_T(T)$ faz com que sua variação se concentre próximo da temperatura de fusão e varie de forma quase linear nessa região [29].

Para se obter o mínimo do funcional de energia livre [3.29] é usada a equação de Euler-Lagrange, que permite obter a solução para a derivada variacional $\frac{\delta \Delta F}{\delta \phi}$

$$\frac{\delta \Delta f}{\delta \phi} = -\frac{\partial \Delta f_0}{\partial \phi} + 2\varepsilon \nabla^2 \phi \quad (3.32)$$

para interfaces em equilíbrio, a derivada variacional deve desaparecer para que ΔF seja mínimo,

$$0 = \frac{\partial \Delta f_0}{\partial \phi} - 2\varepsilon \nabla^2 \phi \quad (3.33)$$

Foi postulado que, se a energia livre não é mínima em relação à variação local de ϕ , há uma mudança em ϕ com o tempo, dada por:

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\partial \phi} \quad (3.34)$$

e então:

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(|\nabla \phi|^2 \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu} \right) + \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \phi) + \phi(1 - \phi) \left(\phi - \frac{1}{2} + m_T(T) \right) \quad (3.35)$$

onde $\frac{1}{m}$ é o tempo característico para o rearranjo dos átomos na interface difusa. A variação do campo de temperaturas é, por sua vez, dada pela equação do transporte de energia, na forma:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \nabla^2 T + L \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (3.36)$$

3.5.2 Modelo quantitativo para substâncias puras

Em seu trabalho, Karma e Rappel [11] detalham um modelo de campo de fases para solidificação de substâncias puras com a diferença, em relação ao modelo de solidificação de substâncias puras descrito anteriormente, que este permite uma análise quantitativa dos resultados. A partir de uma análise assintótica em que se define a espessura de interface em função de uma medida adimensional do comprimento de capilaridade d_0 , é demonstrado que, neste modelo, as equações de campo de fase se reduzem às equações do modelo clássico de solidificação conforme a espessura da interface diminui [13]. Logo, é possível estabelecer uma razão $\frac{d_0}{\varepsilon}$ que garante convergência entre os resultados obtidos pelo modelo do campo de fases e pelo modelo clássico em um tempo de simulação adequado. O comprimento de capilaridade é definido da seguinte forma,

$$d_0 = \frac{\gamma_0 T_e c_p}{L^2} \quad (3.37)$$

com γ_0 sendo a tensão interfacial. O comprimento de capilaridade está relacionado à espessura da interface difusa a partir da equação:

$$d_0 = a_1 \frac{\varepsilon}{\lambda}, \quad (3.38)$$

nessa equação a_1 é uma constante positiva e λ um parâmetro adimensional que controla a força de acoplamento entre a fase e um campo de difusão [11]

O problema da interface livre ao qual o modelo de campo de fases quantitativo se reduz é descrito pela equação de difusão de calor

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \vec{\nabla}^2 T, \quad (3.39)$$

a equação da velocidade da interface e

$$v = \frac{k}{L} \left(\frac{\partial T}{\partial \vec{n}} \Big|^- - \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} \Big|^+ \right) \quad (3.40)$$

em que k é a condutividade térmica, v é a velocidade de avanço da interface e \vec{n} é um vetor normal a interface [11].

As equações do modelo quantitativo de Karma e Rappel são dadas em sua forma adimensional,

$$\frac{1}{m^*} \frac{\partial \phi}{\partial t^*} = \varepsilon^{*2} \nabla^2 \phi - \frac{\partial F(\phi, \lambda T^*)}{\partial \phi}, \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \alpha_T \nabla^2 T^* + \frac{\partial h(\phi)/2}{\partial t^*}. \quad (3.42)$$

Sendo a primeira equação aquela referente à variação do campo de fases, a densidade de energia livre é dada por $F(\phi, \lambda T^*) \equiv f(\phi) \lambda g(\phi)$, sendo $f(\phi)$ e $g(\phi)$, respectivamente, a função de poço duplo e a função de interpolação; λ um parâmetro adimensional que controla a força do acoplamento entre os campos de fase e de difusão. A segunda equação se refere à variação do campo de temperaturas com: campo de temperaturas adimensional $T^* \equiv (T - T_e)/(L/c_p)$, T_e , a temperatura de fusão; L , o calor latente e c_p , o calor específico a pressão constante; α_T , a difusividade térmica e $h(\phi)$, uma função que descreve a geração de calor latente [11].

3.5.3 Modelos para nucleação heterogênea

É importante mencionar que a literatura apresenta dois caminhos usados para a simulação da nucleação heterogênea pelo método do campo de fases. Nos trabalhos apresentados por Granasy et al. [30] e Warren et al. [31] o crescimento do grão sobre um substrato é modelado impondo-se uma condição de contorno em sua superfície, desse modo, o substrato passa a ser uma região fora do domínio e suas propriedades podem ser ignoradas. Em uma das abordagens utilizadas, a influência da parede do substrato é controlada pelo material adjacente a ela; define-se neste contorno um valor para $\nabla \phi$ ou ϕ [31]. É definido um funcional de energia livre que contém um termo extra referente à superfície do material que está em contato com uma parede de substrato,

$$F = \int_A dA \gamma_W(\phi) + \int_V dV \left[\frac{\varepsilon^2 T}{2} (\nabla \phi)^2 + f(\phi) \right] \quad (3.43)$$

em que é definida uma "energia livre de contato" (γ_W) [30]. Em Castro [32] é usada a mesma abordagem e é imposta condição de contorno $\nabla \phi = 0$ na superfície de uma região circular, na imagem [16] há inicialmente somente a região circular com um ponto de nucleação,

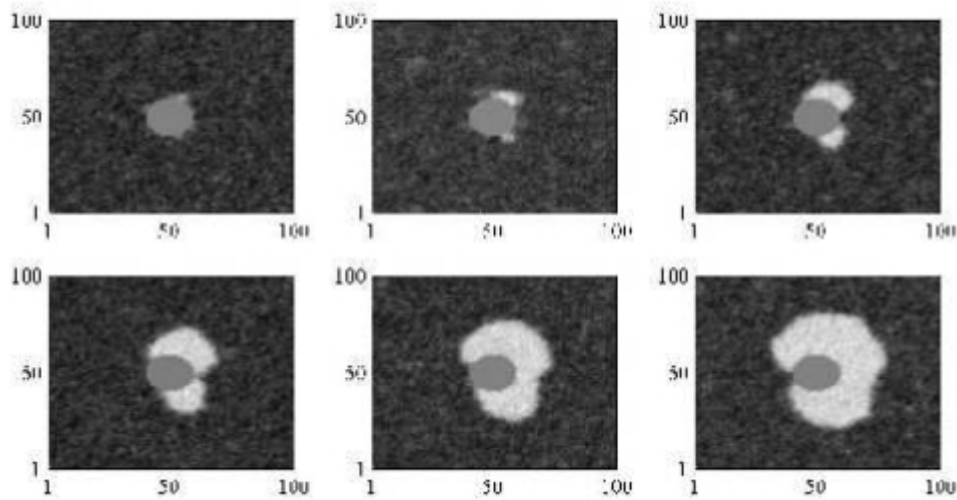


Figura 16 – Variação do campo de fases ao longo do tempo ao redor de uma região circular com condição de contorno $\nabla\phi = 0$ [32], representando a solidificação ao redor dessa região.

nos intervalos de tempo subsequentes observa-se a solidificação ocorrendo ao redor dessa região.

Além da abordagem mencionada, onde se ignora a natureza do substrato e apenas o considera por sua interação com a partícula solidificando, há outra que de fato o modela como uma outra fase, incluindo suas propriedades. Com isso pode ser visualizada não só sua relação com a fase de interesse, mas sua evolução independente. Os modelos que permitem isso são os modelos multifásicos e, são comumente usados em trabalhos que discutem crescimento e refino de grão [33], [34], solidificação de ligas [9], [10] e as reações eutética e peritética [35], [36], [37] e [38]. Destaca-se nesses modelos o uso de N variáveis de fase $\phi(r, t) = (\phi_1(r, t), \dots, \phi_N(r, t))$ bem como uma adaptação de todos os termos do funcional para que relacionem essas variáveis de fase entre si.

Uma das abordagens usadas para a obtenção de um modelo de campo de fases capaz de simular a solidificação inicial após a nucleação heterogênea, simplifica a representação do substrato limitando-se à reprodução do ângulo de contato na junção tripla por meio da introdução de uma condição de contorno adequada entre sólido e substrato e entre líquido e substrato [30-32, 39]:

$$n \cdot \nabla\phi = \sqrt{\frac{2\Delta f[\phi, c(\phi)]}{\varepsilon^2 T}} \cos(\theta) \quad (3.44)$$

onde o vetor n é normal à superfície do substrato e θ é o ângulo da junção tripla.

3.5.3.1 Modelo multifásico de campo contínuo

Em seguida descreve-se o modelo de campo contínuo usado por Fan e Chen [33] para a simulação de crescimento de grãos. Nesse modelo de campo de fases, parâmetros de ordem

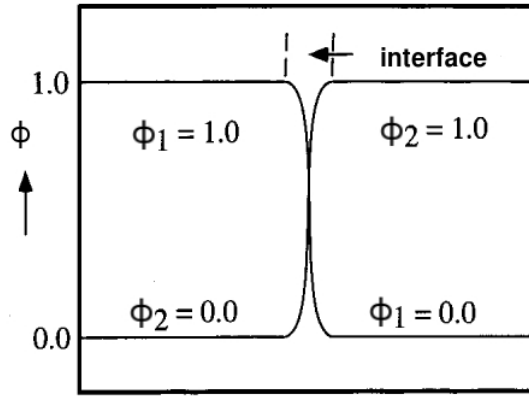


Figura 17 – Variáveis de fase do modelo multifásico ao longo de uma interface [33].

não-conservativos que compõem o sistema representam diferentes orientações possíveis dos cristais [33] [34]. A evolução da microestrutura representada por este modelo é dada pelas mesmas equações de Ginzburg-Landau [3.29] e [3.34], havendo, porém, uma variável de fase contínua para cada orientação $(\phi_1(r), \phi_2(r), \dots, \phi_p(r))$ e uma função de densidade de energia livre que impõe mínimos de igual profundidade quando $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p) = (1, 0, \dots, 0), (0, 1, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, 1)$ [33].

O uso de p variáveis de fase para caracterizar cada fase é diferente do que foi proposto nos modelos apresentados até o momento para solidificação de substâncias puras. Cada variável de fase representa uma fase e, em cada ponto do modelo, o valor assumido por cada variável pode ser entendido como a fração da fase naquele ponto. Na figura [17] há um exemplo de como se comportam as variáveis de fase em um campo multifásico; no interior de cada fase, a variável que a representa vale 1 e nos demais pontos do domínio ela vale 0, havendo uma transição entre esses valores na interface difusa.

Abaixo está apresentado o funcional de energia livre

$$F = \int_V \left[f(\phi_1(r), \phi_2(r), \dots, \phi_p(r)) + \sum_{i=1}^p \frac{1}{2} \kappa_i (\nabla \phi_i(r))^2 \right] dV \quad (3.45)$$

que dá origem à equação do campo de fases:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -L \left[\frac{\partial f_0(\phi)}{\partial \phi} - \kappa_i \nabla^2 \phi_i \right] \quad (3.46)$$

composta pelos termos da energia dos gradientes $(\kappa_i \nabla^2 \phi_i)$ e da densidade de energia livre, este último dado por:

$$f_0(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p) = -\frac{\beta_A}{2} \sum_{i=1}^p \phi_i^2 + \frac{\beta_B}{4} \left(\sum_{i=1}^p \phi_i^2 \right)^2 + \left(\beta_C - \frac{\beta_B}{2} \right) \sum_{i=1}^p \sum_{j \neq i}^p \phi_i^2 \phi_j^2 \quad (3.47)$$

O modelo é construído com o auxílio das constantes β_A e β_B e β_C que são responsáveis pela altura do poço duplo e sua posição. O primeiro termo do lado direito

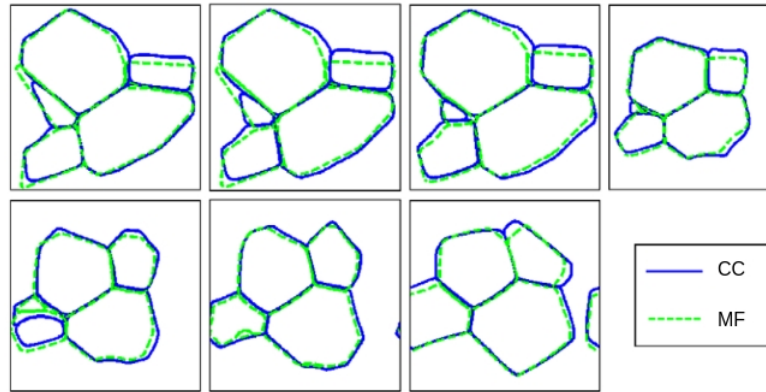


Figura 18 – Evolução dos contornos de grão nas simulações pelo modelo do campo contínuo (azul) e pelo modelo multifásico (verde), para tempos $t=7,5; 15; 30$ e 90 na primeira primeira e $150; 225$ e 450 na segunda linha.

da equação [3.47](#) gera mínimos em todos os valores $\phi = -1$ e $\phi = 1$ ($\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p$) = $(1, 1, \dots, 1)$, isso torna necessário o segundo termo, que relaciona as diferentes fases entre si, de modo que a função de densidade de energia livre, f_0 , esteja na forma desejada; $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_p) = (1, 0, \dots, 0), (0, 1, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, 1)$. Os resultados das simulações não dependem dos valores exatos atribuídos às constantes mencionadas, a importância da função reside em seu aspecto geral [34](#). Quando $\beta_C = \beta_B/2$ ou $\beta_C < \beta_B/2$, o segundo termo é igual a zero e tem-se a situação em que os mínimos ocorrem para todos os valores de $\phi = -1$ e $\phi = 1$. O parâmetro β_C é, então, escolhido de forma que seja maior que $\beta_B/2$, em particular $\beta_C = 1$ [33](#).

A figura [18](#) mostra a evolução dos contornos de grão de ambos os modelos em uma simulação tridimensional e a figura [19](#) mostra seus volumes. Observa-se que, embora as curvas não coincidam, elas não divergem, qualquer desvio que surge é em seguida minimizado, exceto quando os grãos ficam muito pequenos que, na simulação de campo contínuo, acabam desaparecendo mais cedo [40](#).

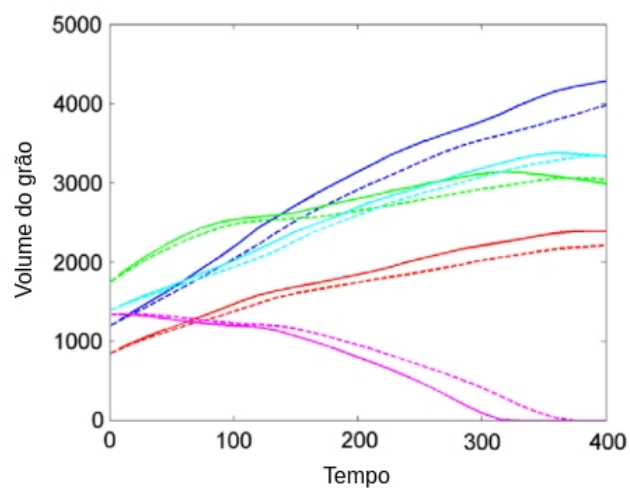


Figura 19 – Evolução do volume dos diferentes grãos representados pelas diferentes cores pelo modelo do campo contínuo (linha contínua) e modelo multifásico (linha tracejada)

4 Metodologia

O modelo quantitativo de campo de fases proposto por Karma e Rappel [11] para simular a solidificação de substâncias puras foi empregado no presente trabalho. As equações desse modelo serão desenvolvidas nesse item detalhadamente para um domínio bidimensional descrito por um sistema de coordenadas retangulares. O modelo completo consistirá de duas equações diferenciais e suas condições de contorno: (a) equação para prever a evolução do campo da variável de fase em função do tempo e (b) equação para prever a evolução do campo de temperaturas em função do tempo. Alguns detalhes da resolução numérica dessas equações também serão apresentados.

4.1 Equações do modelo do campo de fases para substâncias puras

A equação da energia, usada para o cálculo do campo de temperaturas, considera a condução do calor, bem como o calor latente gerado pela transformação de fase representado pelo termo $L \frac{\partial \phi}{\partial t}$, onde ϕ é a chamada variável de fase cujo valor varia entre $\phi = 0$, quando no líquido, e $\phi = 1$, quando no sólido, e, por convenção a interface é definida quando a variável de fase está no intervalo $0,01 > \phi > 0,99$. Abaixo a equação da energia

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c_p} \nabla^2 T + \frac{L}{c_p} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (4.1)$$

onde T , a temperatura, t o tempo, k a condutividade térmica, ρ a densidade, c_p o calor específico, L o calor latente e ϕ a variável de fase.

Para a obtenção da equação do campo de fases define-se um funcional de energia livre do meio:

$$F = \int_V \left[f(\phi, T) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi|^2 \right] dV \quad (4.2)$$

O funcional de energia livre de uma substância pura é composto por um termo que representa a densidade de energia livre, $f(\phi, T)$, e por uma parcela que considera a chamada energia do gradiente, relacionada à energia extra associada a variações das funções termodinâmicas no espaço [7]. Nesse caso, para considerar essa energia extra, utilizou-se o gradiente da variável de fase associado a um coeficiente da energia do gradiente ε , que pode ser relacionado à energia interfacial e à espessura da interface difusa.

A energia livre calculada pelo funcional F deve diminuir durante um processo espontâneo [7], chegando a um valor mínimo na situação de equilíbrio. Isso permite a aplicação da equação de Euler-Lagrange, que transforma o problema de encontrar um campo de variável de fase que minimiza a energia livre total F , em um campo que satisfaz

a equação diferencial a seguir

$$\frac{\delta F}{\delta \phi} = \frac{\partial P}{\partial \phi} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial P}{\partial \phi'} \right) = 0, \quad (4.3)$$

em que $P = P(\phi, \phi', x) = f(\phi, T) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi|^2$. Substituindo P nessa equação, tem-se que o campo da variável de fase deve satisfazer a seguinte equação diferencial no ponto de mínimo de F (ou seja, equilíbrio):

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi = 0 \quad (4.4)$$

Em condições fora do equilíbrio, para se prever a cinética de alteração do campo de variável de fase na direção do equilíbrio, foi postulada a seguinte equação cinética [6]

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\delta F}{\delta \phi}, \quad (4.5)$$

que então leva à equação da variável de fase

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -m \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right). \quad (4.6)$$

A partir dessas equações gerais do método do campo de fases dois modelos específicos foram implementados; inicialmente um modelo qualitativo que teve seus resultados comparados com o modelo de Kobayashi [28] e possibilitou que se desenvolvesse a base do código computacional a partir de uma situação menos complexa, a partir da qual foi implementado o modelo seguinte, que permitia uma análise quantitativa necessária para o objetivo do trabalho. Optou-se por uma implementação inicial de um modelo menos complexo como um passo para a implementação do modelo quantitativo usado por Karma e Rappel [11] uma vez que a estrutura geral do código seria a mesma.

4.1.1 Modelo qualitativo

Como exemplo de modelo qualitativo será usado aquele apresentado por Kobayashi em [28] em que o funcional de energia livre [4.2] é composto pelo termo referente ao gradiente da variável de fase e pela função de densidade de energia livre. A função de densidade de energia livre que é usada no referido artigo combina uma função de poço duplo com uma função de interpolação,

$$f(\phi, T) = \left[\frac{\phi^4}{4} - \frac{\phi^3}{2} + \frac{\phi^2}{4} + m_T \left(-\frac{\phi^3}{3} + \frac{\phi^2}{2} \right) \right], \quad (4.7)$$

sendo m_T , dado por:

$$m_T = (\alpha/\pi) \tan^{-1}[m_0(-\Delta T)] \quad (4.8)$$

o parâmetro relacionado ao super-resfriamento cujo papel é interpolar os pontos de mínimo da função de poço duplo e dado pela equação [3.31](#) Derivando [4.7](#) e substituindo em [4.6](#), tem-se

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -m \left[\frac{1}{2} \phi - \frac{3}{2} \phi^2 + \phi^3 + m_T (-\phi^2 + \phi) - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right], \quad (4.9)$$

a equação do campo de fases considerando meio isotrópico.

O cálculo da temperatura é feito por meio da equação de transporte de calor [4.1](#) acoplada à equação de campo de fases [4.9](#)

4.1.2 Modelo quantitativo

O modelo de campo de fases quantitativo permite obter resultados numéricos equivalentes aos do chamado modelo clássico de solidificação, baseado na hipótese de uma interface sólido-líquido com espessura nula. Aqui usa-se como base o modelo de Karma e Rappel apresentado em [11](#) e denominado modelo de interface fina. As equações gerais deste modelo são similares às aquelas apresentadas para o modelo qualitativo, porém contendo algumas diferenças fundamentais que serão apresentadas. Em primeiro lugar, a variável de fase assume os valores $\phi = -1$, no líquido, e $\phi = 1$, no sólido, com os valores intermediários representando a interface. Em segundo lugar, a função densidade de energia livre foi assumida ser:

$$f(\phi, T) = L \frac{T_e - T}{T} p(\phi) + W g(\phi) \quad (4.10)$$

onde $p(\phi) = \frac{15}{16} \phi - \frac{2\phi^3}{3} + \frac{\phi^5}{5}$ é uma função de interpolação das energias livres nos meios sólido e líquido, $g(\phi) = -\frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^4}{4}$ é uma função de poço duplo com mínimos nas fases sólida e líquida e W é um coeficiente que indica a altura da barreira imposta pelo poço duplo entre as fases de equilíbrio. Após a substituição dessas funções na equação [4.10](#), obtém-se o seguinte funcional de energia livre:

$$F = \int \left[\frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi|^2 - L \frac{T_e - T}{T} \left(\frac{15}{16} \phi - \frac{2\phi^3}{3} + \frac{\phi^5}{5} \right) + W \left(-\frac{\phi^2}{2} + \frac{\phi^4}{4} \right) \right] dV \quad (4.11)$$

em que ε é o coeficiente da energia gradiente, que pode ser escrito em função da anisotropia na forma $\varepsilon = \varepsilon_0 \eta_\delta(\theta)$, onde $\eta_\delta(\theta)$ é a função que descreve a anisotropia em função do ângulo θ formado entre um eixo cristalino fixo e uma direção normal à interface.

Aplicando a equação de Euler-Lagrange ao funcional obtém-se uma equação para o cálculo da evolução no tempo do campo de fases análoga à [4.5](#) como dado abaixo

$$\frac{1}{m(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon_0^2 \nabla_a^2 \phi + \frac{15}{16} L \frac{T_e - T}{T_e} (1 - \phi^2)^2 - W \phi (1 - \phi^2) \quad (4.12)$$

em que o coeficiente do termo gradiente se relaciona com a espessura da interface difusa da seguinte forma,

$$\delta = \frac{\varepsilon}{\sqrt{W}} \quad (4.13)$$

sendo δ a espessura da interface difusa. Além da equação do campo de fases o presente modelo também conta com a equação do campo de temperaturas [4.1](#) já apresentada anteriormente e reproduzida abaixo,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \nabla^2 T + \frac{1}{2} \frac{L}{c_p} \frac{\partial \phi}{\partial t}. \quad (4.14)$$

A utilização deste modelo é feita em sua forma adimensional e são usadas as variáveis adimensionais descritas a seguir:

$$T^* = \frac{c_p (T - T_e)}{L T_e} \quad (4.15)$$

$$x^* = \frac{x}{d_0}, \quad y^* = \frac{y}{d_0} \quad (4.16)$$

$$t^* = \frac{t \alpha_T}{d_0^2} \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_0^* = \frac{\delta}{d_0}, \quad (4.18)$$

A adimensionalização dos comprimentos x e y , do tempo t e da espessura da interface δ é feita em função de um comprimento de capilaridade d_0 , definido como,

$$d_0 = \frac{\gamma_0 T_e c_p}{L^2} \quad (4.19)$$

Tem-se então as equações do campo de fase [4.12](#) e do campo de temperaturas [4.14](#) em sua forma adimensional, respectivamente:

$$\frac{1}{m^*(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial t^*} = \varepsilon_0^{*2} \nabla_a^{*2} \phi + a_1 \varepsilon_0^* T^* (1 - \phi^2)^2 - \phi (1 - \phi^2) \quad (4.20)$$

e

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \nabla^{*2} T^* + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t^*}. \quad (4.21)$$

Desconsiderando-se a anisotropia da mobilidade $m^*(\theta) = m_0^*$, utilizando o modelo de Karma e Rappel [11](#) e assumindo-se equilíbrio local na interface sólido líquido tem-se

$$m_0^* = a_1 a_2 \varepsilon_0^{*3}, \quad (4.22)$$

onde a_1 e a_2 são constantes.

4.1.3 Anisotropia

Para a dedução do modelo de campo de fases que considera energias interfaciais anisotrópicas, o coeficiente ε

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \eta_\delta(\theta) \quad (4.23)$$

sendo ε_0 constante e $\eta_\delta(\theta)$ uma função do ângulo formado entre a interface e o eixo x , como demonstrado na equação 4.24. A função 4.23 é útil para equacionar a função de anisotropia em função da variável de fase, mais conveniente. O ângulo θ pode ser calculado por:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\frac{\partial \phi}{\partial y}}{\frac{\partial \phi}{\partial x}} \right). \quad (4.24)$$

A função de anisotropia usada no presente trabalho foi definida em função do gradiente do campo de fases conforme Singer et al. 5

$$\eta_\delta(\phi) = (1 - 3\delta_A) \left(1 + \frac{4\delta_A}{1 - 3\delta_A} \frac{\phi_x^4 + \phi_y^4}{|\phi|^4} \right) \quad (4.25)$$

e nela δ_A é uma medida da intensidade da anisotropia.

Quando o coeficiente da energia gradiente depende da orientação da interface, a obtenção da equação do campo de fases a partir do funcional de energia livre muda. Agora, o termo do gradiente do campo de fases deve ser diferenciado, considerando a função de anisotropia.

A energia livre descrita em 4.2 torna-se:

$$P(\phi, \phi', x) = f(\phi, T) + \frac{\varepsilon_0^2}{2} |\nabla \eta_\delta \phi|^2 \quad (4.26)$$

e a equação do campo de fases 4.6,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -m_0 \eta_\delta(\phi)^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon_0^2 \nabla_a^2 \phi \right) \quad (4.27)$$

surge o operador ∇_a^2 , no qual estão embutidos os diferenciais de η_δ . O termo referente ao gradiente passa a ser:

$$\nabla_a^2 \phi = \nabla(\eta_\delta^2 \nabla \phi) + \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla \phi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \phi_x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla \phi|^2 \eta \frac{\partial \eta}{\partial \phi_y} \right) \quad (4.28)$$

onde ϕ_x e ϕ_y são as derivadas parciais de ϕ nas direções x e y , respectivamente. A expansão do operador ∇_a^2 é feita no Apêndice.

