

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO PERFIL DE
MICROSSEGREGAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO
RÁPIDA DE UM SISTEMA Ag-Cu**

POLLYANA DE ARAGÃO TRIGUEIRO

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da
Paraíba para obtenção do título de Mestre.*

João Pessoa – Paraíba
setembro, 2013

POLLYANA DE ARAGÃO TRIGUEIRO

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO
PERFIL DE MICROSSEGREGAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO
RÁPIDA DE UM SISTEMA Ag-Cu**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade Federal da
Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do título
de Mestre.

Orientador: Professor Romulo Heringer

**João Pessoa – Paraíba
setembro, 2013**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO
PERFIL DE MICROSSEGREGAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO
RÁPIDA DE UM SISTEMA Ag-Cu**

de autoria de

POLLYANA DE ARAGÃO TRIGUEIRO

submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba, como
requisito parcial para a obtenção do título de

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Avaliada e aprovada em 30 de setembro de 2013 pela banca examinadora composta
por:

PROF ROMULO ADOLFO HERINGER FERREIRA

UFPB/PPCEM, Presidente, Orientador

PROF TIBÉRIO ANDRADE DOS PASSOS

UFPB/PPCEM, Examinador Interno

PROF CLÁUDIO ALVES SIQUEIRA FILHO

UFPB, Examinador Externo

Ao meu esposo, Hyano Trigueiro.

Aos meus filhos, Hyllana e Hyano.

Aos meus pais, Romero e Ana.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. Romulo Adolfo Heringer Ferreira pela oportunidade, por todo conhecimento transmitido, pelo incentivo e dedicação para que este trabalho fosse concluído.

Aos professores da Pós-Graduação de Materiais, que participaram direta ou indiretamente da minha formação acadêmica.

Aos funcionários e técnicos do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais.

A todos os meus colegas da Pós-Graduação de Materiais.

À Universidade Federal da Paraíba pelo curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e pela oportunidade.

À CAPES pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos, por todo amor, carinho, incentivo e apoio.

Ao meu esposo pelo amor, pelo companheirismo e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus filhos, razão de tudo que faço na minha vida.

Enfim, agradeço a todos que fazem parte da minha vida e sempre torceram por mim.

RESUMO

Foi utilizado um modelo para simular a distribuição de soluto durante a solidificação rápida de um sistema Ag-15%Cu com superresfriamentos iniciais de 5 K, 10 K e 30 K. Boettinger et al (1987) mediram o perfil de microsegregação em ligas Ag-Cu tratadas superficialmente com um feixe de laser (resolidificação). Nesse trabalho, os autores constataram uma variação irregular para a concentração de cobre em seções transversais de células nas microestruturas resolidificadas. Em alguns casos um perfil de concentração ao longo do raio em forma de “W” foi medido. Os modelos de microsegregação atuais, em geral, preveem uma variação monotônica da concentração em função do raio da célula, o que aparentemente não está de acordo com as medições obtidas. No presente trabalho, foi usado um modelo numérico para avaliar a solidificação de uma liga Ag-Cu em condições análogas às do experimento de Boettinger. Os resultados numéricos são para uma gota metálica esférica, inicialmente líquida, resfriada por convecção. A solidificação tem início no centro da gota em um superresfriamento dado. O algoritmo usado foi desenvolvido previamente para um modelo baseado na tomada de médias volumétricas das grandezas e das equações de balanço descritivas em um volume elementar representativo para tratar com uma mistura sólido/líquido. No interior da gota, os transportes de energia e massa são processos puramente difusivos de grandezas médias. O algoritmo usado permite não apenas uma análise global dos fenômenos que ocorrem durante o processo de solidificação, mas também uma análise local das grandezas envolvidas, o que demonstrou ser condição necessária para a previsão dos perfis não monotônicos de microsegregação, tais como os medidos no experimento mencionado acima.

Palavras-chaves: Solidificação, microsegregação, Ag-Cu, simulação numérica.

ABSTRACT

A model was used to simulate solute distribution during rapid solidification of a system Ag-15%massCu with initial undercooling of 5 K, 10 K and 30 K. Boettinger et al (1987) measured the microsegregation profile in Ag-Cu alloys superficially treated with a focused electron beam (resolidification). In that work, they found an irregular variation for Cu concentration in cross sections of the resolidified microstructures. In some cases, the profile of concentration versus radius presented a “W” shape. Current models of microsegregation predict a monotonic variation the concentration depending on the cell radius, which are apparently not in accordance with the acquired measurements. The present study used a numeric model to evaluate the solidification of Ag-Cu alloy under same conditions to the Boettinger’s experiment. Numerical results are for a metallic spherical drop, initially liquid, cooled by convection. Solidification starts in the center of the droplet in a given undercooling. The algorithm used here is based on a model in volumetric average of the quantities and the balance equations in a representative elementary volume for treating a solid/liquid mixture. Inside the droplet transport of energy and mass are repurely diffusive processes of average quantities. The algorithm used permitted a global analysis of the phenomena occurring during the solidification process, as well as a local analysis of the quantities involved, which has been shown to be a prerequisite for the prediction of non-monotonic profiles of microsegregation, such as those measured in the experiment mentioned above.