4.1.4 Condição inicial após a nucleação heterogênea

Nas simulações do crescimento do sólido logo após a nucleação heterogênea, considerou-se o domínio apresentado na figura 20. Considerou-se um super-resfriamento inicial uniforme no líquido e partícula T^* . Definiu-se a seguinte condição de contorno na interface entre partícula e calota sólida:

$$\nabla \phi \cdot n = |\nabla \phi| \cos \theta, \quad (4.29)$$

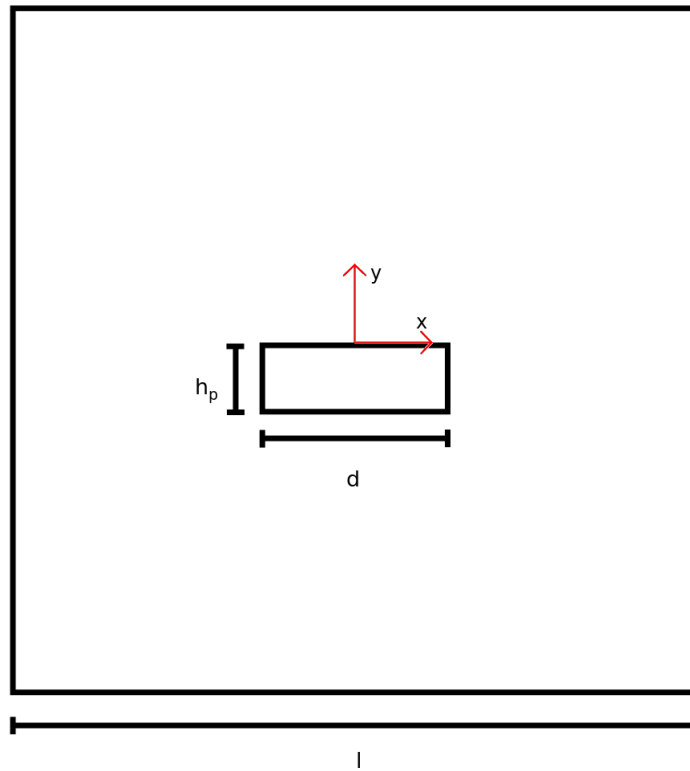


Figura 20 – Ilustração do domínio quadrado com lado l com uma partícula de largura d e altura h_p em seu interior.

onde n é um vetor normal à superfície da partícula e θ é o ângulo de contato a ser imposto em cada uma das quatro superfícies da partícula. O raio crítico de nucleação e o ângulo de contato determinam o raio e a posição inicial da calota esférica em relação à partícula. O raio crítico é obtido por meio da relação,

$$R^* = \frac{2\sigma_S L T_e}{L\Delta T} \quad (4.30)$$

A partícula é definida como uma região retangular no domínio bidimensional. Logo, para que a calota esférica seja posicionada sobre sua superfície com o ângulo de contato desejado, pode-se utilizar a seguinte relação geométrica entre o raio inicial e o cosseno deste ângulo

$$h = R(1 - \cos \theta), \quad (4.31)$$

de onde se obtém a altura do topo da calota em relação à superfície da partícula. A relação dada pela equação [4.31](#) esta ilustrada na figura [21](#).

Condições de contorno foram impostas em diferentes partes do domínio. Nos quatro contornos do domínio, considerou-se gradientes nulos para a variável de fase e para a temperatura, impondo-se assim um contorno de derivada igual a zero. O tamanho do domínio foi definido de forma que represente um domínio infinito, para evitar os efeitos dos contornos sobre o campo de temperaturas e, conseqüentemente, sobre o crescimento do

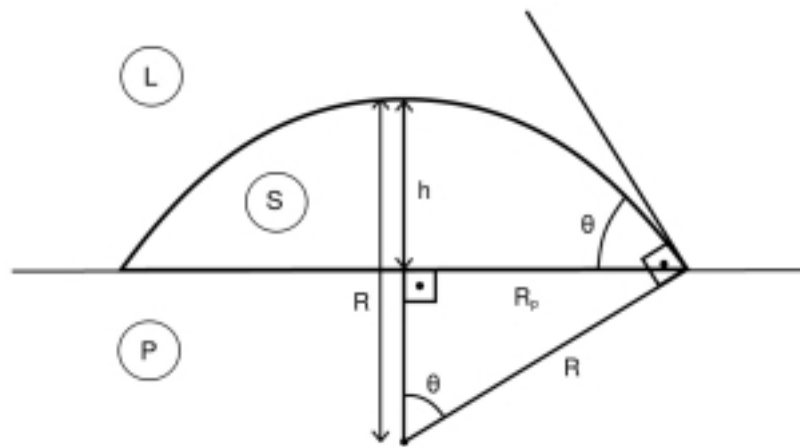


Figura 21 – Ilustração da relação entre a altura h , o raio R e o ângulo de contato entre a partícula e a calota esférica

sólido. A temperatura das interfaces partícula-líquido e partícula-sólido foi mantida igual à temperatura inicial, definida pela condição inicial. Esse tipo de condição é irreal, pois a partícula torna-se um sorvedouro de calor, consumindo parte do calor latente conduzido para o líquido ao redor da partícula e para o interior do sólido formado. No entanto, essa condição permitiu testar a hipótese do crescimento livre proposta por Greer et al. [2]. Testes com uma partícula através da qual o calor era simplesmente conduzido mostraram que o crescimento parava mesmo em condições propícias ao crescimento livre devido ao acúmulo de calor latente ao redor da partícula. Nas diferentes simulações foi examinado o efeito da largura da partícula no crescimento livre. Em algumas simulações a largura foi definida maior ou igual a duas vezes o raio crítico $d \geq 2R^*$, enquanto em outras adotou-se $d \leq 2R^*$. De acordo com a teoria do crescimento livre proposta por Greer et al. [2] e descrita no item 3.3, no primeiro caso teria-se o crescimento livre, enquanto no segundo, o bloqueio desse crescimento.

4.1.5 Resolução numérica das equações do modelo de campo de fases

Para a resolução numérica das equações foi utilizado o método das diferenças finitas, discretizando-as conforme detalhado no Apêndice. Nessas discretizações optou-se por utilizar o método explícito para o cálculo da variável de fase, isto é, usando para o presente instante de tempo os valores do instante de tempo anterior. Por outro lado, adotou-se o método implícito para o cálculo da temperatura, isto é, usando os valores do presente instante de tempo iterativamente. Na figura 22 estão indicadas as etapas do cálculo realizadas pelo programa, mostrando a dependência que o cálculo da temperatura tem do resultado do cálculo da variável de fase e a comparação entre a diferença entre um valor provisório da temperatura T'' e o valor calculado da temperatura T^t e o erro admitido, δ_T , sendo esta comparação o critério usado para cessar as iterações do cálculo

implícito.

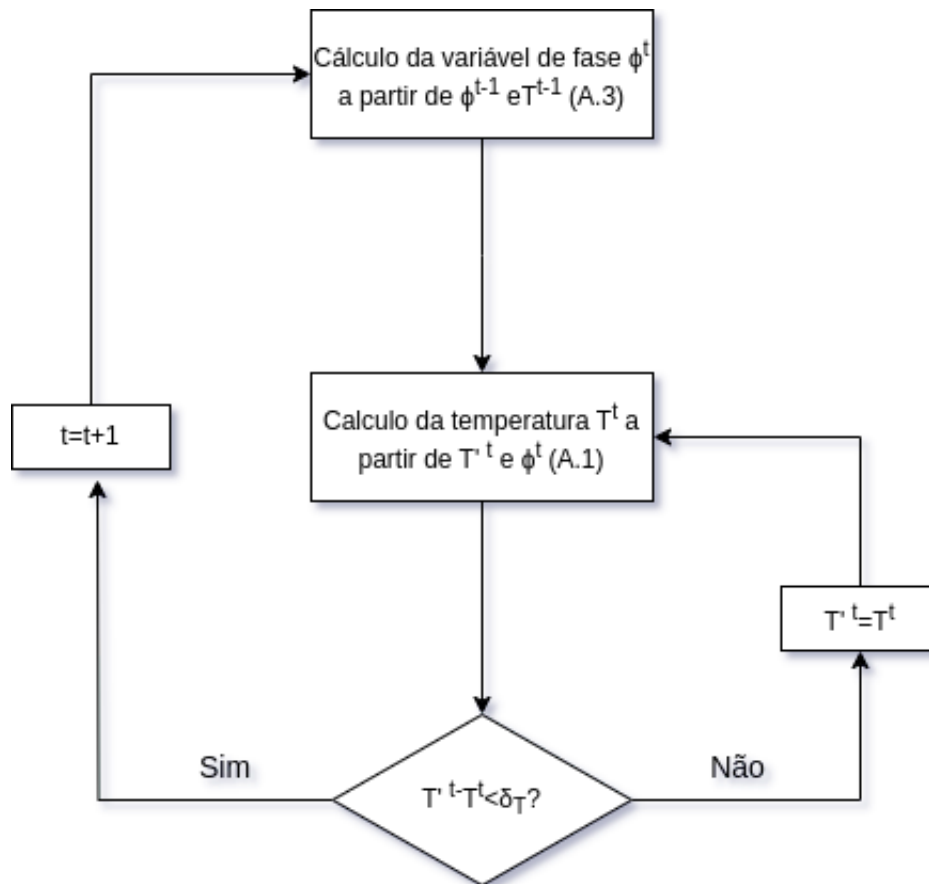


Figura 22 – Fluxograma do esquema numérico para o cálculo da variável de fase e da temperatura.

Para reduzir o tempo de simulação, foi implementada a paralelização do código computacional com auxílio da placa de vídeo por meio da biblioteca CUDA para a linguagem C++. A referida paralelização permite que vários pontos da malha pertencentes a um mesmo instante de tempo tenham as equações algébricas calculadas simultaneamente. O presente trabalho fez uso de um computador com processador Intel Core i7 de 4 núcleos e clock de 3,6Ghz, com 32Gb de RAM e de uma placa de vídeo NVIDIA GeForce GTX 1650 dedicada para os cálculos.

5 Resultados

Nas etapas iniciais buscou-se desenvolver as bases do código computacional que foi sendo validado ao longo do processo. Inicialmente foram realizadas simulações unidimensionais do campo de temperaturas e do equilíbrio das fases independentemente, sendo, em seguida, obtidos os perfis de movimentação da fase sólida quando imposto super-resfriamento. As simulações bidimensionais reproduziram de forma qualitativa as dendritas obtidas por Kobayashi [28] e em seguida reproduziram os resultados quantitativos de Karma e Rappel [11].

As simulações de solidificação apresentadas na sequência foram realizadas utilizando o modelo quantitativo descrito na seção 4.1.2. Inicialmente são apresentados os resultados da solidificação após nucleação homogênea e, em seguida, da solidificação após nucleação heterogênea.

As simulações da solidificação após nucleação heterogênea são realizadas a partir de um núcleo com raio 1% maior do que o raio crítico posicionado sobre uma partícula retangular inerte e com temperatura constante onde se define o ângulo de contato da junção tripla. Foram analisados casos com diferentes espessuras de interface, como será descrito a seguir, e com diferentes ângulos de contato na parede lateral da partícula.

5.1 Validações do modelo implementado

Nesta seção estão reunidos os resultados iniciais onde as simulações do campo de temperaturas, do campo de fases sob equilíbrio e do campo de fases com super-resfriamento imposto são comparadas com resultados analíticos que permitem validar o código computacional nesses primeiros estágios.

5.1.1 Simulação do transporte de calor sem solidificação

A implementação do código computacional para a resolução numérica da equação da condução de calor sem solidificação foi verificada. Adotou-se um domínio bidimensional quadrado e discretizado por uma malha cujos nós são uniformemente espaçados nas direções x e y . A distância entre cada nó da malha está relacionada com a quantidade de nós (N) imposta em cada direção e o tamanho do domínio (l). Admitindo um igual número de nós em ambas as direções, a distância entre os nós é:

$$\Delta x = \Delta y = \frac{l}{N} \quad (5.1)$$

Como condição inicial, definiu-se uma temperatura uniforme T_i no domínio. Como condição de contorno, admitiu-se a perda de calor por convecção para um fluido com temperatura T_∞ em duas arestas e a condição de simetria nas outras duas. Esse problema é representado pela seguinte equação diferencial e suas condições de contorno e inicial:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \nabla^2 T, \quad (5.2)$$

na forma:

Em $t = 0$:

$$T(x, y, 0) = T_i$$

Em $t > 0$:

$$\begin{aligned} -k \frac{\partial T}{\partial x} T &= h(T(l, l, t) - T_\infty) \quad \text{para } x = l \\ -k \frac{\partial T}{\partial y} T &= h(T(l, l, t) - T_\infty) \quad \text{para } y = l \\ \frac{\partial T}{\partial x} &= 0 \quad \text{para } x = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial y} &= 0 \quad \text{para } y = 0 \end{aligned} \quad (5.3)$$

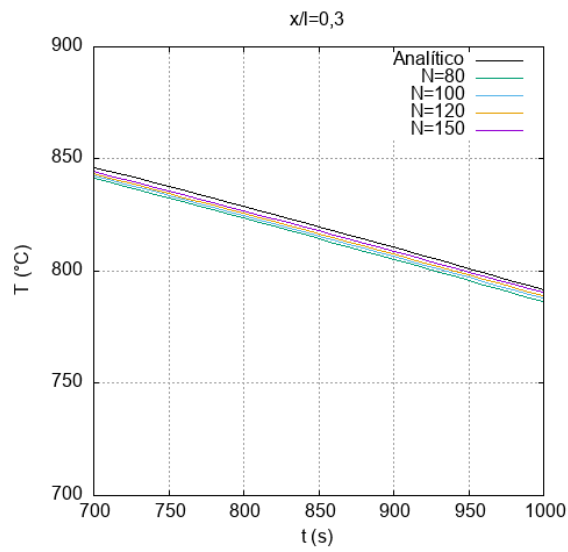
onde h é o coeficiente de transferência de calor.

Foi utilizado um domínio quadrado com aresta $l = 0,5 m$, temperatura inicial $T_i = 900^\circ C$, temperatura do ambiente $T_\infty = 0^\circ C$, difusividade térmica $\alpha_T = k/(\rho/c_p) = 3,6 \times 10^{-5} m^2/s$, $k = 90 W/(m \cdot K)$ e coeficiente de transferência térmica $h = 300 W/(m^2 \cdot K)$. Define-se um intervalo de tempo $\Delta t = 10^{-3} s$. Em cada passo de tempo é necessário solucionar o sistema de equações algébricas obtido a partir da discretização da equação da condução de calor.

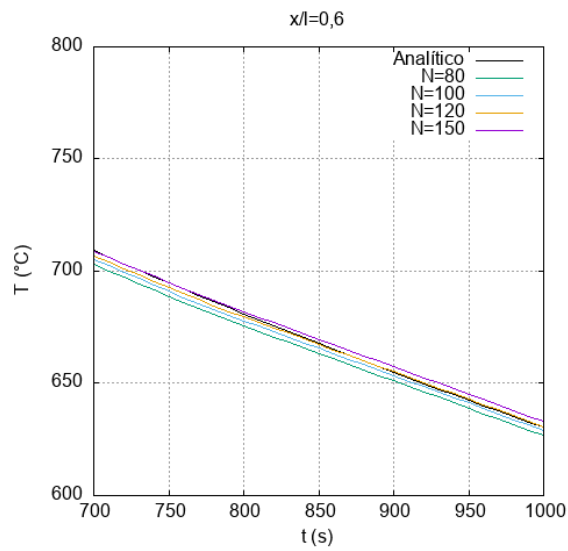
A diferença máxima permitida entre o valor das temperaturas calculadas em duas iterações subsequentes da solução do sistema de equações algébricas obtidas na discretização, chamado de erro máximo, foi definida como $0,0002^\circ C$.

Para determinar o tamanho da malha, foram feitas simulações para $N=80$, $N=100$, $N=120$ e $N=150$ (teste de refino de malha). Os resultados obtidos na simulação se referem às posições relativas à diagonal do quadrado. A figura 23 mostra que, o aumento na quantidade de nós aproximou a solução numérica da solução analítica calculada por meio das equações 5.4, 5.5 e 5.6. Como esperado, a maior divergência se encontra na extremidade da placa, conforme pode ser visto na figura 23c, julgou-se que $N=150$ traria uma aproximação boa o suficiente.

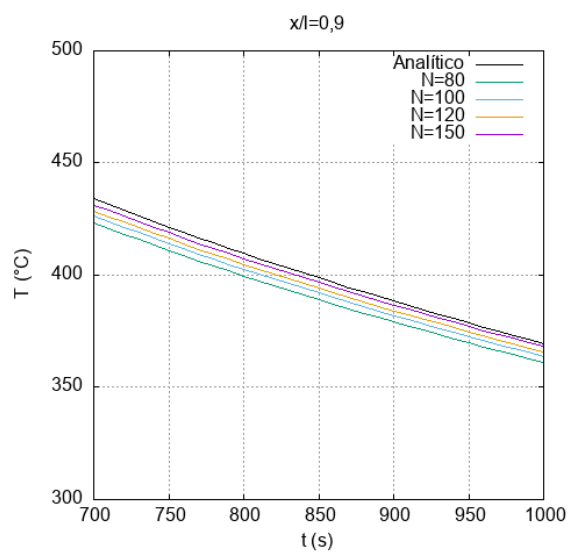
A solução analítica disponível para esse problema e usada como referência para o refino da malha foi obtida a partir do método da separação das variáveis, onde se considera



(a) Variação da temperatura ao longo do tempo na posição $x/l=0,3$



(b) Variação da temperatura ao longo do tempo na posição $x/l=0,6$



(c) Variação da temperatura ao longo do tempo na posição $x/l=0,9$

Figura 23 – Perfil de temperatura em diferentes posições do domínio variando a quantidade de nós N

que a solução final pode ser representada pelo produto de duas funções [41], como descrito a seguir:

$$\frac{T - T_e}{T_\infty - T_e} = X(x, t) \cdot Y(y, t) \quad (5.4)$$

sendo $X(x, t)$ e $Y(y, t)$ dadas respectivamente pelas duas séries infinitas apresentadas abaixo

$$X(x, t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda_n l}{\lambda_n l + \sin(\lambda_n l) \cos(\lambda_n l)} \exp(-\lambda_n^2 \alpha t) \cos(\lambda_n x) \quad (5.5)$$

e

$$Y(y, t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda_n l}{\lambda_n l + \sin(\lambda_n l) \cos(\lambda_n l)} \exp(-\lambda_n^2 \alpha t) \cos(\lambda_n y) \quad (5.6)$$

em que λ_n assume infinitos autovalores:

$$\tan^{-1} \lambda_n l = \frac{1}{(h/k)l} (\lambda_n l) \quad (5.7)$$

É interessante observar que, ainda que um $N=150$ já apresente um erro mínimo em relação à solução analítica, há uma dispersão maior conforme se aproxima das bordas da placa dado que esta região apresenta um transiente maior.

5.1.2 Simulação do estado de equilíbrio entre fases

O campo da variável de fase através de uma interface foi obtido em uma simulação do equilíbrio entre duas fases puras em um domínio unidimensional mantidas à temperatura de equilíbrio. Os nós da malha numérica para resolução da equação da variável de fase são uniformemente espaçados na direção x e a distância entre cada nó também está relacionada com a quantidade de nós (N) e o comprimento do domínio (l) como dado a seguir

$$\Delta x = \frac{l}{N} \quad (5.8)$$

Para definir a condição inicial imposta ao modelo do campo de fase, foi atribuído valor um (sólido) à variável de fase na metade esquerda do domínio ($0 \leq x < l/2$) e valor zero (líquido) na metade direita do domínio ($l/2 \leq x \leq l$). Como condição de contorno, foi imposto na aresta da esquerda ($x < 0$) que a variável de fase teria valor 1 (sólido), e na da direita ($x > l$) que a variável de fase teria valor 0 (líquido). A equação do campo de fases, neste caso é a seguinte;

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2} \phi - \frac{3}{2} \phi^2 + \phi^3 + m(-\phi^2 + \phi) - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right], \quad (5.9)$$

com condições inicial e de contorno

Em $t = 0$:

$$\phi(x, t) = 0$$

Em $t > 0$:

$$\phi(x, t) = 1 \quad \text{para } x < l/2$$

$$\phi(x, t) = 0 \quad \text{para } l/2 < xl.$$

(5.10)

Foi definido um domínio com comprimento $l = 40 \text{ m}$, mobilidade $m = 1$, coeficiente da energia gradiente $\varepsilon = 1$ e um intervalo de tempo $\Delta t = 10^{-4} \text{ s}$. Esta simulação foi feita sob condição de equilíbrio, logo $m_T(T) = 0$. Foi utilizada uma malha com 150 nós ($N=150$), valor que se mostrou adequado na etapa anterior. Com o objetivo de verificar se a implementação estava correta e se a quantidade de nós era de fato adequada para a simulação do campo de fases, foram extraídos resultados para diferentes intervalos de tempo e comparados com uma solução analítica disponível na literatura e apresentada abaixo [7](#)

$$\phi(x) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{x}{2\delta} \right) \right] \quad (5.11)$$

em que δ é a uma medida da espessura da interface, calculada por:

$$\delta = \frac{\varepsilon\phi}{\sqrt{2}} \quad (5.12)$$

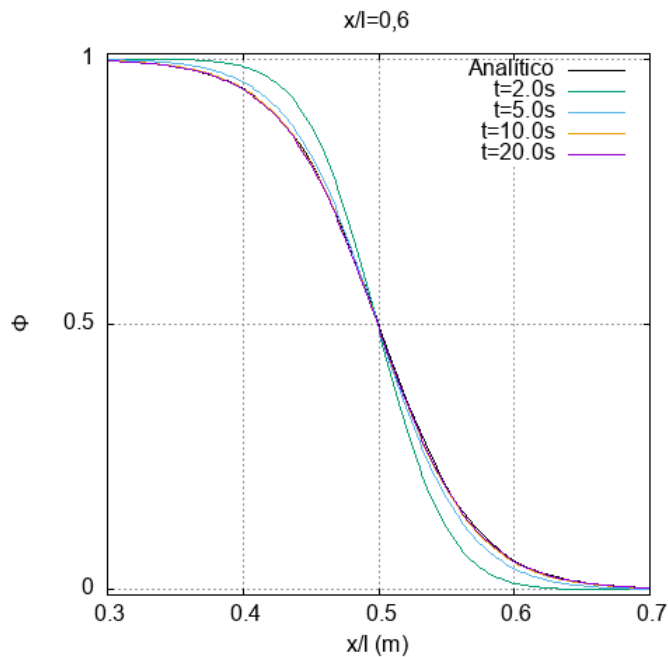


Figura 24 – Evolução do perfil da variável de fase comparada com a solução analítica [5.11](#)

Na condição inicial, utilizou-se a função degrau, que contém uma variação abrupta na posição da interface entre as fases. Após se atingir o estado estacionário a partir da equação da variável de fase, a interface tornou-se uma região difusa. Como já descrito, a região cuja variável de fase tem valor $\phi=1$ é sólida e a região cuja variável de fase tem valor $\phi=0$ é líquida. Toda região com valores entre 0 e 1 é considerada interface. Na figura [24](#), pode-se ver que há convergência entre a solução numérica e a solução analítica [5.11](#), além disso, observa-se a evolução do perfil da variável de fase até que atinja o estado estacionário.

5.1.3 Simulação da solidificação unidimensional com transferência de calor

O acoplamento das equações de condução de calor e da variável de fase já verificadas foi realizada para uma simulação unidimensional de solidificação com transferência de calor. Como condição inicial adotou-se todo o domínio na fase líquida e temperatura inicial igual a temperatura de equilíbrio ($T = T_e$). No contorno à esquerda ($x < 0$), como condição de contorno para a variável de fase adotou-se um valor fixo em um (sólido) e para a equação da condução, fixou-se uma temperatura abaixo da temperatura de fusão $T = T_i$. No contorno à direita ($x > l$), fixou-se a variável de fase em zero (líquido) e condição de derivada igual a zero para a equação da condução.

As equações acopladas estão reescritas a seguir:

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2} \phi - \frac{3}{2} \phi^2 + \phi^3 + m_T (-\phi^2 + \phi) - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right], \quad (5.13)$$

e

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c_p} \nabla^2 T + L \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (5.14)$$

Em $t = 0$:

$$T(x, 0) = T_e$$

$$\phi(x, 0) = 0$$

Em $t > 0$:

$$-k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{x=l} = 0 \quad (5.15)$$

$$T(x, t) = T_i \quad \text{para } x < 0$$

$$\phi(x, t) = 1 \quad \text{para } x < 0$$

$$\phi(x, t) = 0 \quad \text{para } x > l$$

temperatura do ambiente $T_\infty = 0^\circ C$, difusividade térmica $\alpha_T = k/(\rho/c_p) = 3,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e condutividade térmica $k = 90 \text{ W}(m \cdot K)$. Define-se um intervalo de tempo $\Delta t = 10^{-3} \text{ s}$ e o erro máximo entre as iterações é definido como $\delta_T = 2 \times 10^{-4}^\circ C$.

O domínio usado nesse caso tem dimensão $l = 1\text{ m}$; as temperaturas de fusão e do contorno são, respectivamente, $T_e = 1$ e $T_i = 0$; os valores das constantes $m = 3333$, $\varepsilon = 0,01$ foram os mesmos usados em [28]; usou-se, ainda, $\alpha = 1$ e $Ste = 1/L = 0,5$ e passo de tempo $\Delta t = 10^{-6}\text{ s}$, com erro máximo da solução implícita do campo de temperaturas de $\delta_T = 10^{-6}C$.

Para verificar os resultados, foram feitas duas análises, uma presente na figura 25a que compara a posição da interface ao longo do tempo na presente simulação e a posição da interface dada pela solução analítica de Stefan 5.17 e outra presente na figura 25b que compara o perfil de temperatura em determinado intervalo de tempo também com uma solução analítica, esta dada por 5.16.

As soluções analíticas, uma que calcula a temperatura da fase sólida em função da posição para um dado tempo 5.16 e outra que acompanha a posição da interface ao longo do tempo 5.17 [17] são dadas abaixo;

$$\frac{T - T_i}{T_e - T_i} = \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_T t}}\right)}{\text{erf}(\varphi)} \quad (5.16)$$

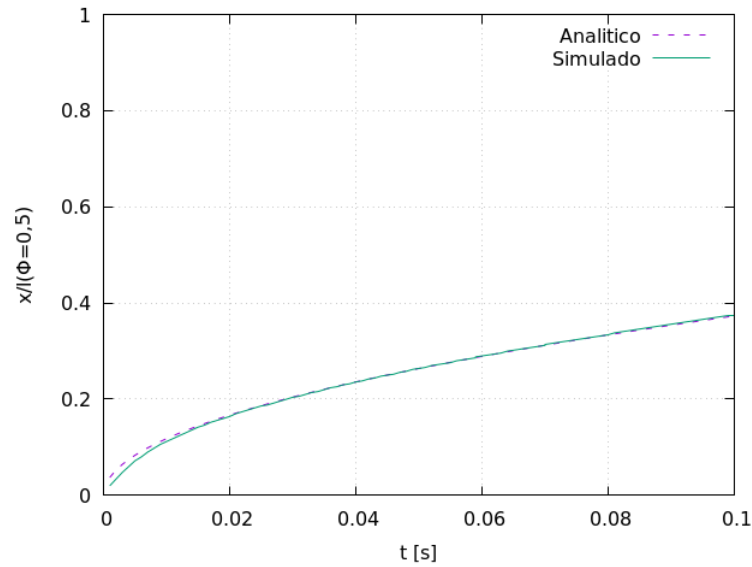
$$x(t) = 2\varphi\sqrt{\alpha_T t} \quad (5.17)$$

sendo φ uma constante tabelada, que é função do número de Stefan.

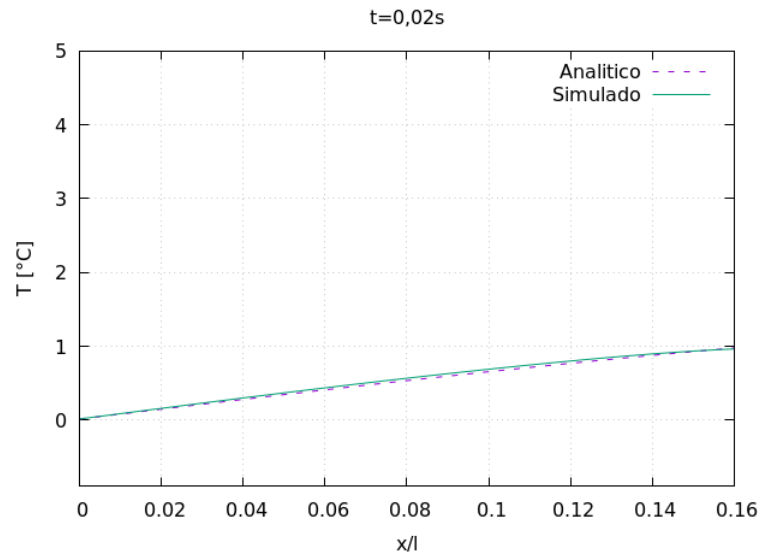
O transiente de temperatura faz que haja movimento da interface. Na situação simulada em que há, na condição inicial, líquido super-resfriado, é esperado um avanço da frente de solidificação, conforme a figura 25a, percebe-se um avanço inicial rápido devido ao gradiente de temperatura maior que há no início e posteriormente o avanço se dá praticamente a uma velocidade constante. Destaca-se que as curvas analítica e simulada coincidem. Na figura 25b, é extraído um perfil de temperatura para $t=0,02\text{ s}$, conforme dado pela condição de contorno, na parede ($x=0$) a temperatura se mantém fixa em $T=0$ e cresce até $T=1$ conforme avança pelo domínio. Destaca-se também que as curvas analítica e simulada coincidem.

5.1.4 Simulação da solidificação dendrítica com transferência de calor

Foram realizadas algumas simulações bidimensionais de solidificação com crescimento de sólido dendrítico análogas às apresentadas por Kobayashi [28]. Nesse caso, as condições de contorno e iniciais são similares ao do problema anterior, estando, porém, o domínio super-resfriado. A simulação tem início com o domínio na fase líquida e temperatura $T = T_i$, inferior à temperatura de equilíbrio, exceto por um segmento circular de fase sólida posicionado na parte inferior, cuja temperatura é a de equilíbrio $T = T_e$. Nos quatro contornos, é imposta condição derivada igual a zero e fase líquida.



(a) Comparação entre a posição da interface dada pela solução analítica 5.17 e a simulada.



(b) Comparação entre o perfil de temperatura dado pela solução analítica 5.16 e o simulado no instante de tempo $t=0,02s$.

Figura 25 – Resultados da simulação do avanço da frente plana de solidificação em uma dimensão, em 25a a posição da interface e em 25b o perfil de temperaturas

Foram solucionadas as equações de campo de fases

$$\frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \eta_{\delta}(\phi)^2 \left[\frac{1}{2} \phi - \frac{3}{2} \phi^2 + \phi^3 + m_T(-\phi^2 + \phi) - \varepsilon_0^2 \nabla_a^2 \phi \right], \quad (5.18)$$

com $m_T(T) = \frac{\alpha}{\pi} \tan^{-1}[\gamma(T_e - T)]$, e de energia

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c_p} \nabla^2 T + L \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad (5.19)$$

Em $t = 0$:

$$T(x, y, 0) = T_i \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + y^2 > r$$

$$T(x, y, 0) = T_e \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + y^2 \leq r$$

$$\phi(x, y, 0) = 0 \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + y^2 > r$$

$$\phi(x, y, 0) = 1 \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + y^2 \leq r$$

(5.20)

Em $t > 0$:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{para} \quad x = 0 \text{ e } x = l$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y = 0 \text{ e } y = l$$

$$\phi(x, t) = 0 \quad \text{para} \quad x, y > l \text{ e } x, y < 0$$

O domínio usado tem dimensão $l = 1 \text{ m}$ e o raio inicial do sólido é $r = 0,05 \text{ m}$. As temperaturas de equilíbrio e inicial são, respectivamente, $T_e = 1$ e $T_i = 0$; os valores das constantes são $\alpha_T = 1$, $m = 3333$, $Ste = 0,5$, $\alpha = 0,9$ e $\gamma = 10$; foi usado um passo de tempo de $\Delta t = 2 \times 10^{-4} \text{ s}$ e um erro de $\delta_T = 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, utilizou-se $N=300$ em ambas as direções e para definir a anisotropia por meio da equação [4.25](#) $\varepsilon_0 = 1 \times 10^{-4}$ e um δ entre 0 e 0,05.

Foram realizadas simulações para forças de anisotropia $\delta = 0$, $\delta = 0,01$ e $\delta = 0,05$, onde foi simulada a solidificação por cerca de dois segundos, as imagens geradas foram colocadas ao lado das imagens de [28](#) para que fosse feita uma comparação qualitativa do crescimento dendrítico ao longo do tempo. Na primeira série de imagens (Figura [26](#)), onde não há anisotropia ($\delta = 0$), é possível perceber o surgimento de instabilidades sem uma orientação preferencial de crescimento para as ramificações. Na segunda série de imagens presentes na figura [27](#), em que a força de anisotropia imposta é $\delta = 0,01$, observa-se ainda uma solidificação com muitas ramificações mas já com um orientações preferenciais. Na terceira série de imagens [28](#) a estrutura dendrítica fica evidente e é possível ver que o crescimento dos braços primários de dendrita impedem o crescimento dos braços secundários.

Embora seja possível afirmar que a simulação tem resultados bastante similares aos apresentados por Kobayashi, os formatos não são exatamente idênticos. Pode-se atribuir as diferenças a dois fatores: em menor grau, ao elemento randômico da própria natureza do cálculo numérico da solução implícita, onde admite-se um erro máximo entre as iterações que acabam por gerar em cada ponto pequenas diferenças que são propagadas. O outro fator de diferença se atribui ao fato de as condições de contorno não estarem claras em [28](#), podendo haver alguma diferença entre a simulação do referido artigo e a do presente trabalho.

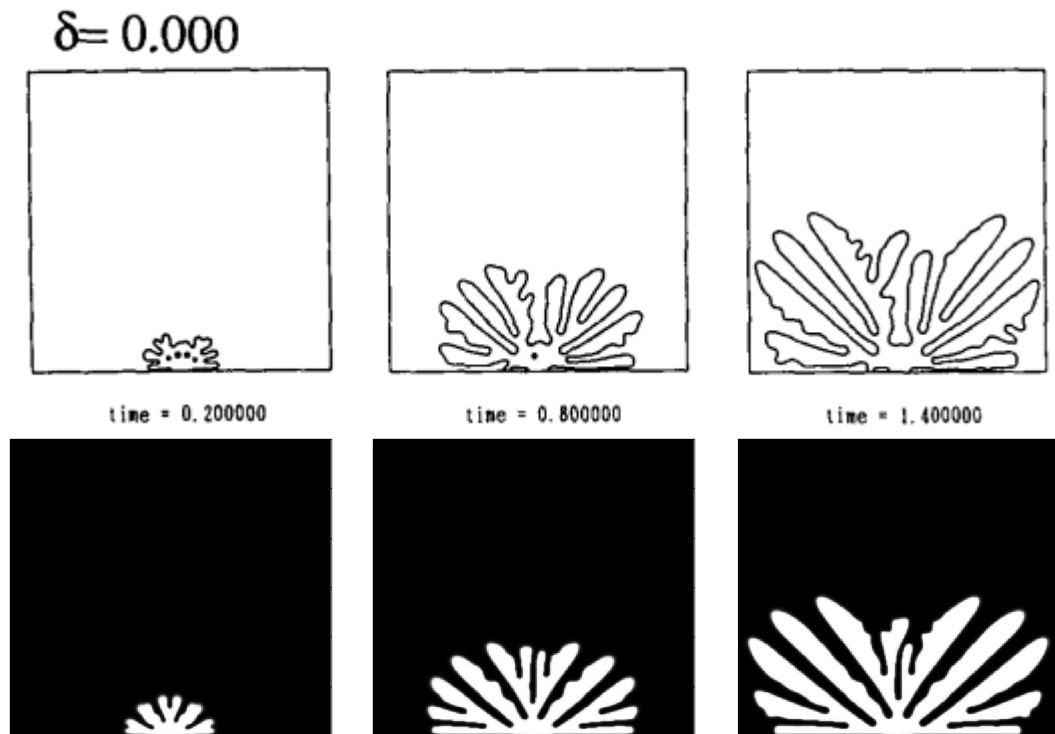


Figura 26 – Solidificação sem anisotropia para instantes de tempo $t=0,2$, $t=0,8$ e $t=1,4$. Na primeira linha, imagens obtidas de [28]; na segunda, produzidas pela presente simulação.

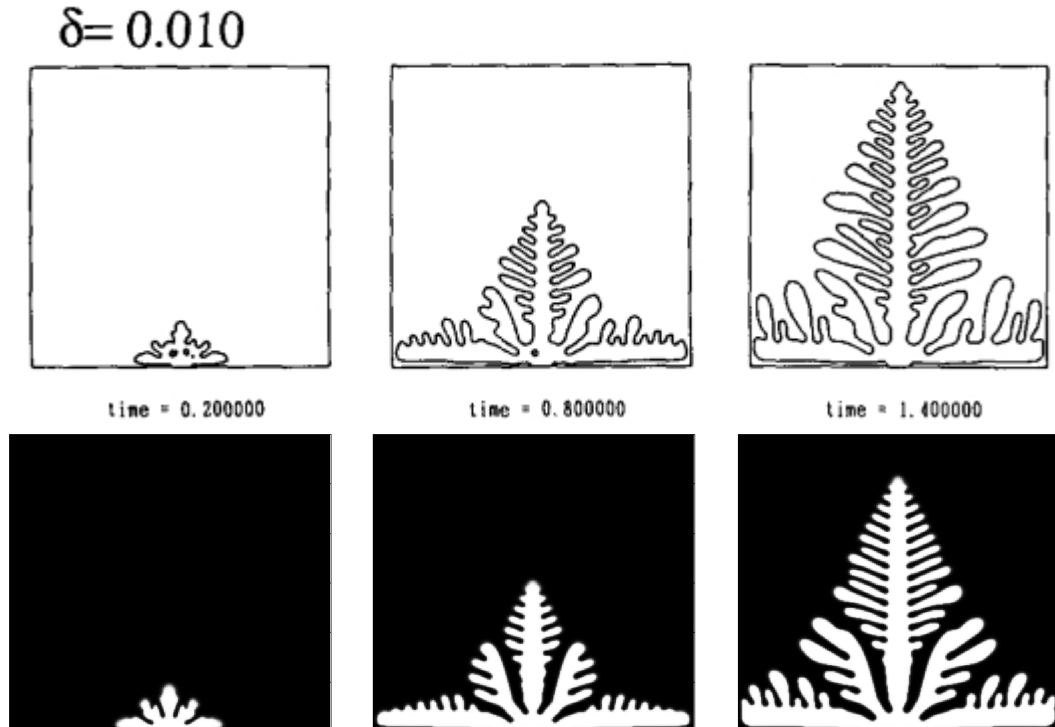


Figura 27 – Solidificação com grau de anisotropia igual a $\delta = 0,01$ para instantes de tempo $t=0,2$, $t=0,8$ e $t=1,4$. Na primeira linha, imagens obtidas de [28]; na segunda, produzidas pela presente simulação.

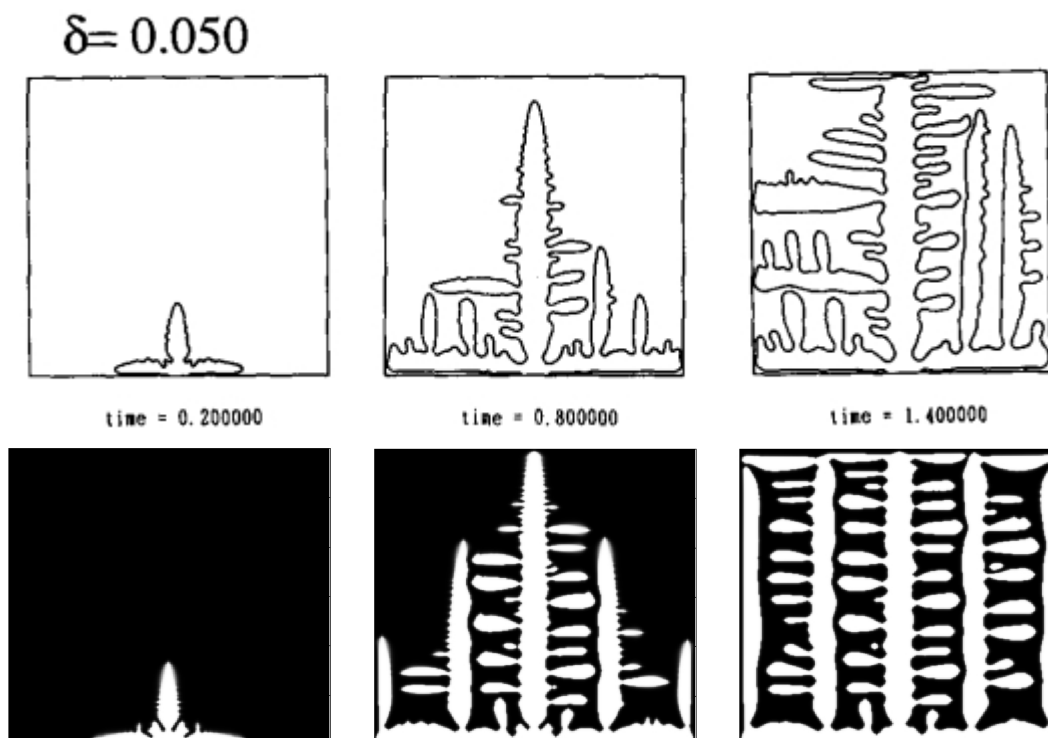


Figura 28 – Solidificação com grau de anisotropia igual a $\delta = 0,05$ para instantes de tempo $t=0,2$, $t=0,8$ e $t=1,4$. Na primeira linha, imagens obtidas de [28]; na segunda, produzidas pela presente simulação.

5.1.5 Simulação quantitativa do crescimento da ponta dendrítica

Resultados do modelo denominado de *modelo de interface fina* aplicado à simulação do crescimento de uma ponta dendrítica serão apresentados. No modelo de interface fina a mobilidade foi calculada a partir de uma análise assintótica de 2ª ordem, mais precisa do que aquela utilizada nos modelos convencionais. Isso significa que seus resultados se aproximam mais dos resultados obtidos com o modelo clássico de solidificação, que assume uma interface sem espessura. Logo, o modelo de interface fina é também denominado de modelo quantitativo.

Karma e Rappel [11] apresentam alguns resultados quantitativos referentes ao crescimento dendrítico bidimensional. De maior relevância para verificar as simulações realizadas no presente trabalho são os resultados relativos à forma da ponta da dendrita e sua velocidade de crescimento; nesses casos, os resultados quantitativos vêm acompanhados de um resultado numérico obtido a partir do modelo clássico solucionado pelo método de Green para resolução de equações diferenciais.

O crescimento em estado estacionário da ponta de uma dendrita pode ser representado matematicamente pelo modelo clássico de solidificação, que assume que a interface sólido-líquido não tem espessura. Segundo esse modelo, as equações para este problema

seriam

$$\frac{\partial T^*}{\partial t} = \alpha_T \nabla^2 T^* \quad (5.21)$$

$$v = \alpha (\partial_\phi T^*]^- - \partial_\phi T^*]^+) \quad (5.22)$$

$$T_i^* = -d_0/R - \beta V \quad (5.23)$$

Em [5.23](#), β é o coeficiente cinético e R o raio de curvatura da interface. Uma solução para essas equações foi obtida por Karma e Rappel [\[12\]](#) utilizando o método numérico das funções de Green.

As simulações, por sua vez, são realizadas solucionando numericamente as equações de campo de fases [4.12](#) e de energia [4.14](#). Seus resultados são, então, comparados com as soluções das funções de Green mencionadas.

São obtidos dois resultados nesta etapa, o primeiro relaciona a velocidade da ponta da dendrita com a espessura da interface e o segundo relaciona o formato da ponta da dendrita com o super-resfriamento imposto. Em ambos os casos, foi imposta condição de derivada igual a zero nas chamadas paredes "externas" e condição de simetria naquelas que seriam paredes "internas", reduzindo, com isso, o tamanho do domínio a ser simulado a um quarto do tamanho total. Com relação à variável de fase, também foi imposta a condição de simetria nas paredes "internas". Nas paredes "externas" foi imposta condição de fluxo igual a zero. Houve especial atenção para que as paredes externas não interferissem no crescimento dendrítico simulado, para tanto, ajustou-se o tamanho do domínio de tal forma que fosse grande o suficiente, aproveitando as dimensões já experimentadas em [\[11\]](#) e verificando se, de fato, o campo de temperaturas se mantinha inalterado nas vizinhanças da chamada "parede externa" ao longo de toda a simulação. As simulações têm início com

uma região circular de sólido próximo à origem, na temperatura de equilíbrio;

Em $t = 0$:

$$T^*(x, y, 0) = T^* \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + (y - l/2)^2 > r$$

$$T^*(x, y, 0) = 0 \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + (y - l/2)^2 \leq r$$

$$\phi(x, y, 0) = -1 \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + (y - l/2)^2 > r$$

$$\phi(x, y, 0) = 1 \quad \text{para} \quad (x - l/2)^2 + (y - l/2)^2 \leq r$$

Em $t > 0$:

$$-\alpha_T \frac{\partial T^*}{\partial x} = 0 \quad \text{para} \quad x = l$$

$$-\alpha_T \frac{\partial T^*}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y = l$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial x} = 0 \quad \text{para} \quad x < 0$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y < 0$$

$$\frac{\partial \phi(x, y)}{\partial x} = 0 \quad \text{para} \quad x > l$$

$$\frac{\partial \phi(x, y)}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y > l$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad \text{para} \quad x < 0$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial y} = 0 \quad \text{para} \quad y < 0$$

(5.24)

o tamanho do domínio usado é $l = 500$. Foi usada uma malha com 1250×1250 elementos e o raio inicial da região circular de sólido é $r = 12$. No artigo de Karma e Rappel [11], as medidas relativas à tamanho (comprimento do braço da dendrita e espessura da interface) são adimensionalizadas por meio do comprimento de capilaridade d_0 , assumindo os formatos x/d_0 e y/d_0 nos comprimentos e ε_0/d_0 na espessura da interface; a velocidade é adimensionalizada por meio dos parâmetros d_0 e α_T , assumindo o formato $10^2 V d_0 / D$. São usados como valores dos diferentes parâmetros $m_0 = 1,0$, $\varepsilon_0 = 1,0$, coeficiente de anisotropia $\delta_A = 0,05$; o passo de tempo usado foi $\Delta t = 0,02$ e o erro de convergência do cálculo implícito do super-resfriamento é $\delta_T = 10^{-7}$. A equação 3.38 estabelece uma relação entre os parâmetros α_T e d_0 , o que permitiu fixar $d_0 = 1$ e variar somente α_T conforme fosse conveniente.

Em cada uma das figuras 29 e 30, são apresentados os resultados obtidos pelas simulações realizadas no presente trabalho, as simulações realizadas por Karma e Rappel [11] e os resultados obtidos a partir da solução pelo método de Green (modelo clássico). A primeira figura mostra os resultados referentes à velocidade de crescimento da ponta dendrítica em estado estacionário em função da espessura da interface difusa no modelo do campo de fases (ε/d_0) sob super-resfriamento inicial de $T^* = -0,55$. A linha horizontal

vermelha indica a solução do modelo clássico; a solução do modelo clássico nos diz que a velocidade adimensional da ponta da dendrita é $V=170$. Em preto as velocidades da ponta da dendrita em função da espessura da interface obtidos por Karma [11] e, em roxo, as velocidades da ponta da dendrita em função da espessura da interface obtidos pelas presentes simulações. Conforme esperado, a redução da espessura da interface difusa deve aproximar os resultados do modelo do campo de fases e do modelo clássico, em contrapartida essa redução exige um maior número de pontos da malha através da interface para que os gradientes da variável de fase e da temperatura sejam resolvidos com uma precisão aceitável. As simulações com diferentes espessuras, como foram feitas, mostram a espessura adequada, que fornece um valor de velocidade próximo da velocidade obtida pelo modelo clássico mas que não exija tempos de simulação excessivos. Destaca-se que o comportamento dos resultados obtidos é similar ao observado em [11] e se aproxima, para espessuras de interface menor, do resultado clássico.

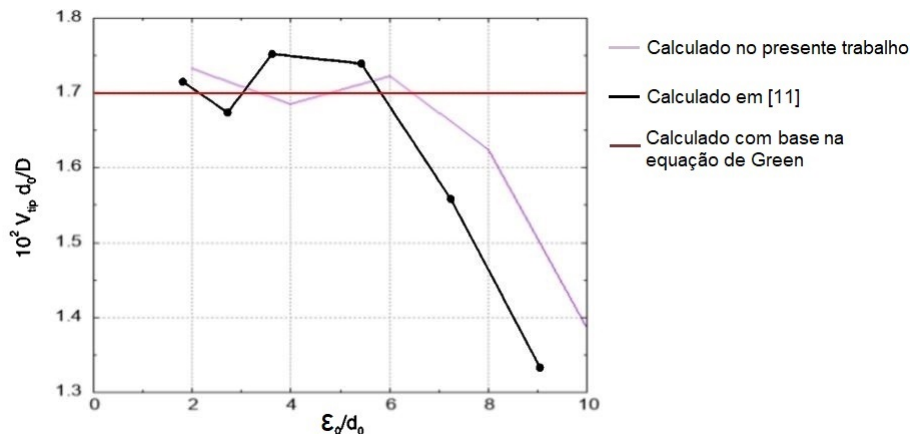


Figura 29 – Velocidade de crescimento da ponta da dendrita em função da espessura da interface para $T^* = -0,55$.

A partir dos resultados obtidos em [29], foram feitas simulações para verificar a forma da ponta da dendrita, garantindo-se que a relação entre espessura da interface e distância de capilaridade (ϵ/d_0) estivesse dentro da faixa de convergência. O resultado referente ao formato da ponta da dendrita é apresentado na figura [30] em função de um super-resfriamento $\Delta = -0,55$ e relação entre espessura da interface e distância de capilaridade $d_0/E_0 = 0,277$ e um super-resfriamento $\Delta = -0,45$ e relação entre espessura da interface e distância de capilaridade $d_0/E_0 = 0,185$. Na figura [30a] estão os resultados de [11], que contêm, além das curvas simuladas, valores obtidos pela função de Green e na figura [30b] estão os resultados simulados no presente trabalho.

Os formatos da ponta da dendrita obtidos por Karma e Rappel [11] ilustrados no gráfico da figura [30a] estão representados pelas linhas contínuas e pontilhadas, é clara a coincidência entre a forma obtida e os resultados calculados por meio do modelo clássico representados pelos pontos. No gráfico da figura [30b] está o formato da dendrita obtido

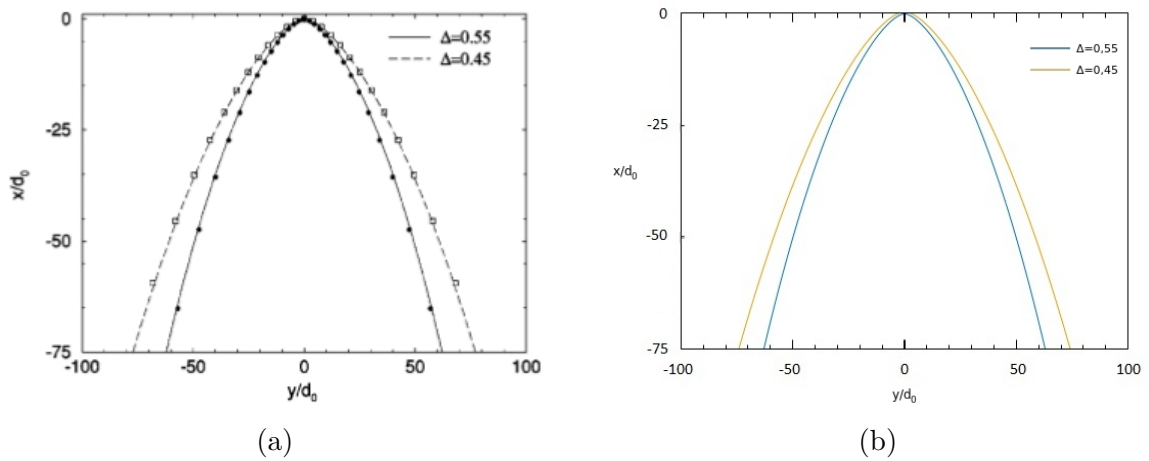
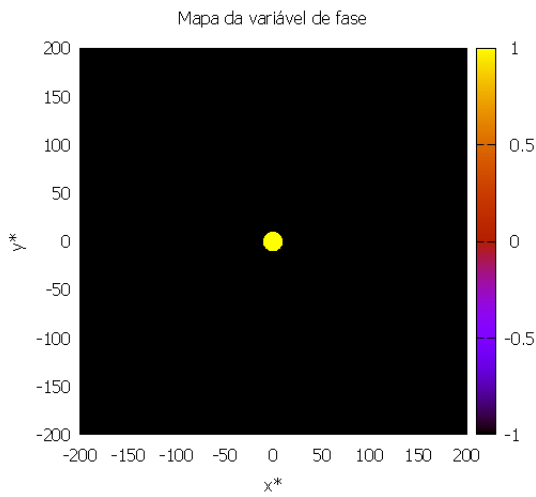


Figura 30 – Figura comparando o formato da ponta da dendrita no trabalho de [11] (30a) e o obtido pela presente simulação (30b) sob super-resfriamento de $\Delta = 0,55$ e relação entre espessura da interface e distância de capilaridade $d_0/\varepsilon_0 = 0,277$ e super-resfriamento de $\Delta = -0,45$ e relação entre espessura da interface e distância de capilaridade $d_0/\varepsilon_0 = 0,185$.

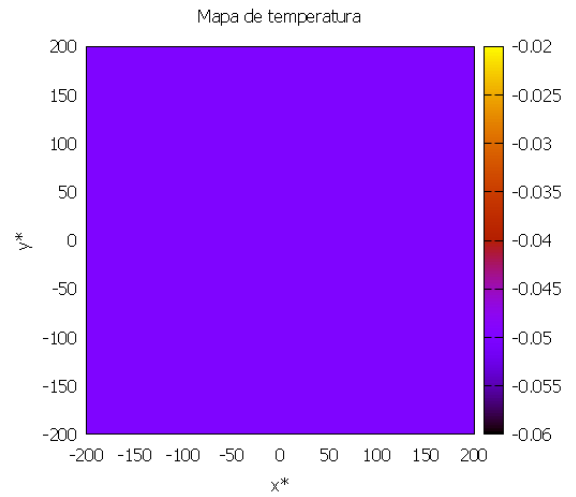
na presente simulação que, pode-se afirmar, apresenta mesmas larguras em y/d_0 que o resultado simulado no artigo [11] quando se observa o mesmo comprimento $x/d_0 = 75$.

5.2 Crescimento do núcleo sólido após nucleação homogênea

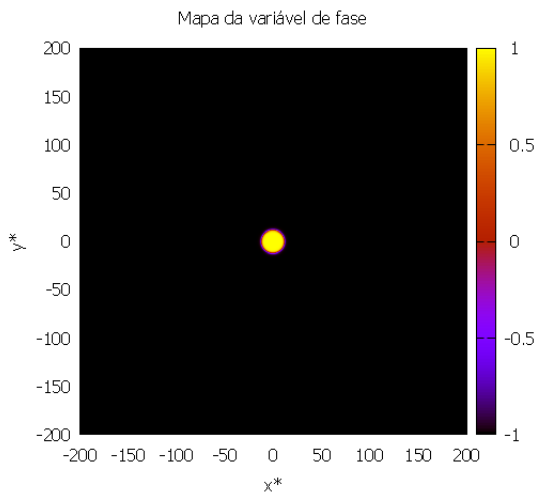
Simulou-se a solidificação de um núcleo sólido logo após a nucleação homogênea, pois apresenta um grau de complexidade intermediário em relação às simulações dos próximos itens, onde o crescimento após a nucleação heterogênea será simulado. Nesta simulação estabeleceu-se um super-resfriamento adimensional $T^* = -0,05$ e, conseqüentemente, um raio crítico $R^* = 20$. A espessura da interface ε^* foi definida em função do raio crítico R^* , onde $\frac{\varepsilon^*}{R^*} = 0,1$, ou seja, uma espessura de interface dez vezes menor do que o raio crítico. O sólido inicial foi então inserido no centro de um domínio quadrado de dimensões $\Delta x^* = \Delta y^* = 1500$ em que suas bordas mantiveram condição de contorno de simetria. Na figura [31] tem-se, lado a lado, os mapas do campo da variável de fase ao longo do tempo e os mapas de temperaturas. Nos mapas da variável de fase tem-se, em preto, o valor $\phi = -1$ representando o líquido e, em amarelo, o valor $\phi = 1$ representando o sólido com as demais cores sendo os valores intermediários que representam a interface e permitem observar o crescimento da fase sólida ao longo do tempo em diferentes momentos. Nos mapas de temperatura, na condição inicial (figura [31b]), observa-se todo o domínio na temperatura de super-resfriamento inicial. Com a passagem do tempo, percebe-se um aumento de temperatura ao redor da fase sólida sendo gerada pela liberação de calor latente liberado durante a solidificação.



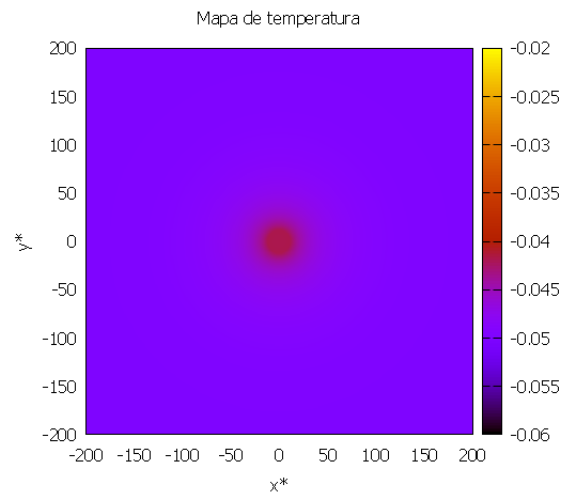
(a) Campo de fases em $t^* = 0$.



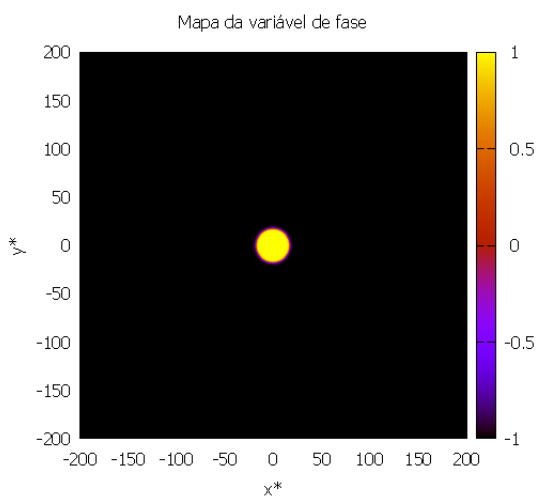
(b) Campo de temperaturas em $t^* = 0$.



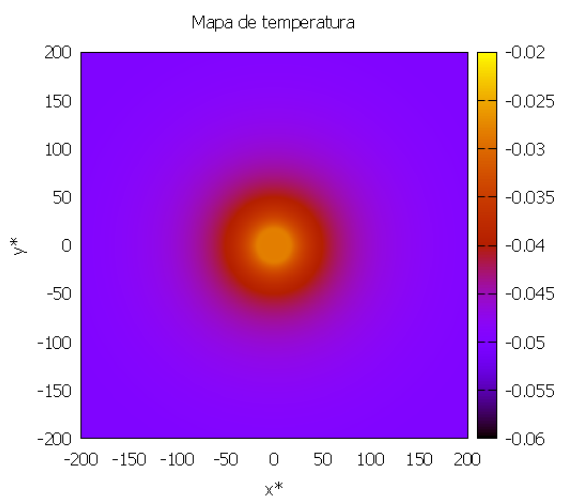
(c) Campo de fases em $t^* = 40000$.



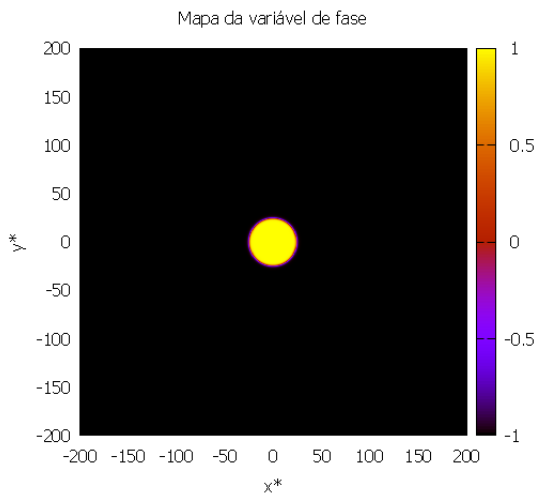
(d) Campo de temperaturas em $t^* = 40000$.



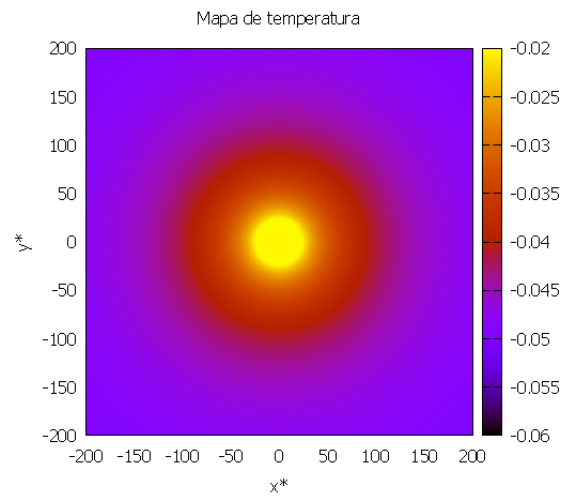
(e) Campo de fases em $t^* = 80000$.



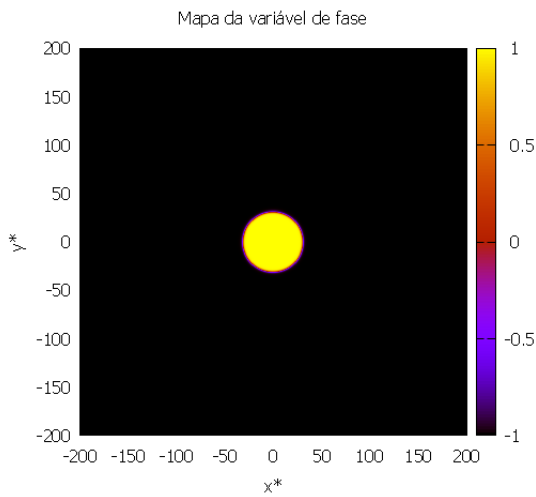
(f) Campo de temperaturas em $t^* = 80000$.



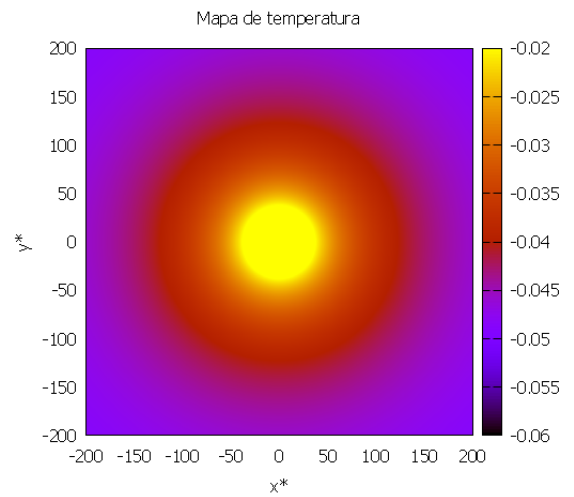
(g) Campo de fases em $t^* = 120000$.



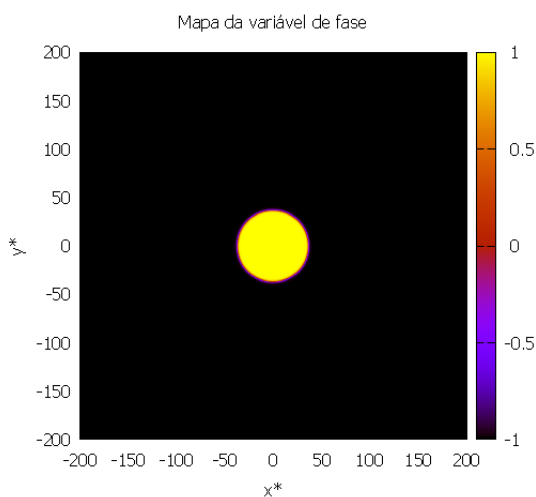
(h) Campo de temperaturas em $t^* = 120000$.



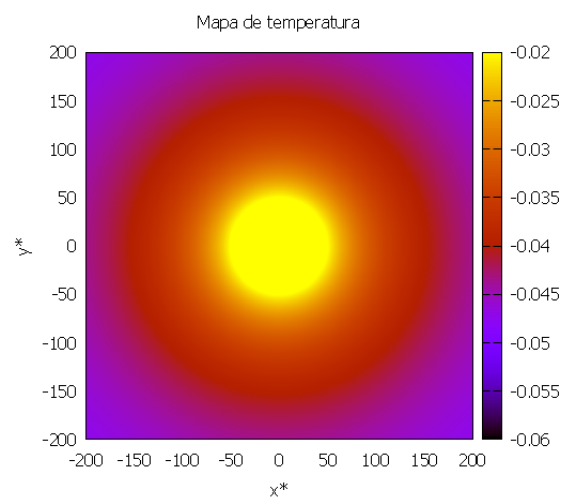
(i) Campo de fases em $t^* = 160000$.



(j) Campo de temperaturas em $t^* = 160000$.



(k) Campo de fases em $t^* = 200000$.



(l) Campo de temperaturas em $t^* = 200000$.

Figura 31 – Mapas de campo de fase e de temperatura do crescimento após nucleação homogênea.

Há também os perfis de variável de fase e da temperatura, obtidos em uma linha que atravessa o domínio passando pelo seu centro e paralela à suas paredes verticais. Na figura 32 está ilustrado o perfil da variável de fase no instante inicial e no instante final, sendo possível observar não só o avanço da fase sólida mas também que há em torno de dez pontos da malha no interior da interface difusa. O perfil de temperatura, ilustrado na figura 33, acompanha a variação da temperatura observada nos mapas de temperaturas presentes na figura 31 e também permite verificar a variação da temperatura nos limites do domínio. Nota-se que, até o instante 120000, a temperatura nos contornos não foi significativamente afetada pela liberação do calor latente e que esse domínio poderia ser utilizado para simular a condição de domínio infinito.

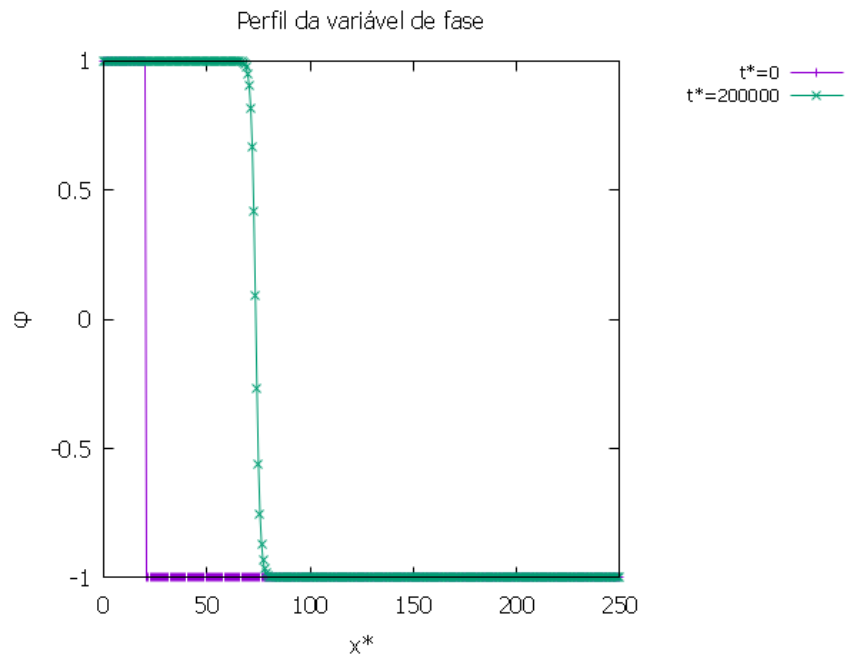


Figura 32 – Perfil da variável de fase nos instantes $t^* = 0$ e $t^* = 200000$.

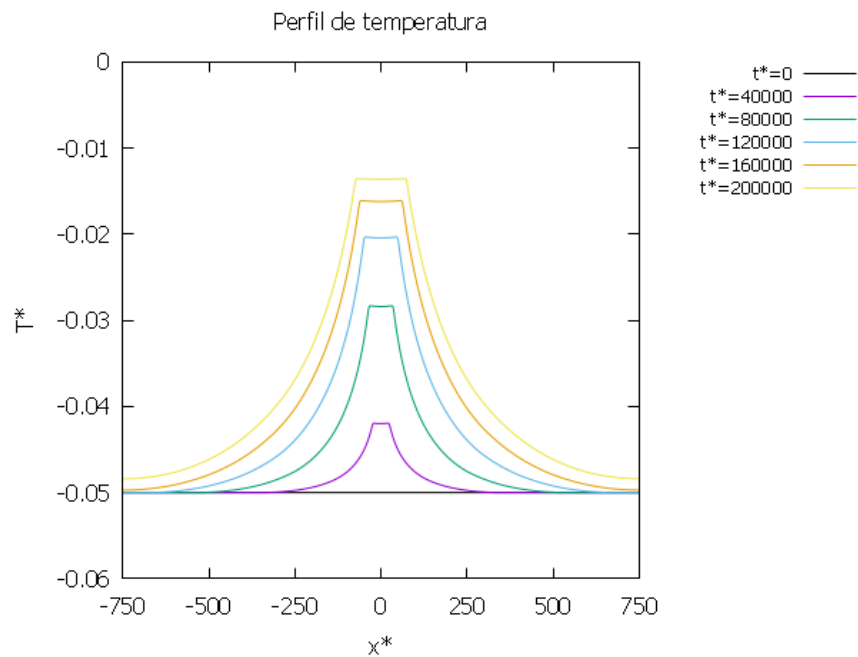


Figura 33 – Perfil de temperatura ao longo do tempo.

Está ilustrado na figura [34](#) o gráfico com a velocidade de crescimento do sólido ao longo do tempo. Observa-se que no início da solidificação há um aumento na velocidade de crescimento que, em um instante próximo de $t^* = 150000$, chega a um valor máximo, quando começa a decrescer. Esse comportamento representa o resultado final do efeito de dois fenômenos que ocorrem simultaneamente e contribuem de forma antagônica para a velocidade de crescimento: o aumento do raio de curvatura do sólido e o aquecimento do líquido. No início, conforme o sólido cresce, seu raio de curvatura aumenta e a temperatura da interface também aumenta (causada pela diminuição do super-resfriamento de curvatura). O aumento da temperatura da interface causa um aumento do gradiente de temperatura no líquido adjacente e, portanto, a velocidade de crescimento aumenta. No entanto, o líquido distante do sólido sofre aquecimento continuamente devido à liberação do calor latente da solidificação, o que contribui para diminuir o gradiente de temperatura junto à interface e velocidade de crescimento. No início do crescimento, o efeito do aumento da temperatura causado pelo aumento do raio de curvatura é preponderante, enquanto que, posteriormente, quando a velocidade está decrescendo, o efeito do aquecimento do líquido domina o processo. O aquecimento do líquido ao redor do sólido pode ser observado no perfil de temperatura ilustrado na figura [33](#).

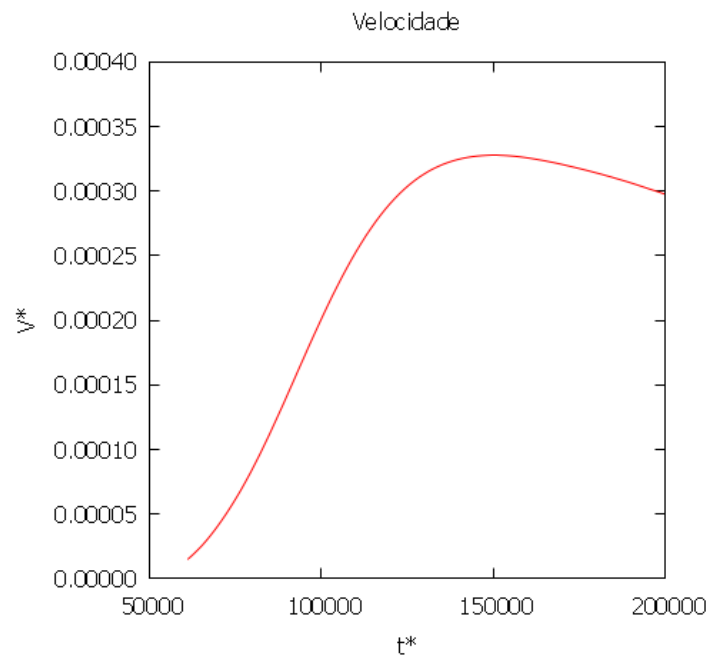


Figura 34 – Velocidade de crescimento do sólido.

Por fim, na figura 35, está ilustrado o raio de curvatura adimensional da partícula em função do tempo ao longo de três retas que passam pela origem, cada uma com um ângulo diferente em relação à direção horizontal, conforme a legenda. Nesta figura é possível verificar o que foi apresentado na figura 34. O aumento inicial da velocidade permite observar um crescimento mais rápido do raio, seguido de uma região com velocidade de crescimento quase constante, onde o raio varia quase linearmente. Por fim há um decréscimo na velocidade que pode ser observada como uma leve inflexão no raio de curvatura. A figura 35 mostra que o raio de curvatura é coincidente ao longo das três retas indicadas mostrando que a fase sólida tem, de fato, um formato circular.

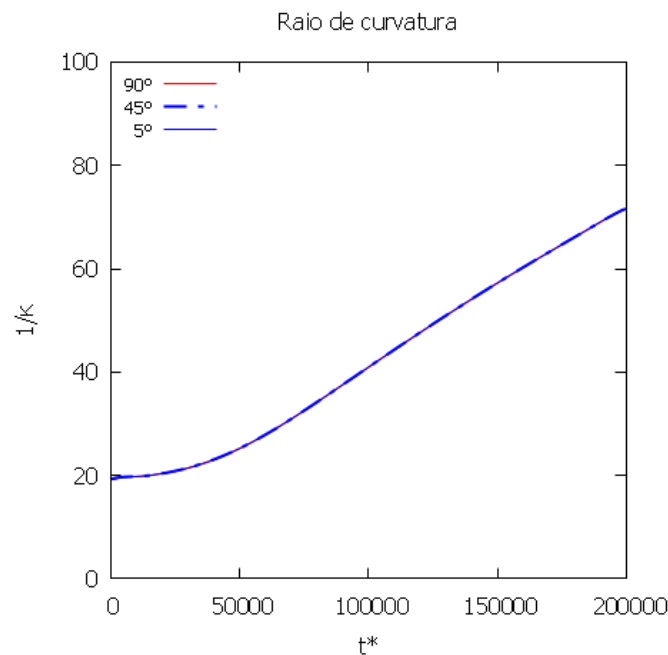


Figura 35 – Raio de curvatura do sólido.

5.3 Crescimento do núcleo sólido após nucleação heterogênea

O modelo de campo de fase quantitativo (item [4.1.2](#)) foi utilizado para simular em um domínio bidimensional o crescimento de uma calota sólida após a nucleação heterogênea sobre uma partícula de substrato. Com o objetivo de reproduzir o crescimento de um grão de alumínio sobre uma partícula de TiB_2 , foi inicialmente definido, em um domínio líquido, uma região retangular que corresponde à partícula de substrato com uma calota circular sólida em sua superfície superior (figura [21](#)). A temperatura uniforme inicial no domínio incluindo a partícula foi de $T^* = -0,05$. As simulações têm o objetivo de analisar duas situações: uma em que a calota sólida envelope completamente a partícula e outra onde há o bloqueio do crescimento da calota, tal como ilustrado na figura [7](#). Para o primeiro caso foi assumida uma partícula de largura $d = 3R^*$, sendo posteriormente reduzida para $d = 1,5R^*$ para o caso em que deve haver bloqueio do crescimento.

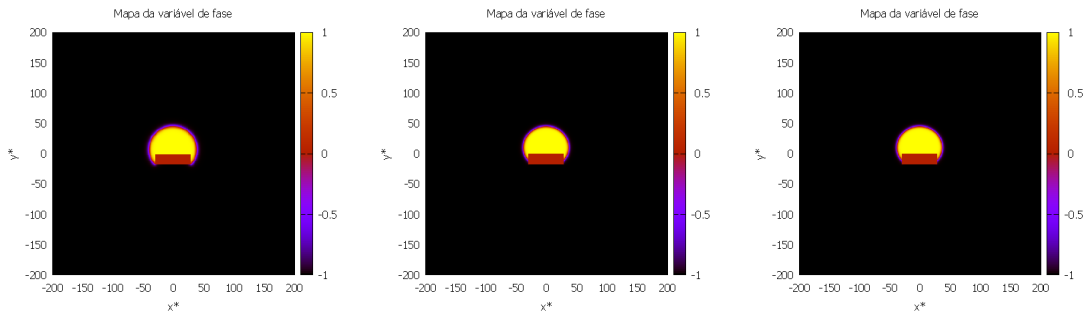
5.3.1 Partícula com faces de elevado potencial inoculante

Nesse item serão simuladas situações onde as partículas sólidas inoculantes apresentam todas as faces com potencial inoculante relativamente elevado, apresentando um ângulo de contato de 40° . Para essa situação, o efeito do tamanho da partícula inoculante no crescimento livre ou no seu bloqueio será examinado nos próximos dois itens.

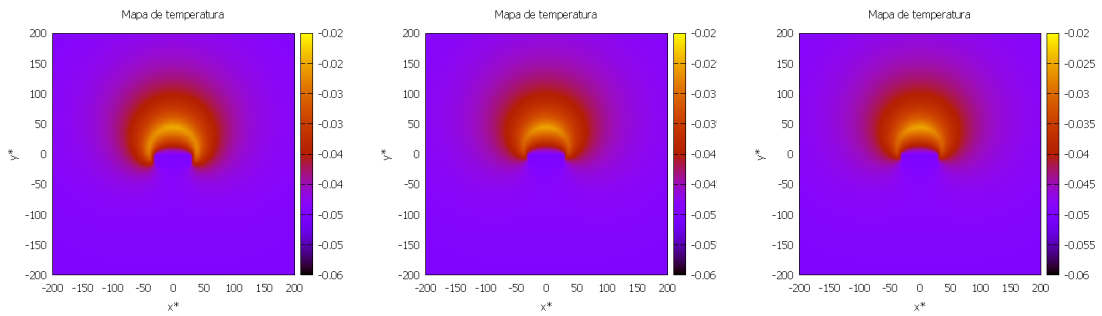
5.3.1.1 Crescimento livre e envelopamento da partícula de inoculante

Nesta seção serão apresentados os resultados das simulações onde houve o envelopamento da partícula quando todas suas faces mantém ângulo de contato de 40° . A condição para que haja o envelopamento é função da relação entre largura da partícula, d , e raio crítico da calota sólida, R^* , que, como ilustrada na figura [7](#), deve ser tal que $d/2 > R^*$, sendo definido para o presente caso que $d = 3R^*$. Foram utilizadas três diferentes espessuras de interface difusa para se observar uma possível convergência para os resultados do modelo clássico. Foram comparados os resultados referentes ao perfil da variável de fase e ao perfil de temperaturas ao longo do tempo, raio de curvatura e velocidade de crescimento. O ângulo de 40° foi escolhido com base no trabalho de [24](#), em que se calculou a energia interfacial entre o alumínio líquido e o TiB_2 sólido, definindo o intervalo de ângulos de contato possíveis na face de nucleação. A figura [11](#) mostra que este intervalo fica entre 12° e 54° .

Para definir a espessura de interface ideal foram comparados os resultados de simulações realizadas com três espessuras diferentes, $\varepsilon^* = 2$, $\varepsilon^* = 1,5$ e $\varepsilon^* = 1$. Na figura [36](#) são comparados os mapas de variável de fase e temperatura no instante $t^* = 30000$, anterior ao completo envelopamento da partícula, e, na figura [37](#) é feita comparação semelhante mas, no instante $t^* = 90000$, onde a partícula já está completamente envelopada.

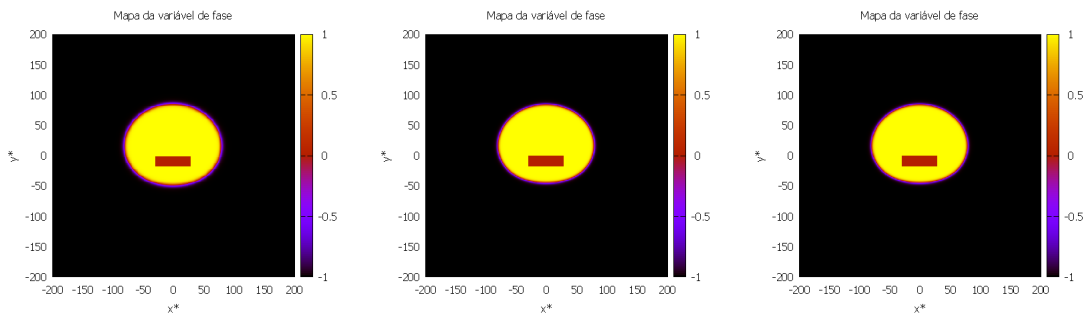


(a) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (b) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (c) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.

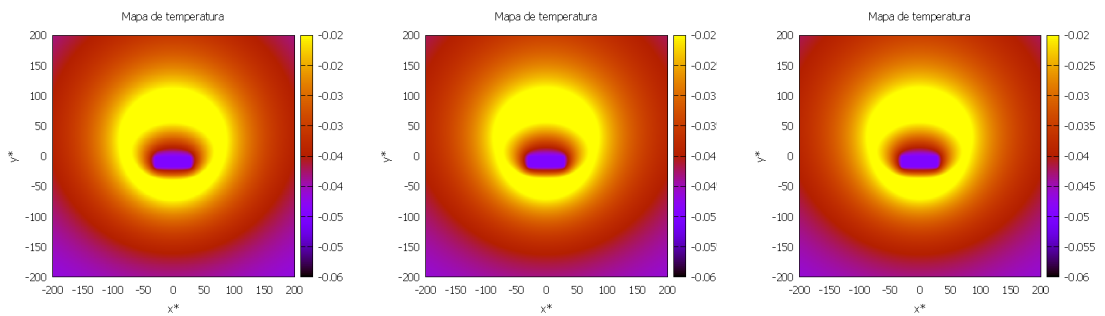


(d) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (e) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (f) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.

Figura 36 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 30000$ para três valores de espessura de interface na condição de envelopamento.



(a) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (b) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (c) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.



(d) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (e) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (f) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.

Figura 37 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 90000$ para três valores de espessura de interface na condição de envolvimento.

Além dos mapas de variável de fase e temperatura, foi analisado o perfil da variável de fase, ilustrado pela figura 38, o perfil de temperatura ilustrado pela figura 39, perfil do raio de curvatura, ilustrado pela figura 40 e perfil de velocidade ilustrado pela figura 41; todos comparando as três espessuras de interface mencionadas.

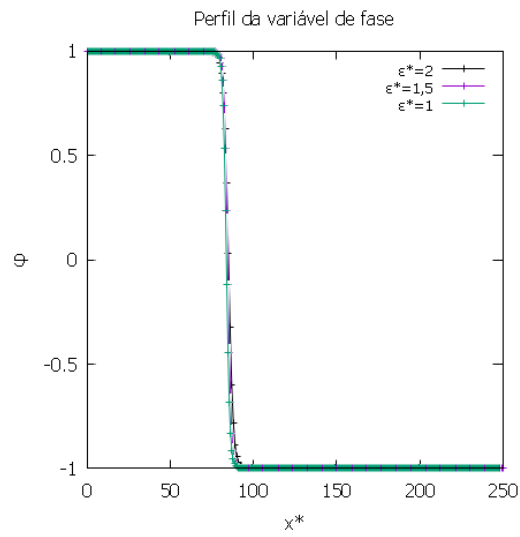


Figura 38 – Perfil da variável de fase no instante $t^* = 90000$ para $\epsilon^* = 2$, $\epsilon^* = 1,5$ e $\epsilon^* = 1$ quando há envelopamento da partícula.

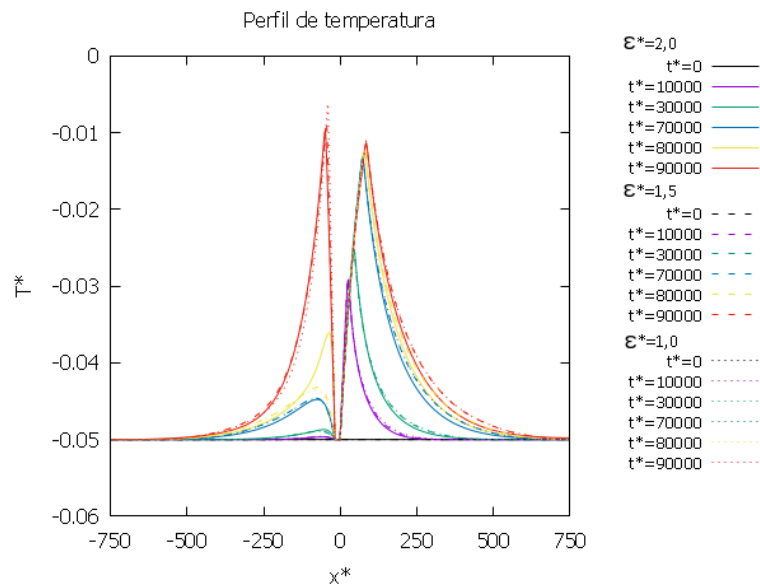


Figura 39 – Perfis de temperatura em diferentes intervalos de tempo em cada uma das espessuras.

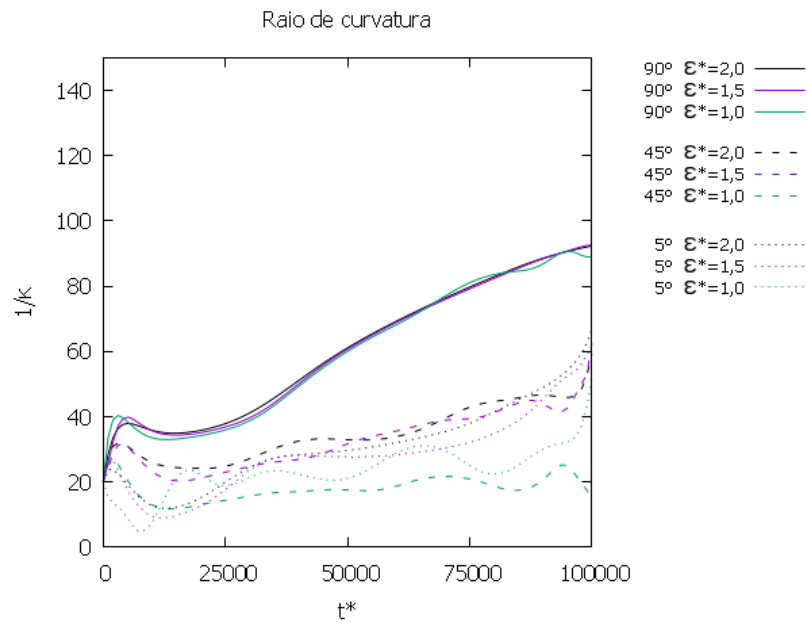


Figura 40 – Perfis do raio de curvatura ao longo do tempo nas três direções (90° , 45° e 5°) em cada uma das espessuras.

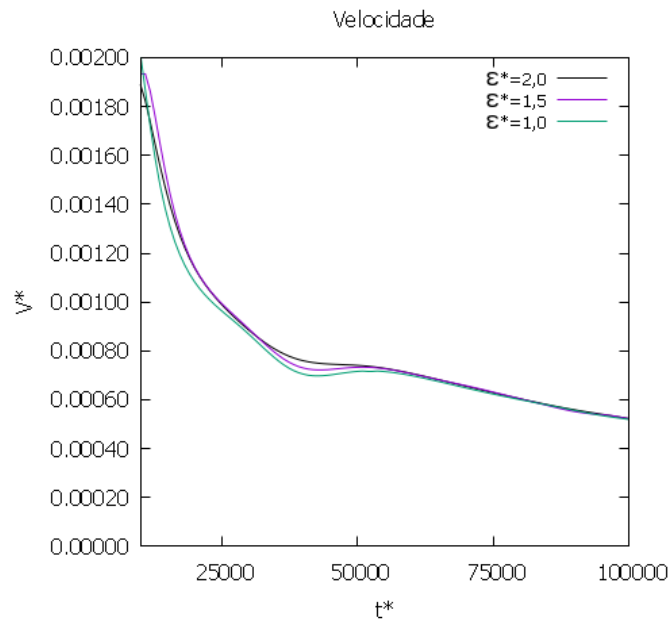


Figura 41 – Perfis de velocidade ao longo do tempo em cada uma das espessuras

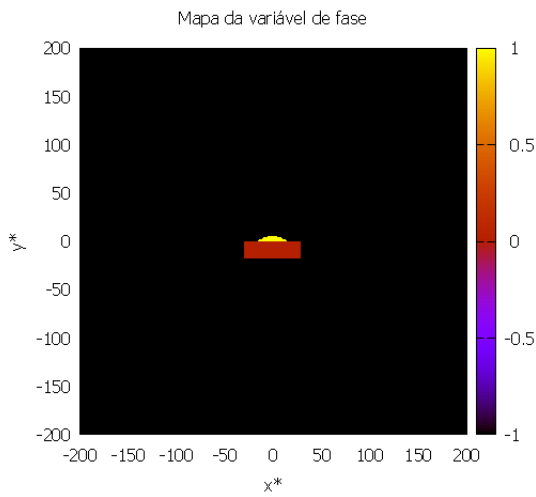
Nos perfis de temperatura presentes na figura [39](#) é possível verificar o aumento da temperatura na vizinhança da interface devido à liberação de calor latente de solidificação, nota-se como a região próxima à origem, região onde está localizada a partícula, é mantida na temperatura de super-resfriamento inicial. Além do perfil de temperatura há os perfis de velocidades, na figura , que têm comportamento diferente daquele observado na figura [34](#) referente ao crescimento após nucleação homogênea. No presente caso há uma redução

da velocidade no início da simulação que não tem como razão, pelo menos neste momento, a redução na diferença de temperatura entre interface e meio, mas, principalmente a chegada da junção tripla nos vértices superiores da partícula. A junção tripla avança sobre a superfície da partícula conforme a solidificação avança e, ao chegar nos vértices, começa a contorná-lo. Há um período de adaptação do ângulo de contato para que permaneça igual a 40° , mas agora nas superfícies laterais. O processo de passar pelos vértices e contornar a partícula reduz a velocidade de crescimento do sólido, como já mencionado, e reduz o raio de curvatura conforme se observa na figura 40. O comportamento observado está de acordo com o que é descrito na literatura [1, 2, 20-24] e ilustrado na figura 7b; o raio da calota esférica que é inicialmente maior do que a metade da largura da partícula, $r > d/2$, torna-se igual a essa distância, $r = d/2$, quando a junção tripla atinge o vértice da partícula. O avanço da junção tripla sobre as superfícies verticais é acompanhado do aumento no raio de curvatura, comportamento também visto na figura 40 e confirmado pela literatura como visto na figura 7b.

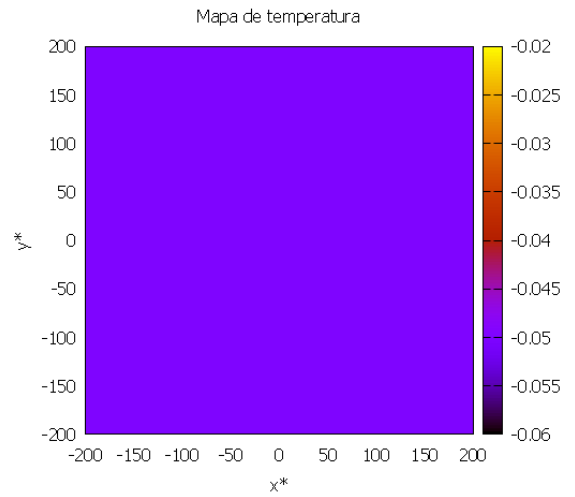
Nos perfis de temperatura e velocidade, em que são comparados os resultados para as três espessuras de interface, nota-se que as curvas são praticamente coincidentes. Alguma oscilação é vista na curvatura da calota sólida quando medida sob ângulo de 5° , ou seja, bem próximo à interface. Essa oscilação ainda gera alguma discrepância entre as medidas feitas nos diferentes casos. Atribuem-se essas oscilações à proximidade da região de medida ao ponto triplo, podendo haver influência da interface nessa região.

A partir desta análise optou-se por prosseguir com a simulação dos próximos casos de envelopamento utilizando espessura de interface $\varepsilon^* = 1, 5$. Os mapas de variável de fase e de temperaturas mais completos apresentados na figura 42 também foram obtidos com esta espessura de interface e, neles, pode-se identificar melhor algumas situações descritas anteriormente.

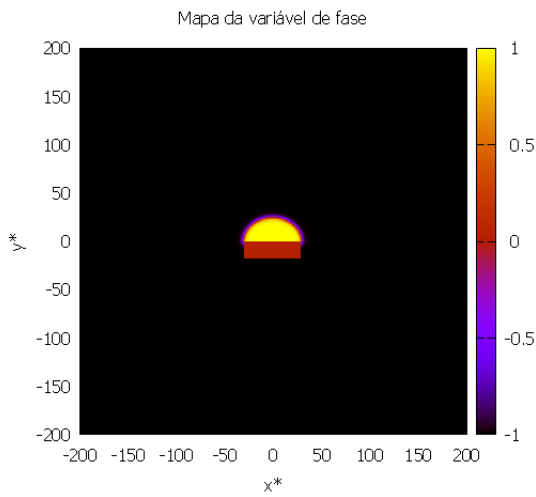
Na figura 42c e sua análoga com o mapa de temperaturas 42d tem-se a junção tripla já começando a contornar os vértices superiores. Nota-se que o ângulo formado entre a junção tripla e a direção horizontal já é maior do que os 40° da condição de contorno. O ângulo da junção tripla volta a ser 40° na figura 42e, após o contorno do vértice, quando o avanço da solidificação se dá nas superfícies laterais. A solidificação prossegue contornando os vértices inferiores, como visto nas figuras 42g e 42i até o envelopamento completo da partícula em 42k. Nas figuras referentes ao mapa de temperaturas (42b, 42d, 42f, 42h, 42j e 42l) é possível observar bidimensionalmente o que se vê na figura 39: o aumento da temperatura na vizinhança da interface devido à liberação de calor latente.



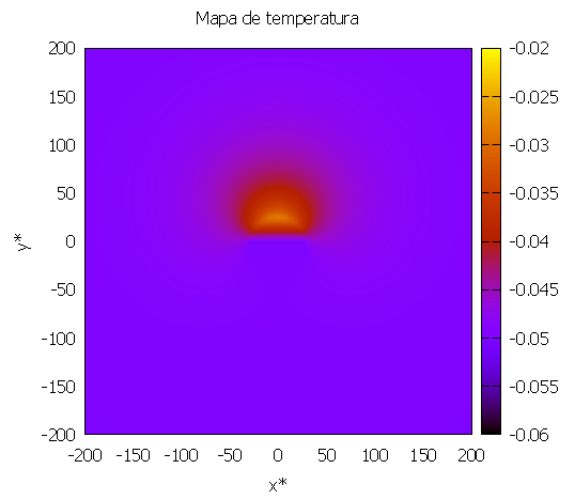
(a) Campo de fases em $t^* = 0$



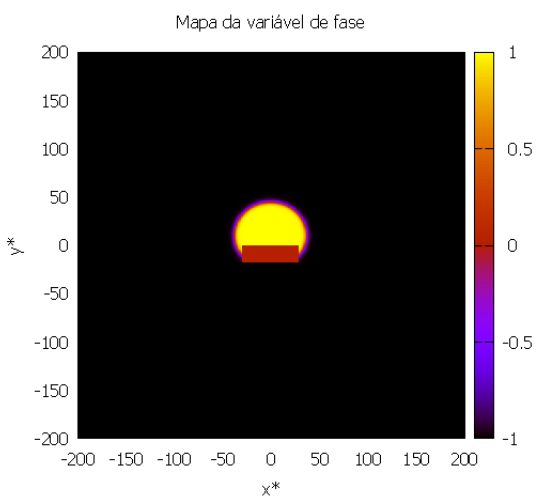
(b) Campo de temperaturas em $t^* = 0$



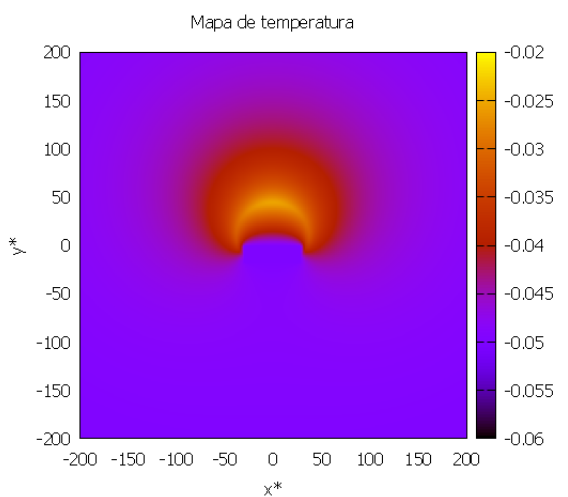
(c) Campo de fases em $t^* = 10000$



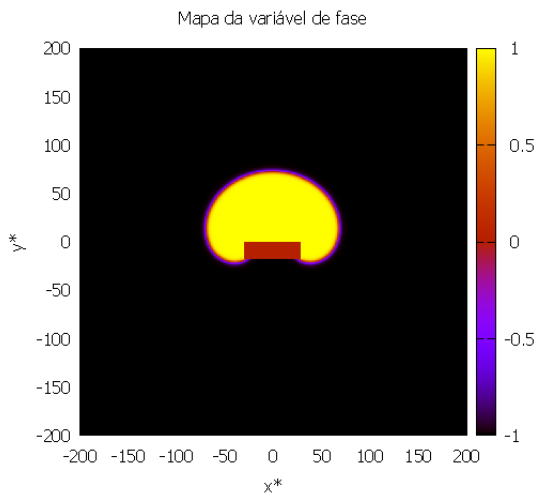
(d) Campo de temperaturas em $t^* = 10000$



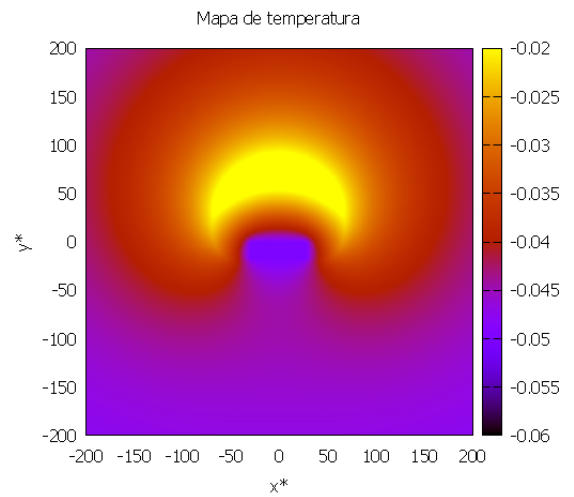
(e) Campo de fases em $t^* = 30000$



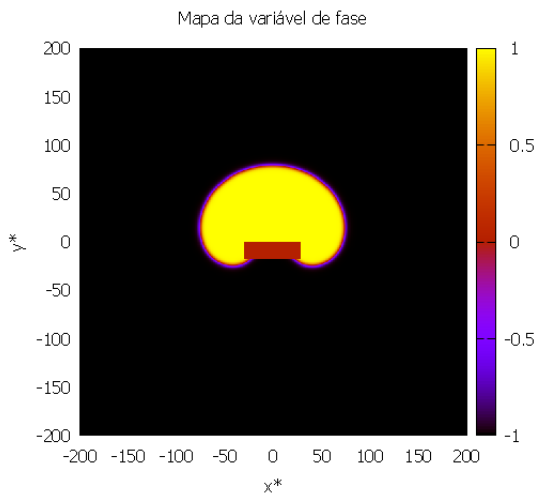
(f) Campo de temperaturas em $t^* = 30000$



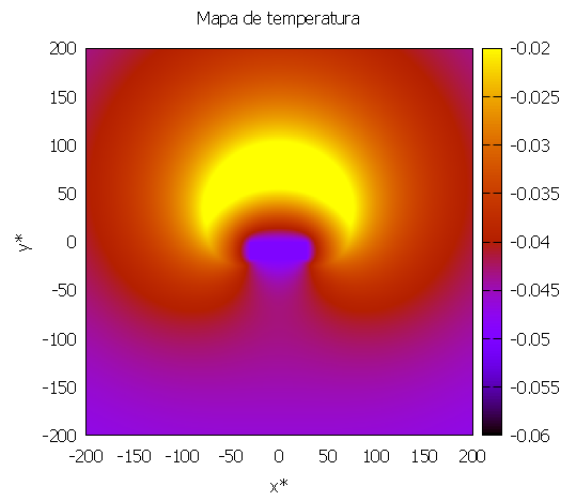
(g) Campo de fases em $t^* = 70000$



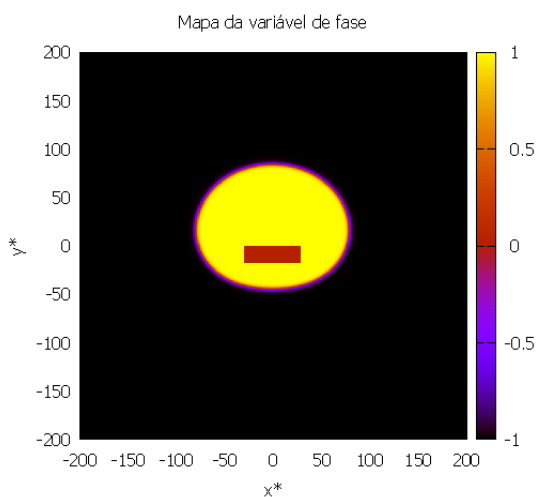
(h) Campo de temperaturas em $t^* = 70000$



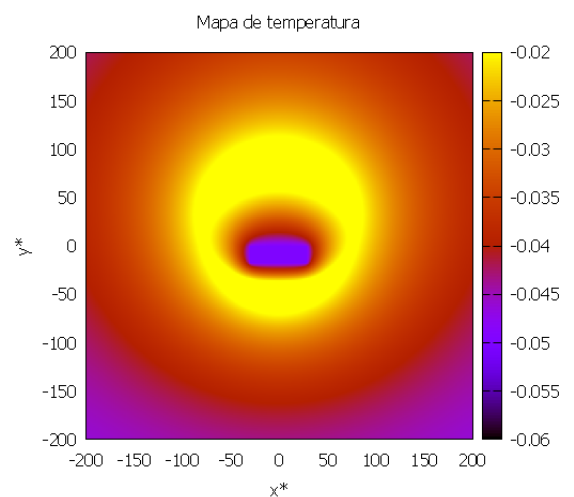
(i) Campo de fases em $t^* = 80000$



(j) Campo de temperaturas em $t^* = 80000$



(k) Campo de fases em $t^* = 90000$



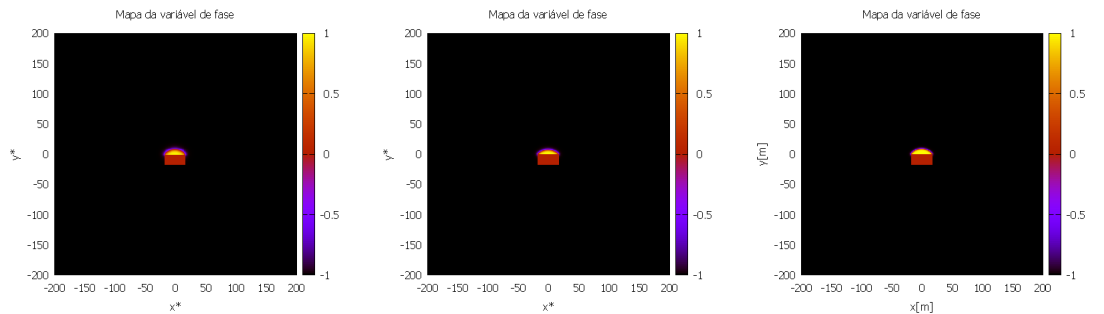
(l) Campo de temperaturas em $t^* = 90000$

Figura 42 – Mapas de campo de fase e de temperaturas do crescimento após nucleação heterogênea com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$ e envelopamento da partícula.

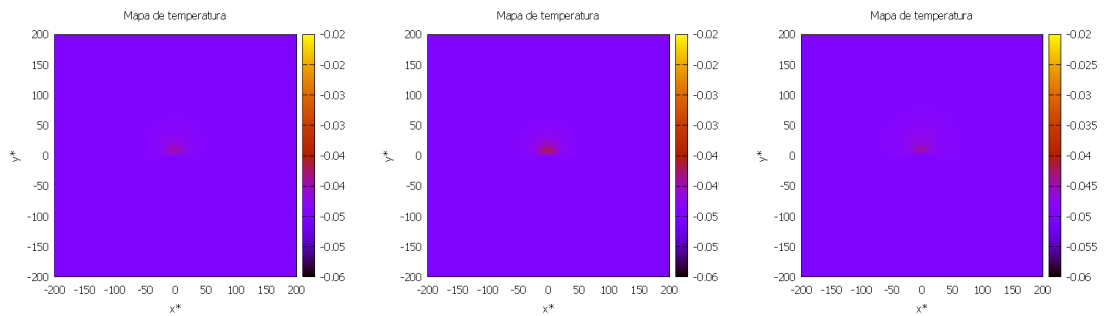
5.3.1.2 Bloqueio do crescimento livre

Na presente seção serão apresentados os resultados das simulações onde houve bloqueio do crescimento livre de forma similar ao apresentado na seção 5.3.1.1. Foi mantida a condição de contorno que impõe um ângulo de contato de 40° em todas as superfícies da partícula e realizaram-se as simulações sob três espessuras de interface, de modo a confirmar a espessura ideal identificada anteriormente. Para que o bloqueio ocorresse, no entanto, mudou-se a largura da partícula para $d = 1,5R^*$.

Nas figuras 43 e 44 são apresentados os mapas de variável de fase e de temperaturas para os instantes $t^* = 2000$ e $t^* = 40000$, respectivamente, onde são posicionadas lado a lado as imagens com cada uma das três espessuras de interface ($\varepsilon^* = 2$, $\varepsilon^* = 1,5$ e $\varepsilon^* = 1$).

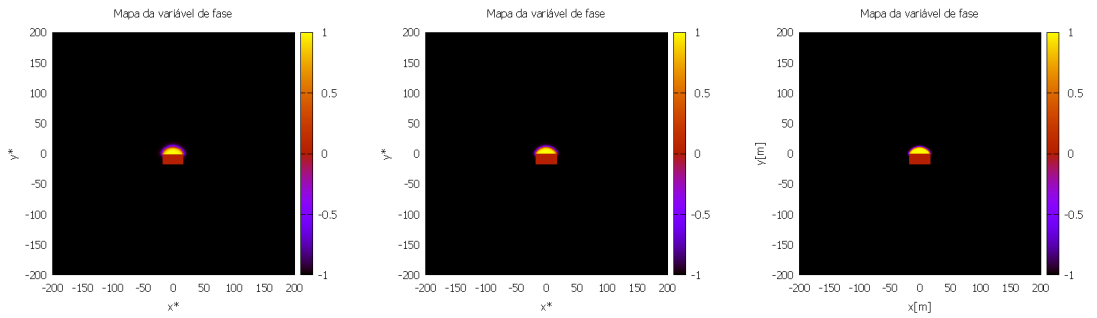


(a) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (b) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (c) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.

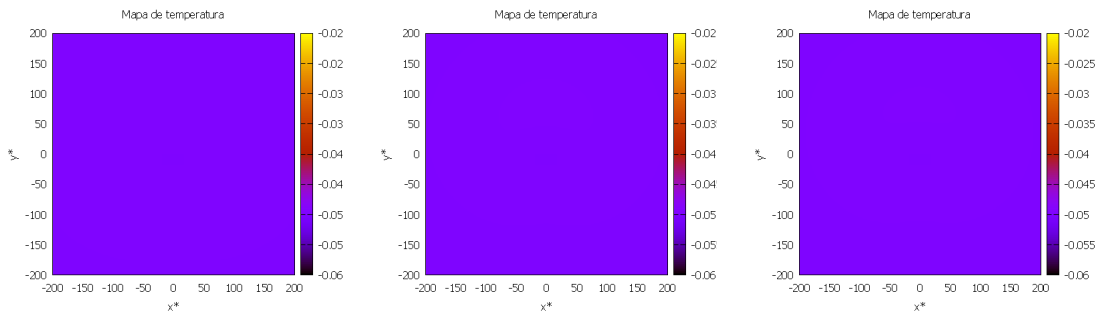


(d) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (e) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (f) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.

Figura 43 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 2000$ para três valores de espessura de interface na condição de envolvimento.



(a) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (b) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (c) Campo de fases com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.



(d) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 2$. (e) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1,5$. (f) Campo de temperaturas com espessura de interface $\varepsilon^* = 1$.

Figura 44 – Comparação dos mapas de campo de fase e de temperatura no instante $t^* = 40000$ para três valores de espessura de interface na condição de envelopamento.

São apresentados também os perfis de variável de fase na figura 45, os perfis de temperatura na figura 46, os perfis dos raios de curvatura na figura 47 e os perfis de velocidade na figura 48.

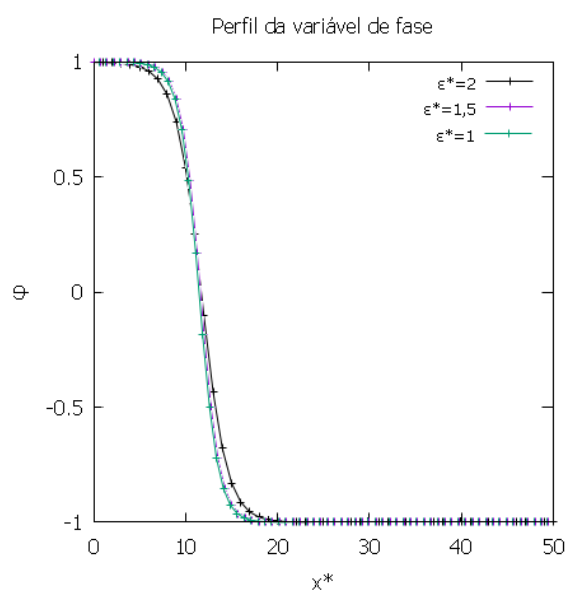


Figura 45 – Perfil da variável de fase no instante $t^* = 40000$ para $\epsilon^* = 2$, $\epsilon^* = 1,5$ e $\epsilon^* = 1$ quando há envolvimento da partícula.

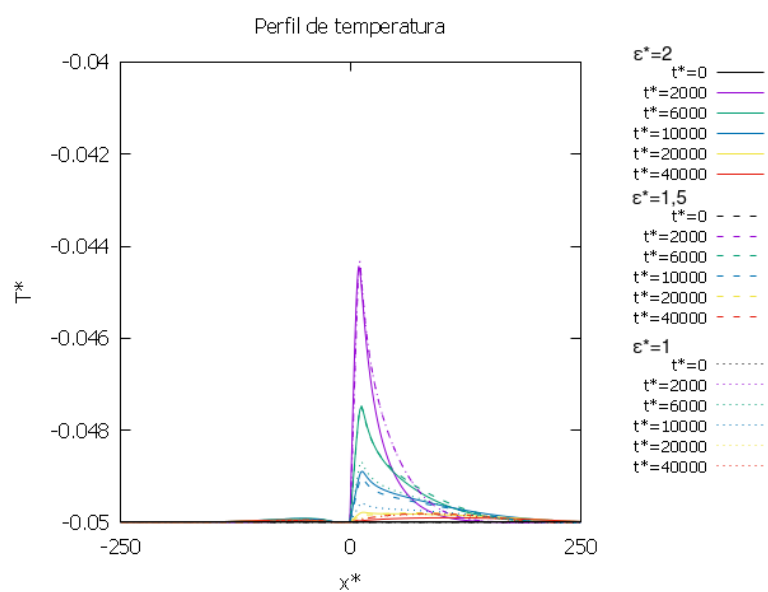


Figura 46 – Perfis de temperatura em diferentes intervalos de tempo em cada uma das espessuras

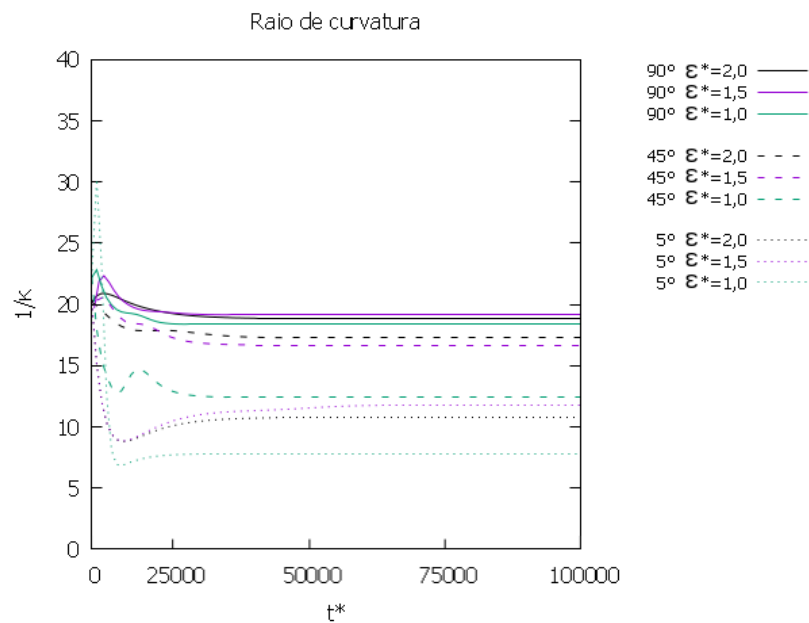


Figura 47 – Perfis do raio de curvatura ao longo do tempo nas três direções (90° , 45° e 5°) em cada uma das espessuras.

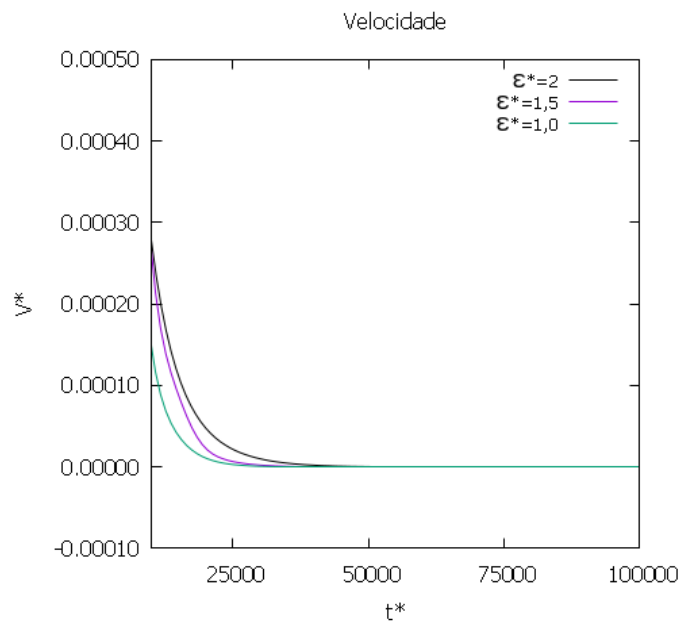


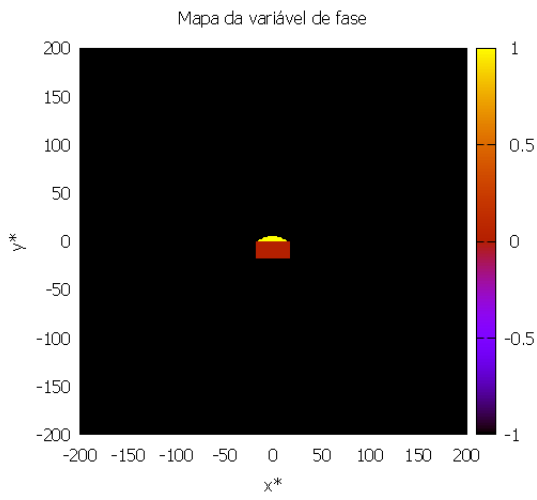
Figura 48 – Perfis de velocidade ao longo do tempo em cada uma das espessuras.

As imagens da figura 44 permitem afirmar que o crescimento livre foi bloqueado, como esperado, e a figura 45 do perfil da variável de fase confirma tal condição. Diferentemente da figura 38, onde se observa o avanço da fase sólida até quase $x^* = 100$, neste caso o avanço da fase sólida não chega em $x^* = 20$. Nota-se na figura 46 com os perfis de temperatura, que nos primeiros instantes um aumento da temperatura na vizinhança da interface mas que logo se reduz voltando ao valor do super-resfriamento inicial. O

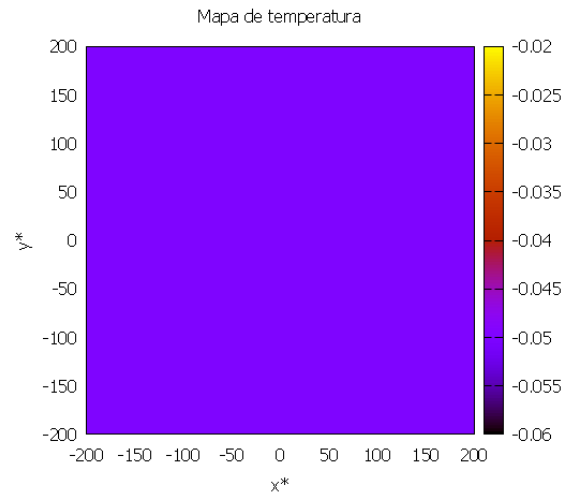
aumento, como mencionado anteriormente, tem sua origem na liberação de calor latente pela solidificação, assim que a solidificação pára não há mais liberação de calor latente e, conseqüentemente, não há mais aumento na temperatura nessa região. A condição imposta de temperatura constante na partícula a torna um sorvedouro de calor, fazendo com que, na ausência de alguma condição que gere calor, haja uma redução na temperatura até a temperatura inicial, igual à temperatura da partícula.

As curvas referentes ao raio de curvatura presentes na figura 47 mostram, de maneira geral, um aumento inicial no raio de curvatura devido ao crescimento da calota sólida nos primeiros instantes, até que atinja os vértices superiores da partícula. Uma vez que a junção atinge o vértice e começa a contornar o vértice, há uma redução no raio de curvatura, percebida, ainda que em graus diferentes, nas três direções e sob as diferentes espessuras de interface. A redução no raio de curvatura leva a calota sólida à situação de equilíbrio em que solidificação é impedida de prosseguir na medida em que o raio se torna igual ao raio crítico, conforme apresentado pela figura 7a. A estabilidade pode ser atestada pelo valor constante que o raio de curvatura assume por volta de $t^* = 50000$ e pela velocidade de crescimento da calota sólida igual a zero vista na figura 48 a partir do mesmo instante. Diferente do que se observa quando há o envelopamento (figura 41), após atingir os vértices superiores da partícula, não há aumento da velocidade, já que a calota sólida pára de crescer.

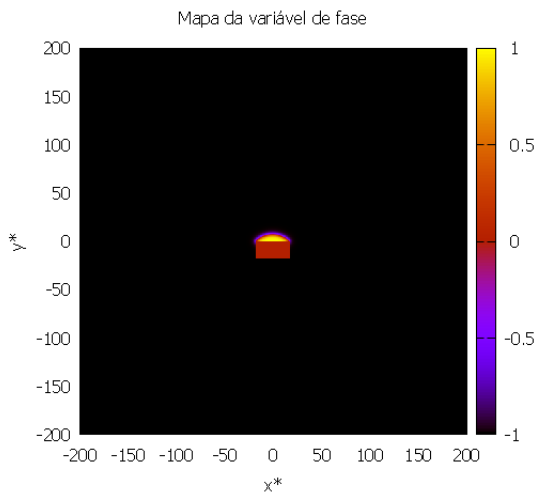
Os mapas de variável de fase e de temperaturas mais completos estão presentes na figura 49, que foram obtidos a partir da simulação onde a espessura da interface é $\varepsilon^* = 1, 5$. Os resultados para a situação onde houve bloqueio do crescimento também indicaram que esta espessura de interface é adequada para a simulação posterior. De maneira geral, observa-se o mesmo comportamento das curvas para cada uma das três espessuras. Na figura 49c tem-se a calota sólida já ocupando toda a face superior da partícula, sendo que seu crescimento levou à liberação de calor latente que pode-se notar pelo aumento de temperatura visto na figura 49d. O crescimento posterior é muito lento, até atingir a condição estática, não sendo possível observar variação no tamanho da calota esférica nas figuras 49e, 49g, 49i e 49k. Os mapas de temperaturas, análogos aos mapas de variável de fase, são a representação do que foi discutido em relação aos perfis de temperatura na figura 46. O impedimento da continuidade da solidificação faz com que não seja mais liberado calor latente, fazendo o meio voltar à temperatura inicial.



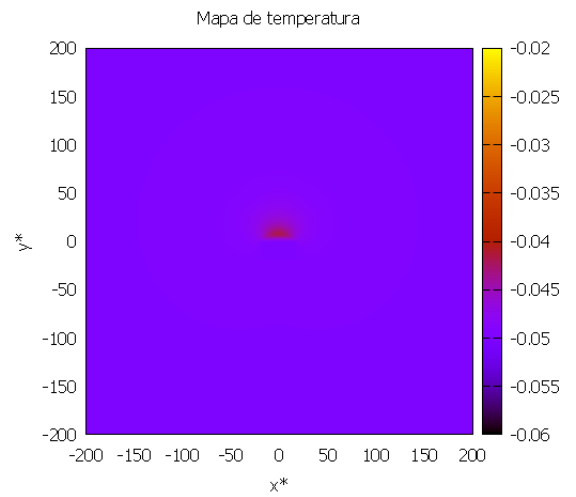
(a) Campo de fases em $t^* = 0$



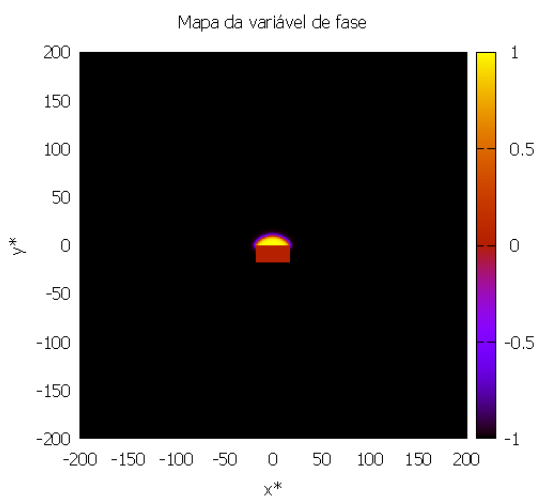
(b) Campo de temperaturas em $t^* = 0$



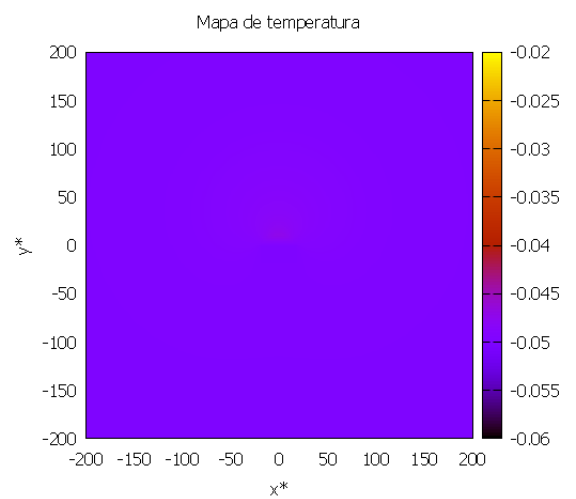
(c) Campo de fases em $t^* = 2000$



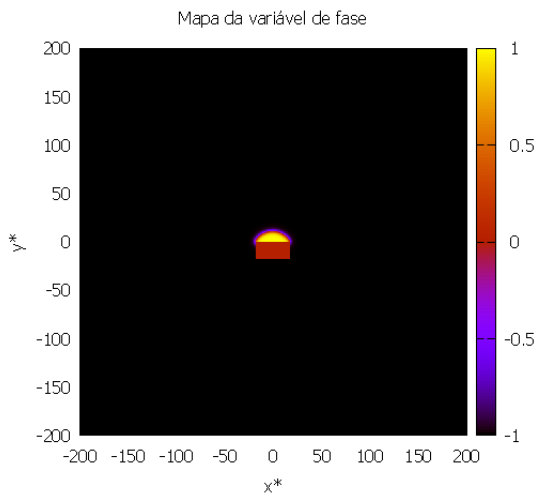
(d) Campo de temperaturas em $t^* = 2000$



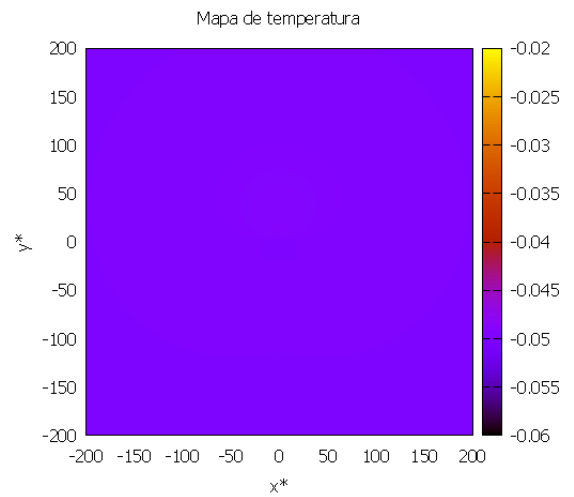
(e) Campo de fases em $t^* = 6000$



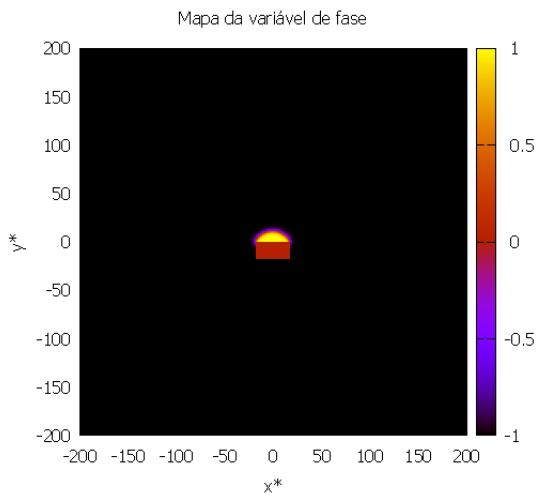
(f) Campo de temperaturas em $t^* = 6000$



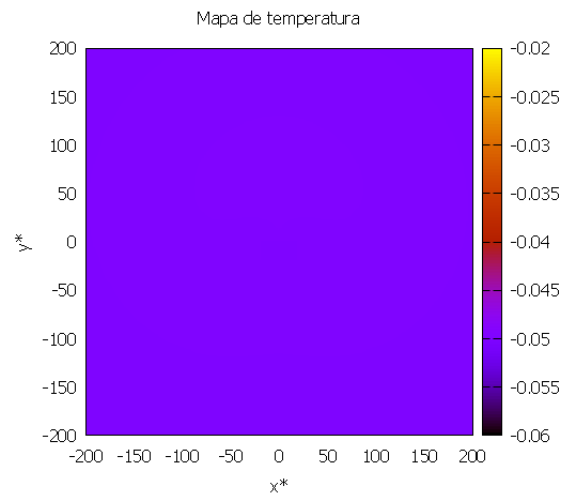
(g) Campo de fases em $t^* = 10000$



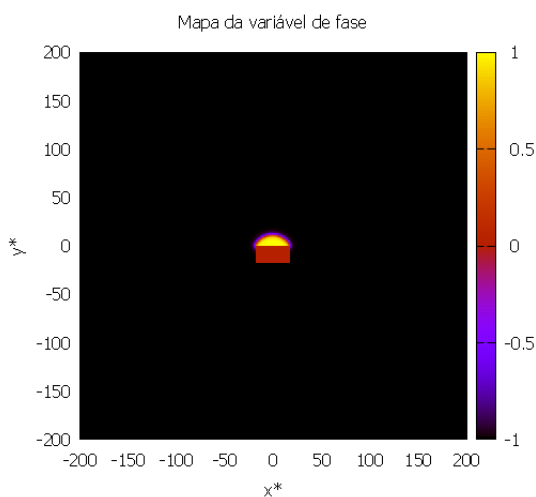
(h) Campo de temperaturas em $t^* = 10000$



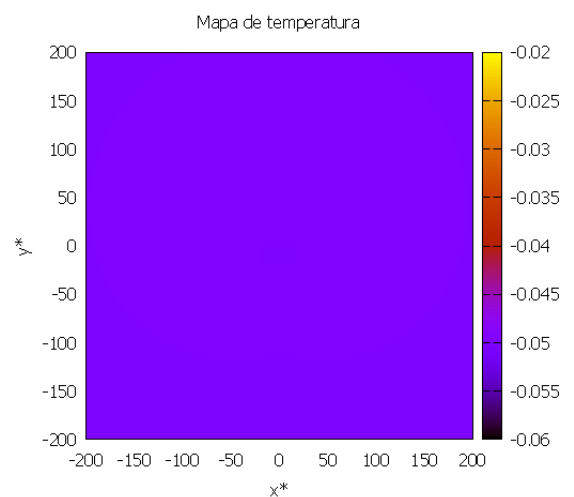
(i) Campo de fases em $t^* = 20000$



(j) Campo de temperaturas em $t^* = 20000$



(k) Campo de fases em $t^* = 40000$



(l) Campo de temperaturas em $t^* = 40000$

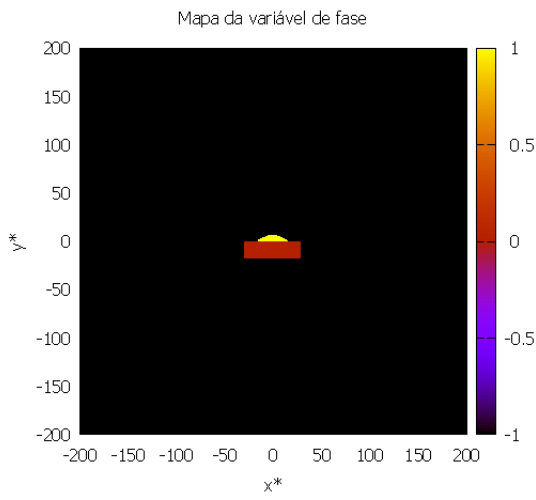
Figura 49 – Mapas de campo de fase e de temperaturas do crescimento após nucleação heterogênea com espessura de interface $E_c^* = 1, 5$ e bloqueio do crescimento.

5.3.2 Partícula com faces de diferentes potenciais para inoculação

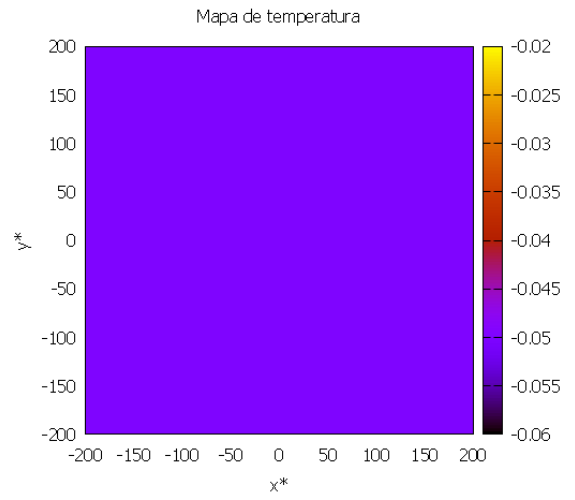
Simulações foram conduzidas com partículas sólidas onde as faces maiores horizontais têm elevado potencial inoculante, enquanto as faces laterais têm menor potencial. Essa configuração de partícula está mais próxima do observado experimentalmente, como por exemplo no caso das partículas de TiB_2 utilizadas como substratos para inoculação de grãos de Al. As partículas de TiB_2 podem ser aproximadas por discos facetados onde as faces superiores apresentam um desajuste relativamente reduzido com a estrutura cristalina do Al, ao passo que as faces laterais apresentam um elevado desajuste e não promovem a nucleação heterogênea [2][20]. Esse efeito foi simulado atribuindo um ângulo de contato de 40° nas faces maiores horizontais das partículas da figura 20 e um ângulo de 160° nas superfícies laterais verticais. Essa diferença entre os desajustes dos reticulados e, conseqüentemente, entre os ângulos de contato, é na verdade esperada, já que a estrutura cristalina do plano das faces maiores do disco é diferente da estrutura cristalina dos planos das laterais do disco. Para essa situação, o efeito do tamanho da partícula inoculante no crescimento livre ou no seu bloqueio também foi examinado nos próximos dois itens.

5.3.2.1 Crescimento livre e envelopamento da partícula de inoculante

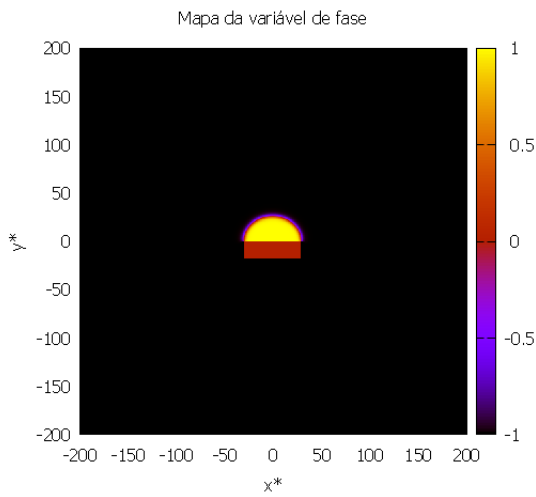
A simulação que investigou o envelopamento da partícula foi realizada com largura de partícula $d = 3R^*$, mesmo tamanho usado na seção 5.3.1.1, de modo que fosse satisfeita a condição de crescimento livre $d/2 > R^*$ (figura 7). Com base na análise de espessura de interface feita anteriormente, foi usado $\varepsilon^* = 1,5$. Os mapas de variável de fase e de temperaturas são apresentados na figura 50 e é possível observar que a calota sólida atinge os vértices superiores da partícula quando $t^* = 10000$, como ilustrado na figura 50c. Na seqüência, a fase sólida não contorna imediatamente o vértice como nas simulações anteriores na seção 5.3.1.1, o contorno da junção tripla exige, neste caso, que nas superfícies laterais o ângulo da junção tripla seja 160° e se vê nas figuras 50e e 50g a variação neste ângulo ao redor do vértice para que se atinja a condição imposta antes que a junção tripla continue avançando pela face lateral. Na figura 50i, onde a junção tripla avança sobre a face inferior, o ângulo imposto é 40° , como pode ser observado e na figura 50k já se vê o envelopamento completo. Nota-se que, a liberação de calor latente elevou a temperatura na vizinhança da interface dado que a solidificação não foi bloqueada, o que se observa é que o maior tempo necessário para que o envelopamento se completasse permitiu uma variação ainda maior na temperatura do meio, como pode ser visto, principalmente, a partir do instante $t^* = 197500$ nas figuras 50h, 50j e 50l onde já não se veem mais regiões do domínio na temperatura inicial $T^* = -0,05$.



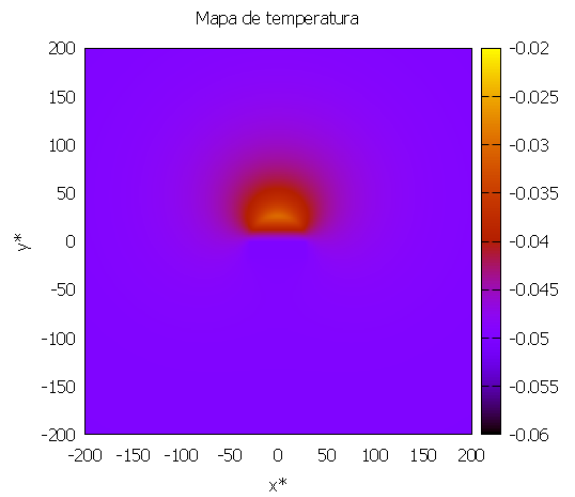
(a) Campo de fases em $t^* = 0$



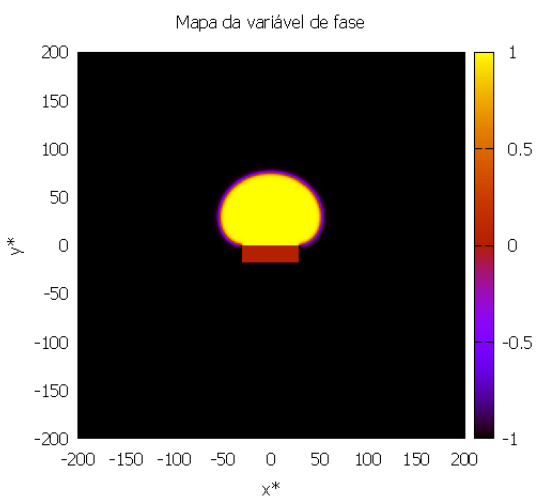
(b) Campo de temperaturas em $t^* = 0$



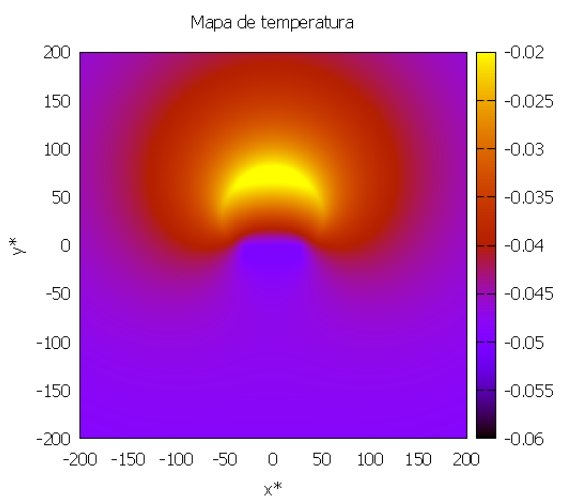
(c) Campo de fases em $t^* = 10000$



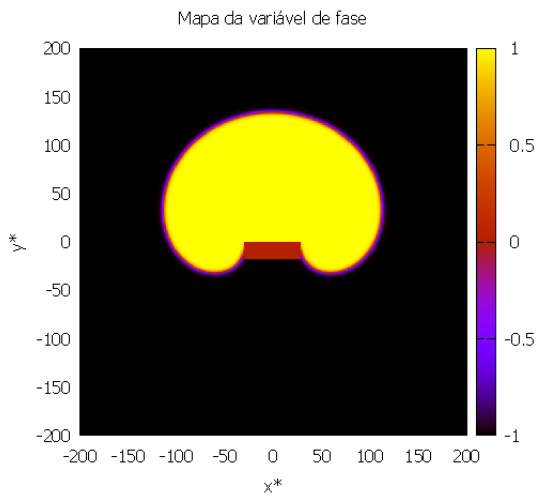
(d) Campo de temperaturas em $t^* = 10000$



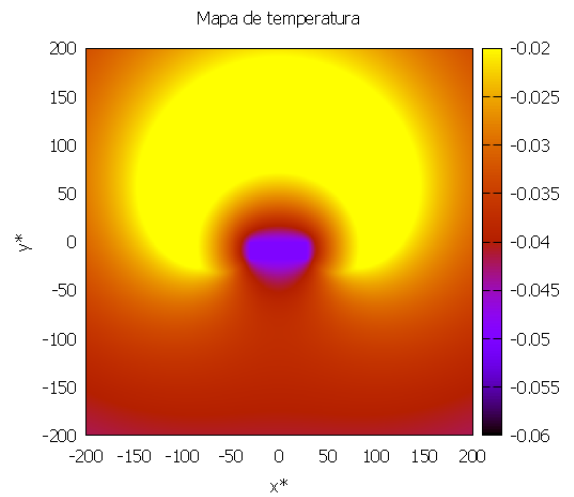
(e) Campo de fases em $t^* = 70000$



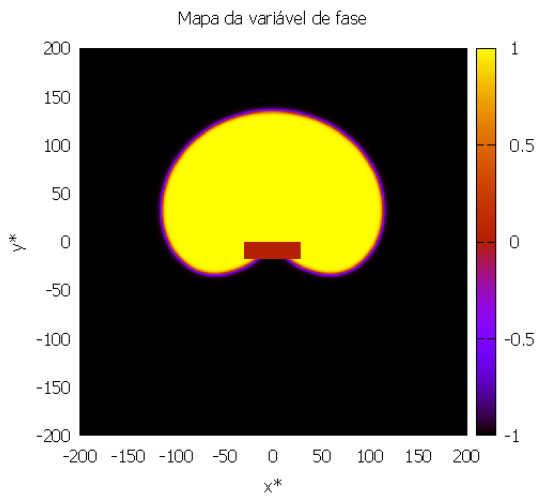
(f) Campo de temperaturas em $t^* = 70000$



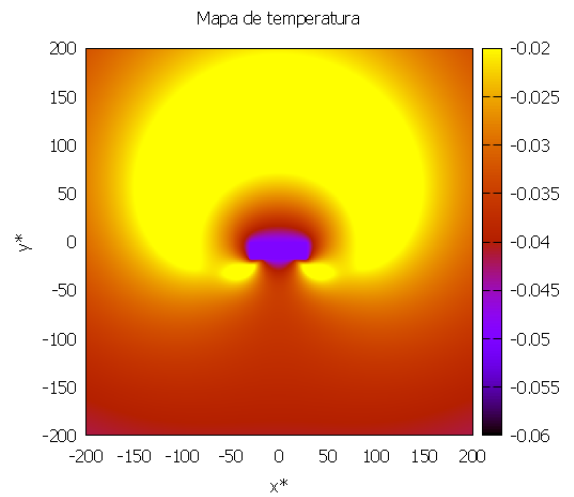
(g) Campo de fases em $t^* = 197500$



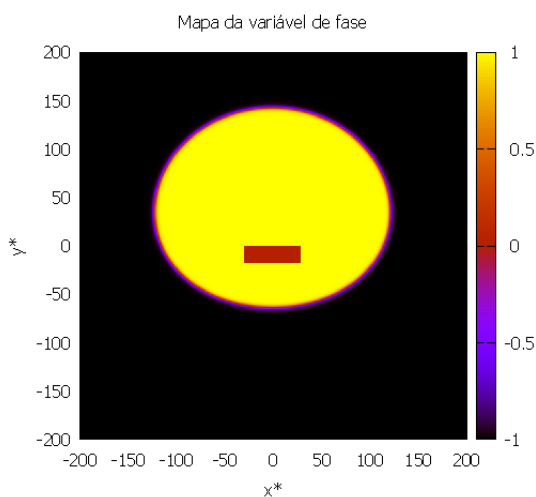
(h) Campo de temperaturas em $t^* = 197500$



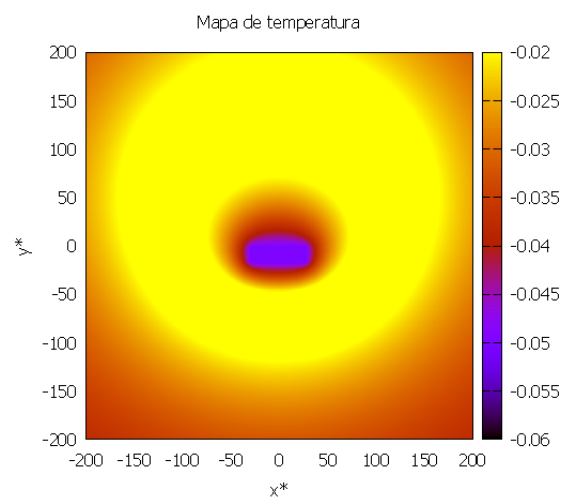
(i) Campo de fases em $t^* = 201250$



(j) Campo de temperaturas em $t^* = 201250$



(k) Campo de fases em $t^* = 225000$



(l) Campo de temperaturas em $t^* = 225000$

Figura 50 – Mapa da variável de fase e de temperaturas em diferentes instantes com ângulos de contato entre sólido e partícula de 40° em suas faces horizontais, 160° em suas faces verticais e envelopamento da partícula.

O perfil de variável de fase é dado na figura 56 onde fica claro que, para que o envelopamento fosse completo, foi necessário mais tempo do que no caso apresentado no item 5.3.1.1, levando, conseqüentemente, a interface sólido líquido para além de $x^* = 150$.

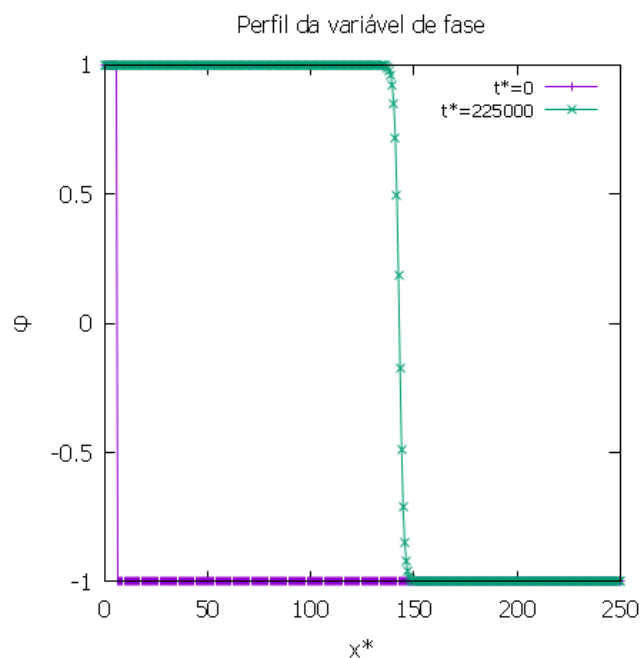


Figura 51 – Perfil da variável de fase nos instantes $t^* = 0$ e $t^* = 225000$ quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.

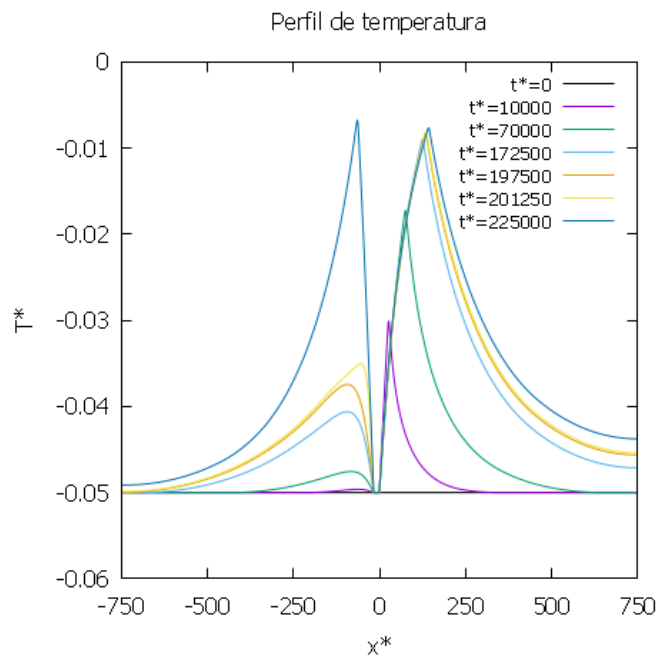


Figura 52 – Perfis de temperatura em diferentes intervalos de tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.

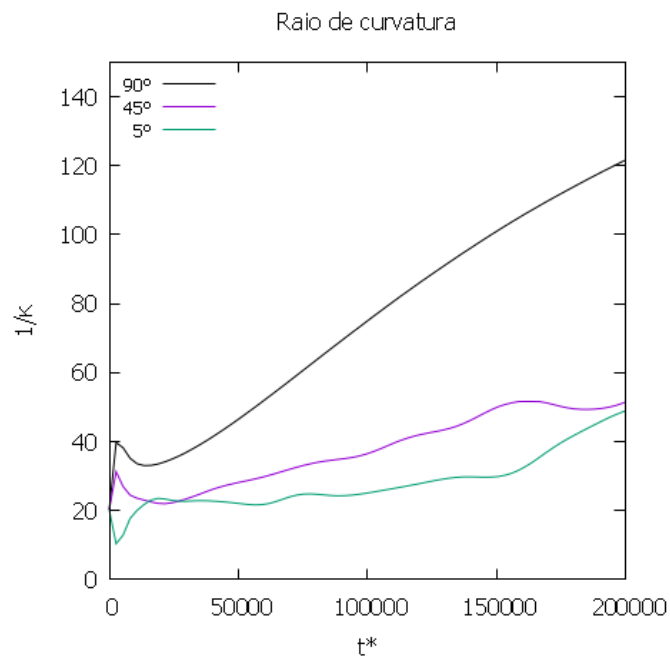


Figura 53 – Perfis do raio de curvatura ao longo do tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.

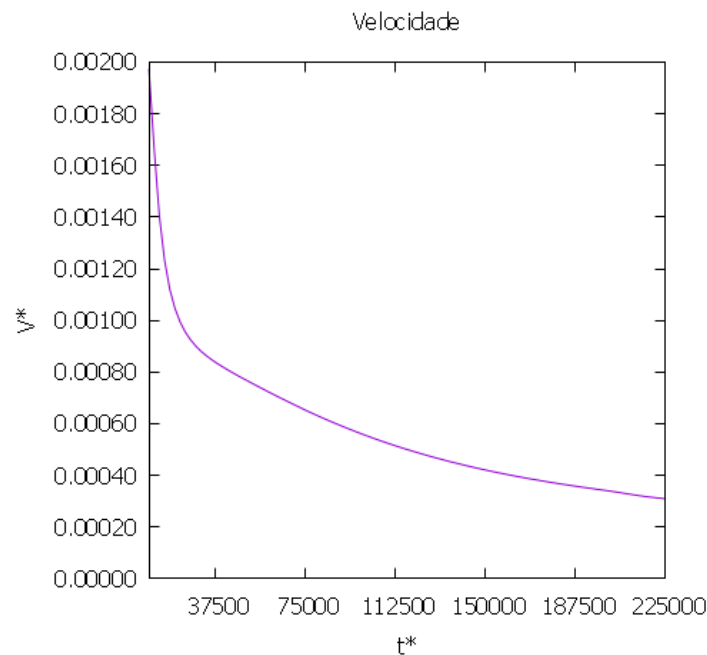


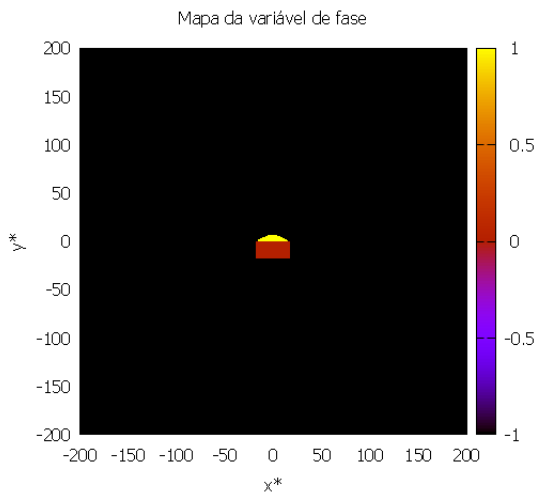
Figura 54 – Perfil de velocidade ao longo tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.

Os perfis de temperatura presentes na figura 52 refletem o que é visto nos mapas de temperatura da figura 42; o aumento na temperatura decorrente da liberação de calor latente é crescente com o passar do tempo e atinge a borda do domínio na parte superior antes do instante $t^* = 172500$. São observados aspectos semelhantes entre o perfil de velocidade 54 e os perfis do raio de curvatura 53 deste caso e aqueles discutidos na seção 5.3.1.1. Observa-se uma rápida redução na velocidade de solidificação quando a junção tripla atinge os vértices superiores da partículas, a qual coincide com a redução no raio de curvatura vista nos momentos iniciais logo após um ligeiro aumento nele.

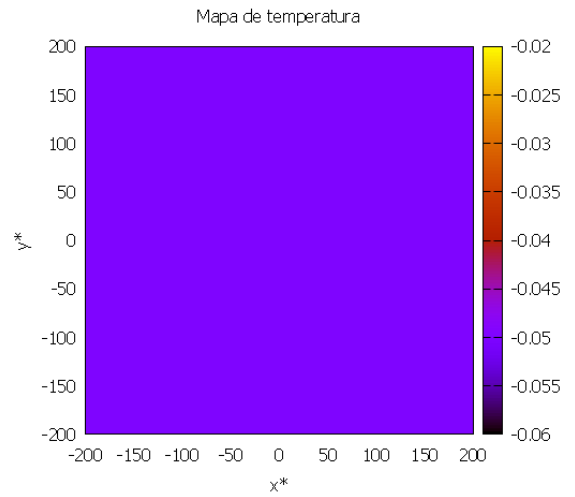
Pode-se afirmar que o menor potencial para inoculação nas paredes laterais, embora tenham atrasado o envelopamento da partícula, não o impediu. É possível ver que o ângulo de contato se ajusta à situação menos favorável e a solidificação prossegue sobre as faces laterais. A situação aqui representada reflete melhor o comportamento da partícula de inoculante que foi apresentado, por exemplo, na figura 14 em que são apresentadas as diferentes orientações dos planos cristalográficos em cada face da partícula. A presente situação também está de acordo com o que se vê na figura 15, que, por meio de simulações de dinâmica molecular, mostra como a solidificação é facilitada nas faces em que o fato de desajuste é menor. Ainda que a nucleação nas faces laterais seja menos favorável, verifica-se na situação real que o envelopamento de fato ocorre. A figura 9 confirma isto ao mostrar as partículas de TiB_2 no interior do alumínio solidificado, possibilitando afirmar que a presente simulação consegue reproduzir esta condição.

5.3.2.2 Bloqueio do crescimento livre

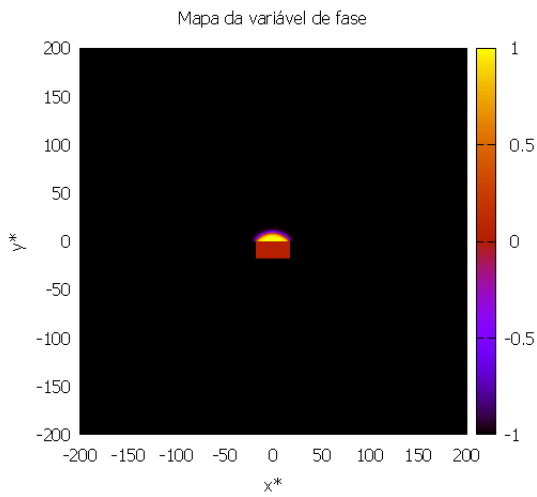
Na simulação seguinte o objetivo é observar o bloqueio do crescimento livre em uma partícula com faces de diferentes potenciais de inoculação. Foi usada a mesma largura da partícula dos demais casos onde se observou o bloqueio $d = 1,5R^*$. São apresentados, então, os mapas de variável de fase e de temperatura na figura [55](#).



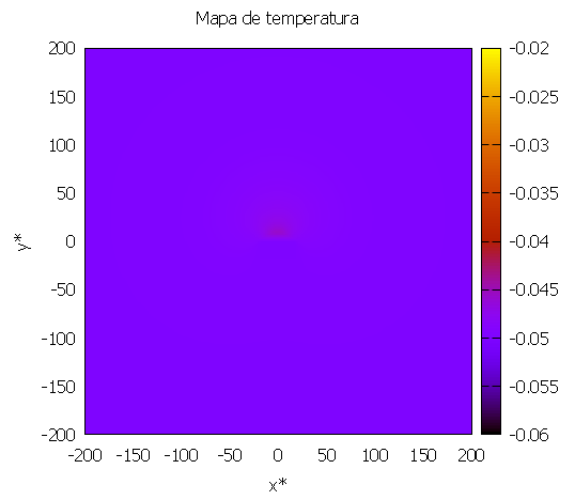
(a) Campo de fases em $t^* = 0$



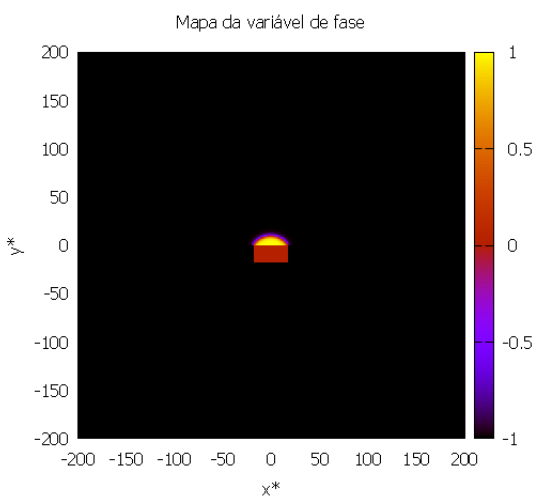
(b) Campo de temperaturas em $t^* = 0$



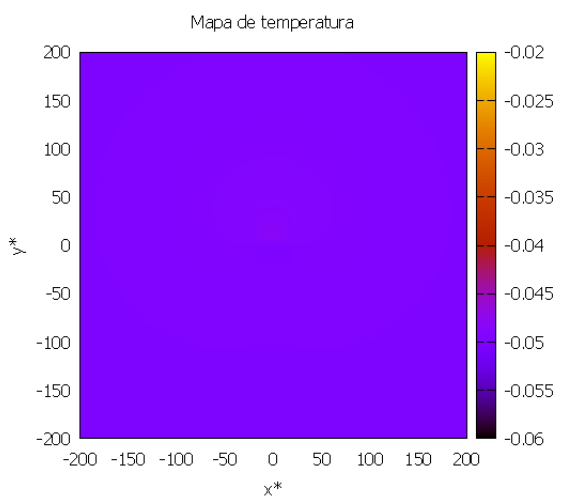
(c) Campo de fases em $t^* = 2500$



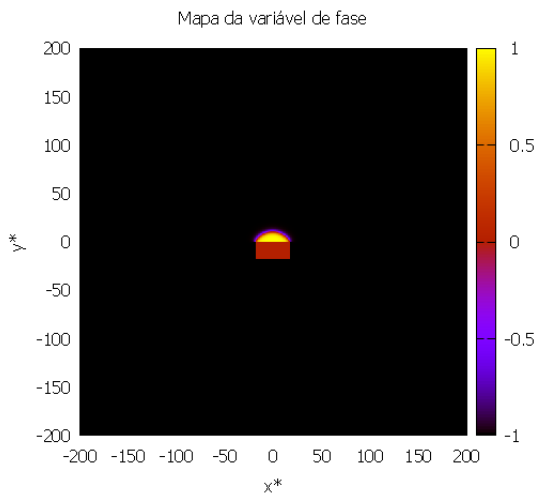
(d) Campo de temperaturas em $t^* = 2500$



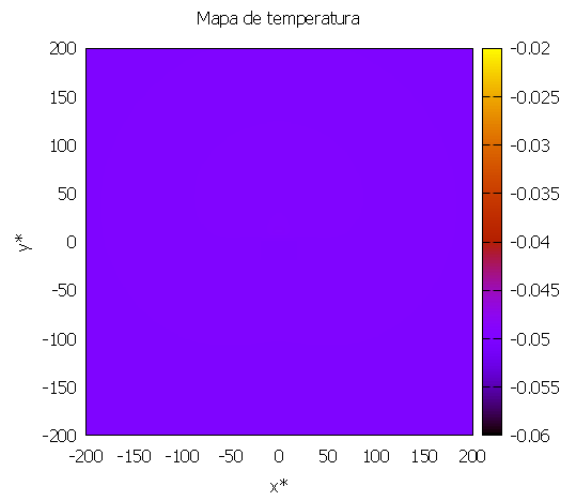
(e) Campo de fases em $t^* = 5000$



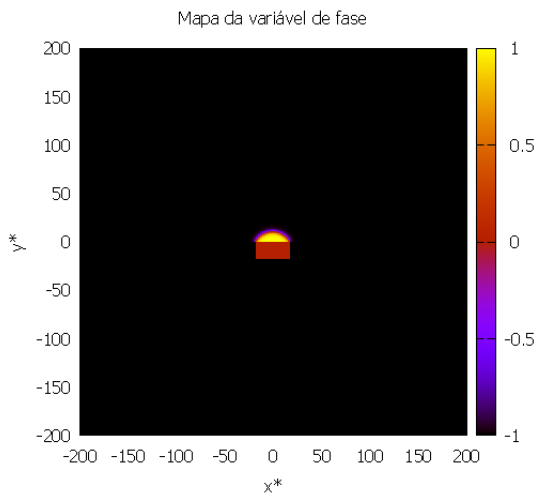
(f) Campo de temperaturas em $t^* = 5000$



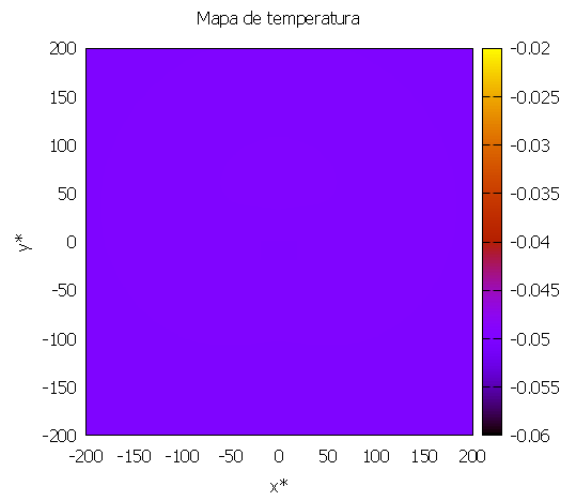
(g) Campo de fases em $t^* = 10000$



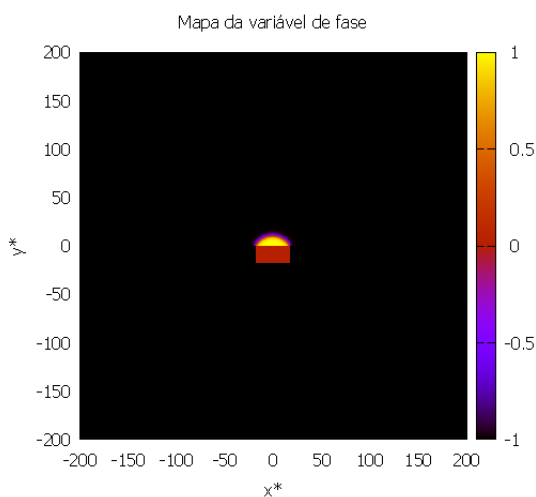
(h) Campo de temperaturas em $t^* = 10000$



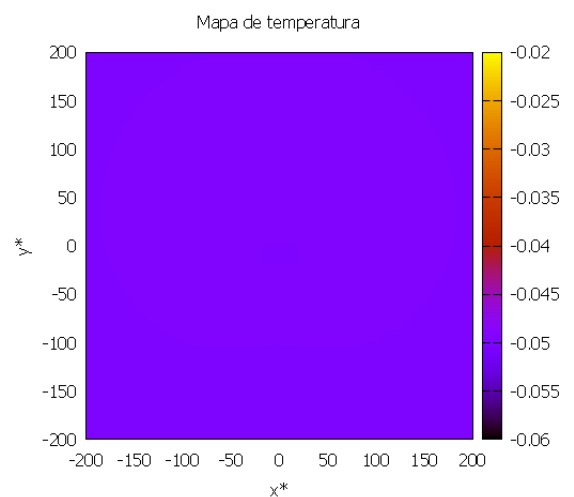
(i) Campo de fases em $t^* = 15000$



(j) Campo de temperaturas em $t^* = 15000$



(k) Campo de fases em $t^* = 20000$



(l) Campo de temperaturas em $t^* = 20000$

Figura 55 – Mapa da variável de fase e de temperaturas em diferentes instantes com ângulos de contato entre sólido e partícula de 40° em suas faces horizontais, 160° em suas faces verticais e bloqueio do crescimento.

Neste caso, nota-se também que em um tempo relativamente curto a calota esférica atinge os vértices superiores da partícula e seu crescimento é detido, comportamento idêntico ao mostrado na seção 5.3.1.2 e representado na figura 49. Sob esta condição, não se esperava uma alteração no comportamento da calota sólida pelo fato de haver um potencial de nucleação menor nas faces laterais. A redução no potencial de nucleação dificulta ainda mais o avanço da calota sólida sobre as faces laterais. Logo, se o bloqueio ocorreu quando o potencial de solidificação nas faces laterais era igual ao potencial das faces superiores, dificultar o avanço da fase sólida sobre elas age de maneira favorável ao bloqueio.

O perfil de variável de fase dado na figura 56 confirma o comportamento idêntico ao que foi visto na seção 5.3.1.2. Não houve crescimento da calota sólida além da distância pouco além de $x^* = 10$.

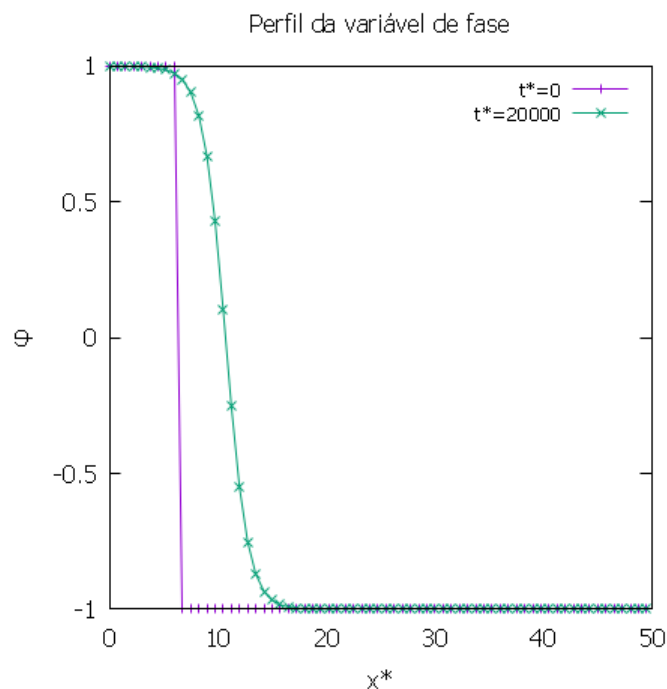


Figura 56 – Perfil da variável de fase nos instantes $t^* = 0$ e $t^* = 20000$ quando o ângulo de contato entre sólido e a lateral da partícula de 160° .

Observa-se, ainda, no perfil de temperaturas, presente na figura 57, o mesmo efeito discutido na seção 5.3.1.2. Quando o crescimento é bloqueado, não há mais liberação de calor latente e, dada a condição de temperatura constante da partícula, o meio volta à temperatura inicial $T^* = -0,05$. Os mapas de temperatura presentes na figura 55 mostram este efeito. Porém, na figura 55a a temperatura em todo o domínio é igual à temperatura inicial.

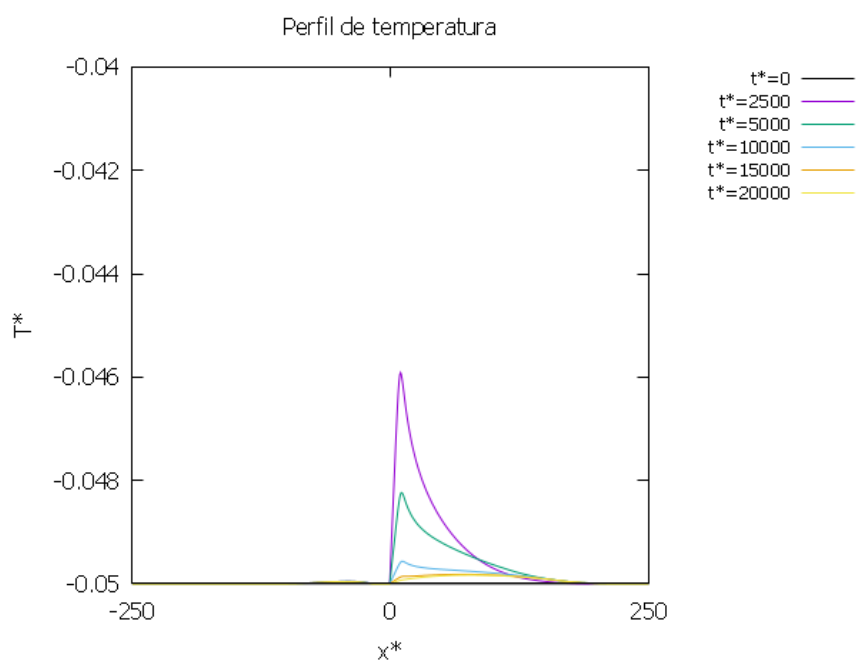


Figura 57 – Perfis de temperatura em diferentes instantes quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.

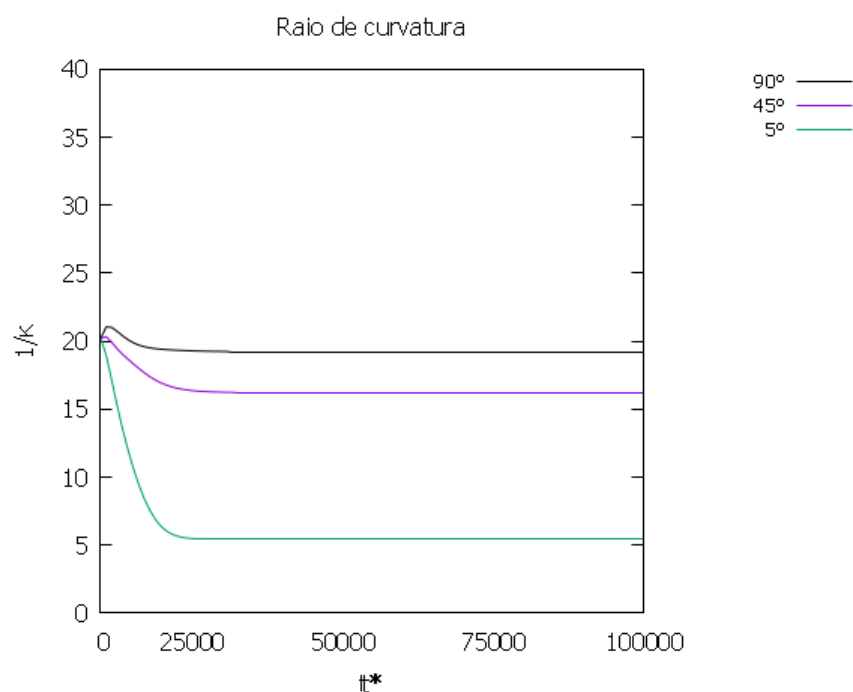


Figura 58 – Perfis de raio de curvatura ao longo do tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.

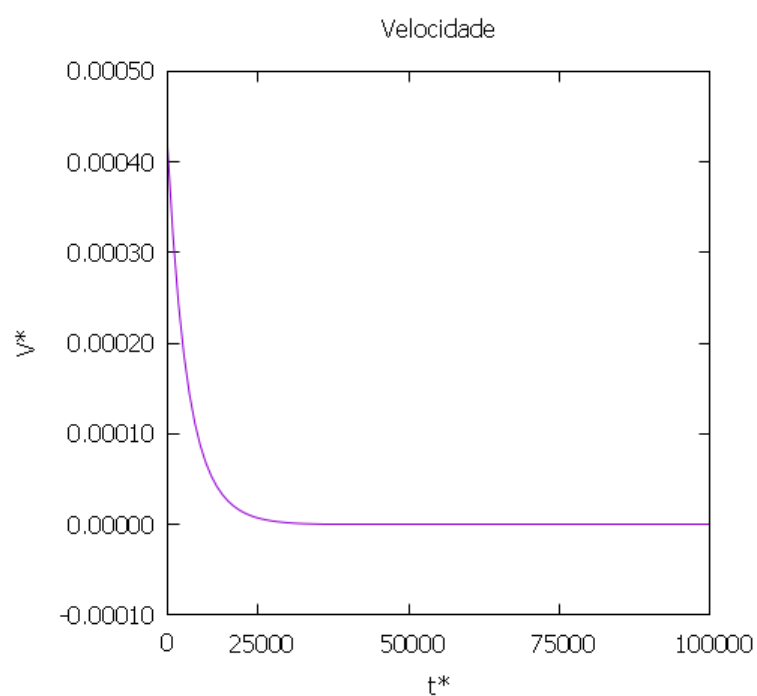


Figura 59 – Perfil de velocidade ao longo tempo quando os ângulos de contato entre sólido e partícula são de 40° em suas faces horizontais e 160° em suas faces verticais.

Na figura [58](#) é mostrado um perfil linear de curvatura após determinado instante, indicando sua estabilidade e, na figura [59](#), pode-se ver a velocidade de crescimento igual a zero assim que a junção tripla atinge os vértices superiores. Esses dois perfis demonstram o bloqueio do crescimento livre.

6 Conclusões

Os resultados apresentados permitem concluir que:

1- Afirma-se que o presente código reproduz o fenômeno da solidificação tendo em vista as validações quantitativas feitas com os resultados referentes à velocidade de crescimento da ponta da dendrita e dimensões do braço da dendrita presentes no trabalho de Karma et. al [11].

2- É possível verificar, pelo método do campo de fases, a hipótese do crescimento livre apresentada por Greer et. al [2] sobre partículas que mantêm temperatura constante na situação em que todas as faces têm elevado potencial nucleante e naquela em que as faces laterais tem menor potencial nucleante.

3- O presente trabalho simulou pelo método do campo de fases o que se observa experimentalmente em relação à nucleação heterogênea do alumínio sólido sobre partículas de TiB_2 no interior do banho líquido e foi capaz de reproduz substancialmente o que é observado, em particular, o envelopamento das partículas que faz com que elas sejam vistas no interior dos grãos, conforme mostrado no trabalho de Furuta et. al [22].

4- O bloqueio do crescimento livre pode ser verificado, pelo método do campo de fases, quando a largura da partícula é menor que duas vezes o raio crítico de nucleação, mesmo que suas faces laterais tenham um elevado potencial nucleante.

Bibliografia

1. McCartney, D. G. Grain refining of aluminum and its alloys using inoculants. *International Materials Reviews* **34**, 247–160 (1989).
2. Greer, A. L., Bunn, A. M., Tronche, A., Evans, P. V. & Bristow, D. J. Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminum by Al-Ti-B. *Acta Materialia* **48**, 2823–2835 (2000).
3. Maxwell, I. & Hellawell, A. A simple model for grain refinement during solidification. *Acta Metallurgica* **23**, 229–237 (1975).
4. Echebarria, B., Folch, R., Karma, A. & Plapp, M. Quantitative phase-field for alloy solidification. *Physical Review E* **70**, 061604.1–061604.22 (2004).
5. Singer, H., Singer-Loginova, I., Bilgram, J. H. & Amberg, G. Morphology diagram of thermal dendritic solidification by means of phase-field models in two and three dimensions. *Journal of Crystal Growth* **296**, 58–68 (2006).
6. Boettinger, W. J. & Warren, J. A. The Phase-Field Method: Simulation of Alloy Dendritic Solidification during Recalescence. *Metallurgical and Materials Transactions A* **27A**, 657–669 (1996).
7. Boettinger, W. J., Warren, J. A., Beckermann, C. & Karma, A. Phase-Field Simulation of Solidification. *Annual Review of Materials Research* **32**, 163–194 (2002).
8. Nestler, B., Selzer, M. & Danilov, D. Phase-field simulations of nuclei and early stage solidification microstructures. *Journal of Physics of Condensed Matter* **21** (2009).
9. Nestler, B., Garcke, H. & Stinner, B. Multicomponent alloy solidification: Phase-field modeling and simulations. *Physical Review E* **71** (2005).
10. Nestler, B., Selzer, M. & Danilov, D. Phase-field simulations of nuclei and early stage solidification microstructures. *Journal of Physics Condensed Matter* **21** (2009).
11. Karma, A. & Rappel, W. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. *Physical Review E* **57**, 4323–4349 (1998).
12. Karma, A. & Rappel, W. Phase-field method for computationally efficient modeling of solidification with arbitrary interface kinetics. *Physical Review E* **53** (1996).
13. Karma, A. Phase-field formulation for quantitative modeling of alloy solidification. *Physical Review Letters* **87** (2001).
14. Ohno, M. & Matsuura, K. Quantitative phase-field modeling for two-phase solidification process involving diffusion in the solid. *Acta Materialia* **58**, 5749–5758 (2010).

15. Flemings, M. C. *Solidification Processing* (McGraw-Hill College, 1974).
16. Kurz, W. & Fisher, D. *Fundamentals of Solidification* 1^a (CRC Press, 1998).
17. Glicksman, M. E. *Principles of Solidification. An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts* (Springer, 2011).
18. Czubayko, U., Sursaeva, V. G., Gottstein, G. & Shvindlerman, L. S. Influence of triple junctions on grain boundary motion. *Acta Materialia* **46**, 5863–5871 (1998).
19. Gottstein, G. & Shvindlerman, L. S. *Grain Boundary Migration in Metals* Thermodynamics, Kinetics, Applications 2nd edition (CRC Press, 2010).
20. Schumacher, P. *et al.* New Studies of nucleation mechanisms in aluminium alloys: implications for grain refinement practice. *Materials Science and Technology* **14**, 394–404 (1998).
21. Fujinaga, T. & Shibuta, Y. Molecular dynamics simulation of athermal heterogeneous nucleation of solidification. *Computational Materials Science* **164**, 74–81 (2019).
22. Furuta, S. *et al.* Direct observations of nucleant TiB_2 particles in cast aluminum by synchrotron radiation multiscale tomography. *Materialia* **10** (2020).
23. Wang, X., Song, J., Vian, W., Ma, H. & Han, Q. The interface of TiB_2 and Al_3Ti in Molten Aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions B* **47** (2015).
24. Zhang, L., Zheng, Q., Jiang, H. & Zhao, J. Interfacial energy between Al melt and TiB_2 particles and efficiency of TiB_2 particles to nucleate $\alpha - Al$. *Scripta Materialia* **160**, 25–28 (2019).
25. Fan, Z. & Men, H. Heterogeneous Nucleation and Grain Initiation on a Single Substrate. *Metals* **12**, 2823–2835 (2022).
26. Furrer, D. U. Application of phase-field modeling to industrial materials and manufacturing processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **15**, 134–140 (2011).
27. I. Steinbach. Phase-field models in materials science. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **17** (2009).
28. Kobayashi, R. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. *Physica D* **63**, 410–423 (1993).
29. Kobayashi, R. A Numerical Approach to Three-Dimensional Dendritic Solidification. *Experimental Mathematics* **3**, 59–81 (1994).
30. Gránásy, L., Pusztai, T., Saylor, D. & Warren, J. A. Phase field theory of heterogeneous crystal nucleation. *Physical Review Letters* **98**, 035703 (2007).
31. Warren, J. A., Pusztai, T., Környei, L. & Gránásy, L. Phase field approach to heterogeneous crystal nucleation in alloys. *Physical Review B* **79**, 014204 (2009).

32. Castro, M. Phase field approach to heterogeneous nucleation. *Physical Review B* **67** (2003).
33. Fan, D. & Chen, L. Computer simulation of grain growth using a continuum field model. *Acta Materialia* **45**, 611–622 (1997).
34. Johnson, A. E. & Voorhees, P. W. A phase-field model for grain growth with trijunction drag. *Acta Materialia* **67**, 134–144 (2014).
35. Folch, R. & Plapp, M. Quantitative phase-field modeling of two-phase growth. *Physical Review E* **72** (2005).
36. Emmerich, H. & Siquieri, R. Investigating heterogeneous nucleation in peritectic materials via the phase-field method. *Journal of Physics of Condensed Matter* **18** (2006).
37. Ohno, M. & Matsuura, K. Motion and Morphology of triple junction in Peritectic Reaction Analyzed by Quantitative Phase-field Model. *ISIJ International* **50**, 1879–1885 (2010).
38. Nestler, B. & Wheeler, A. A multi-phase field model of eutectic and peritectic alloys: numerical simulation of growth structures. *Physica D* **138**, 114–133 (2000).
39. Granasy, L. *et al.* Phase field modeling of crystal nucleation in undercooled liquids - A review. *Progress in Materials Science* **106** (2019).
40. Moelans, N., Wndler, F. & Nestler, B. Comparative study of two phase-field models for grain growth. *Computational Materials Science* **46**, 479–490 (2009).
41. Poirier, D. R. & Geiger, G. H. *Transport Phenomena in Materials Processing* (TMS, 1994).

Apêndice

Serão apresentadas as discretizações da equação de transporte de energia [4.14](#), da equação de campo de fases do modelo qualitativo [4.9](#), a equação do modelo de campo de fases quantitativo [4.20](#) e a expansão do termo ∇_a^{*2} do modelo anisotrópico.

Para a discretização são usados os sobrescritos t e Δt que se referem, respectivamente ao instante de tempo em que o cálculo está sendo realizado e ao passo de tempo. Os subscritos i e j são as posições x e y com Δi e Δj as respectivas distâncias entre cada ponto da malha, como pode ser visualizado na figura [60](#).

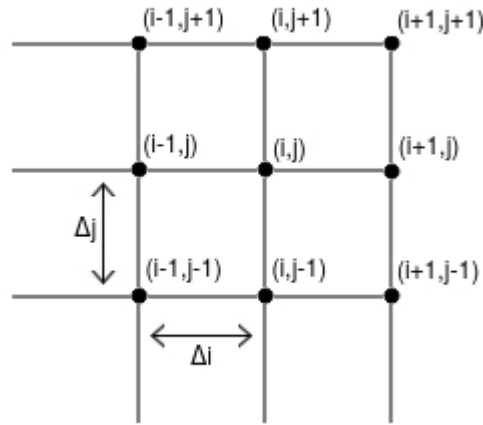


Figura 60 – Esquema de malha usada.

A solução da equação da energia é feita de modo implícito pelo método das diferenças finitas. A discretização da equação é dada por

$$\frac{T_{i,j}^{*t+\Delta t} - T_{i,j}^{*t}}{\Delta t} = D \left(\frac{T_{i+\Delta x,j}^{*t+\Delta t} - 2T_{i,j}^{*t+\Delta t} + T_{i-\Delta x,j}^{*t+\Delta t}}{\Delta x^2} + \frac{T_{i,j+\Delta y}^{*t+\Delta t} - 2T_{i,j}^{*t+\Delta t} + T_{i,j-\Delta y}^{*t+\Delta t}}{\Delta y^2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t}{\Delta t} \right) \quad (\text{A.1})$$

A solução das equações de campo de fases é feita de modo explícito pelo método das diferenças finitas. A discretização que permite tal solução é, para o modelo qualitativo [4.9](#),

$$\frac{\phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t}{\Delta t} = -m \left[\frac{1}{2} \phi_{i,j}^t - \frac{3}{2} \phi_{i,j}^t{}^2 + \phi_{i,j}^t{}^3 + m(-\phi_{i,j}^t{}^2 + \phi_{i,j}^t) - \varepsilon_0 \nabla_a^2 \phi_{i,j}^t \right] \quad (\text{A.2})$$

e, para o modelo quantitativo [4.12](#),

$$\frac{1}{m^*(\theta)} \frac{\phi_{i,j}^{t+\Delta t} - \phi_{i,j}^t}{\Delta t} = \varepsilon_0^{*2} \nabla_a^{*2} \phi_{i,j}^t + a_1 \varepsilon_0^* T_{i,j}^{*t} (1 - \phi_{i,j}^t{}^2)^2 - \phi_{i,j}^t (1 - \phi_{i,j}^t{}^2) \quad (\text{A.3})$$

A discretização gera um sistema de equações algébricas onde as equações do campo de fases e a equação da condução de calor estão acoplados. A equação do campo de fases [6](#) foi solucionada de maneira explícita enquanto a equação da condução de calor [6](#) foi solucionada de maneira implícita. Uma solução implícita exige que os cálculos sejam feitos de maneira iterativa, sendo comparada a diferença de dois resultados subsequentes com um critério de parada, denominado erro, que é o erro de aproximação máximo admitido.

A expansão do termo ∇_a^{*2} é apresentada a seguir. Inicialmente, as expressões serão somente expandidas em coordenadas retangulares de um domínio bidimensional:

$$\begin{aligned}\nabla_a^2\phi &= \nabla \cdot (\eta^2\nabla\phi) = \eta^2 \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} \right) + 2\eta \left(\phi_x \frac{\partial\eta}{\partial x} + \phi_y \frac{\partial\eta}{\partial y} \right) + \\ &\frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla\phi|^2 \eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \right) = 2\eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \left(\phi_x \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \phi_y \frac{\partial^2\phi}{\partial x\partial y} \right) + (\phi_x^2 + \phi_y^2) + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \frac{\partial\eta}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2\eta}{\partial\phi_x\partial x} \right) + \\ &\frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla\phi|^2 \eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \right) = 2\eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \left(\phi_y \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} \phi_x \frac{\partial^2\phi}{\partial y\partial x} \right) + (\phi_x^2 + \phi_y^2) + \left(\frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \frac{\partial\eta}{\partial y} + \eta \frac{\partial^2\eta}{\partial\phi_y\partial y} \right).\end{aligned}\tag{A.4}$$

Como $\eta(\phi)$ é função das derivadas de ϕ , é conveniente colocar [4.28](#) em função das derivadas ϕ_x e ϕ_y .

$$\begin{aligned}\nabla_a^2\phi &= \eta^2 \left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} \right) + 2\eta \left[\phi_x \left(\frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \frac{\partial\phi_x}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \frac{\partial\phi_y}{\partial x} \right) + \phi_y \left(\frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \frac{\partial\phi_y}{\partial y} + \frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \frac{\partial\phi_x}{\partial y} \right) \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \left(|\nabla\phi|^2 \eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \right) = 2\eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \left(\phi_x \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \phi_y \frac{\partial^2\phi}{\partial x\partial y} \right) + (\phi_x^2 + \phi_y^2) \\ &+ \left[\frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \left(\frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \frac{\partial\phi_x}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \frac{\partial\phi_y}{\partial x} \right) + \eta \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial\phi_x^2} \frac{\partial\phi_x}{\partial x} + \frac{\partial^2\eta}{\partial\phi_x\partial\phi_y} \frac{\partial\phi_y}{\partial x} \right) \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(|\nabla\phi|^2 \eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \right) = 2\eta \frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \left(\phi_y \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} \phi_x \frac{\partial^2\phi}{\partial y\partial x} \right) + (\phi_x^2 + \phi_y^2) \\ &+ \left[\frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \left(\frac{\partial\eta}{\partial\phi_y} \frac{\partial\phi_y}{\partial y} + \frac{\partial\eta}{\partial\phi_x} \frac{\partial\phi_x}{\partial y} \right) + \eta \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial\phi_y^2} \frac{\partial\phi_y}{\partial y} + \frac{\partial^2\eta}{\partial\phi_y\partial\phi_x} \frac{\partial\phi_x}{\partial y} \right) \right].\end{aligned}\tag{A.5}$$

Tomando as derivadas primeiras e as derivadas segundas de η em relação a ϕ_x e ϕ_y :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \eta}{\partial \phi_x} &= \frac{16s}{(\phi_x^2 + \phi_y^2)^3} (\phi_x^3 \phi_y^2 - \phi_x \phi_y^4) \\
\frac{\partial \eta}{\partial \phi_y} &= \frac{16s}{(\phi_x^2 + \phi_y^2)^3} (\phi_y^3 \phi_x^2 - \phi_y \phi_x^4) \\
\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_x^2} &= \frac{16s}{(\phi_x^2 + \phi_y^2)^3} (3\phi_x^2 \phi_y^2 - \phi_y^4) - \frac{6\phi_x}{\phi_x^2 + \phi_y^2} \frac{\partial \eta}{\partial \phi_x} \\
\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_y^2} &= \frac{16s}{(\phi_x^2 + \phi_y^2)^3} (3\phi_y^2 \phi_x^2 - \phi_x^4) - \frac{6\phi_y}{\phi_x^2 + \phi_y^2} \frac{\partial \eta}{\partial \phi_y} \\
\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_x \partial \phi_y} &= \frac{16s}{(\phi_x^2 + \phi_y^2)^3} (2\phi_y^3 \phi_x - 4\phi_y \phi_x^3) - \frac{6\phi_x}{\phi_x^2 + \phi_y^2} \frac{\partial \eta}{\partial \phi_y} \\
\frac{\partial^2 \eta}{\partial \phi_y \partial \phi_x} &= \frac{16s}{(\phi_y^2 + \phi_x^2)^3} (2\phi_x^3 \phi_y - 4\phi_x \phi_y^3) - \frac{6\phi_y}{\phi_x^2 + \phi_y^2} \frac{\partial \eta}{\partial \phi_x}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Cada termo diferencial de ϕ é discretizado por meio de diferenças finitas e é, então, substituído em [A.5](#).