Keywords: Solidification, microsegregation, Ag-Cu, numerical modeling.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	10
1.1. Contexto	11
1.2. Organização do texto	12
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	13
2.1. Solidificação de ligas binárias	14
2.1.1. Processos de solidificação	14
2.1.2. Transferência de calor e massa	15
2.1.3. Descrição do modelo	17
2.1.4. Diagrama de fases	21
2.2. Estruturas de solidificação	24
2.2.1. Estrutura colunar e equiaxial	25
2.2.2. Estrutura celular e dendrítica	27
2.2.3. Crescimento dendrítico	29
2.2.4. Espaçamentos dendríticos primários e secundários	34
2.3. Segregação de soluto	38
2.3.1. Macrossegregação	38
2.3.2. Microssegregação	39
2.4. Solidificação fora do equilíbrio	40
2.5. Caminhos termodinâmicos de solidificação	42
2.5.1. Recalescência, refusão, fragmentação e refinamento de grãos	46
2.6. Modelos de solidificação de ligas binárias	49
2.6.1. Escalas de análise	49
2.6.2. Modelos multiescala	50
2.6.3. Modelos difusivos	51
Capítulo 3 – O presente trabalho	53
3.1. Motivação - Perfil de Microssegregação	54
3.2. Modelo numérico	60
3.2.1. Considerações iniciais	60
3.2.2. Distribuição de soluto entre as fases	64
3.2.3. Frente de solidificação	66
3.2.4. Equilíbrio termodinâmico local	67
3.2.5. Reação eutética	67
3.3. Resultados e Discussões	68

3.3.1. Cálculos do modelo	68
3.3.2. Caminhos de solidificação	70
3.3.3. Uma análise local da recalescência e refusão	77
3.3.4. Perfil de microsegregação	79
Capítulo 4 - Conclusões e Perspectivas	87
4.1. Conclusões	88
4.2. Perspectivas	90
Referências Bibliográficas	91
Lista de Figuras	94
Lista de Símbolos	97

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Contexto

Processos de solidificação rápida levam ao afastamento das condições de equilíbrio durante a solidificação de ligas, o que pode conduzir à formação de fases metaestáveis, à formação de materiais amorfos, refinamento de grãos e à segregação de soluto na liga solidificada.

Modelos de microsegregação [1, 2] existentes na literatura preveem a distribuição de soluto no sólido formado, analisando os fenômenos que ocorrem durante a solidificação, que tem influência sobre o padrão de distribuição de soluto na liga. A necessidade de se estudar o padrão de microsegregação em ligas metálicas se dá pelo fato de que a heterogeneidade das espécies químicas no sólido formado influencia na formação das microestruturas, que por sua vez influenciam nas propriedades do produto final, o que é de grande interesse tanto nas indústrias, nas aplicações tecnológicas da ligas metálicas, quanto em nível acadêmico.

A modelagem numérica [3] é uma área em grande desenvolvimento em relação aos estudos sobre os fenômenos que ocorrem durante os processos de solidificação, pois permitem soluções para transferência de energia e de soluto, a partir de considerações para os problemas de contorno, em conjunto com modelos de nucleação e crescimento da interface.

O objetivo deste trabalho é analisar o perfil de microsegregação na solidificação rápida da liga Ag-15%Cu, num meio superresfriado, e fazer uma comparação com os resultados experimentais de Boettinger et al [4]. A partir do modelo físico, em que considera-se uma gota metálica esférica solidificada por atomização por impulsão [5, 6], foram definidas as simplificações e hipóteses para a resolução do modelo. No presente trabalho foi utilizado um algoritmo desenvolvido previamente para um método que faz as tomadas das médias das grandezas descritivas em um volume elementar representativo. O modelo permite não apenas uma análise global, mas também uma análise local das grandezas envolvidas durante o processo de solidificação. E os resultados numéricos obtidos permitem uma avaliação da fração sólida, da entalpia, temperatura e da fração mássica média de soluto nas fases presentes.

1.2. Organização do texto

No capítulo 2 é feita uma revisão da literatura abordando os estudos mais importantes para compreensão dos fenômenos envolvidos nos processos de solidificação tratados no presente trabalho. Foi apresentado o modelo físico na seção (2.1) para a solidificação rápida da liga binária Ag-Cu, mostrando as condições iniciais e de contorno e simplificações necessárias para resolução do modelo. Na seção (2.2) são apresentadas as estruturas resultantes dos processos de solidificação, na seção (2.3) são descritos modelos da literatura para macro e microsegregação de ligas binárias. Na seção (2.4) são abordadas as consequências dos processos de solidificação fora do equilíbrio. Na seção (2.5) foram descritos os caminhos de solidificação seguidos pelos fenômenos que ocorrem durante o processo de solidificação, que tem influência direta nas microestruturas formadas, já na seção (2.6) foram descritos modelos de solidificação em escala macro e microscópica e também modelos difusivos de solidificação.

No capítulo 3 são mostrados os trabalhos da literatura que serviram de motivação para elaboração do presente estudo e também é descrito o modelo numérico utilizado, a partir do modelo de Heringer [5, 6]. Também são apresentados os resultados do modelo, bem como o perfil de distribuição de soluto apresentado pelo presente trabalho em comparação com a literatura. No capítulo 4 são apresentadas as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solidificação de ligas binárias

2.1.1. Processos de solidificação

O fenômeno de solidificação é uma transformação de fases muito importante nos estudos dos materiais metálicos. A maioria das peças ou utensílios metálicos, durante seu processamento, passou por um algum processo de solidificação. Alguns processos de solidificação mais importantes para engenharia são: [7]

- Fundição: processos contínuos, lingotamento.
- Soldagem: arco, resistência, plasma, feixe de elétrons, laser.
- Solidificação direcional: Bridgman, metal líquido resfriado, Czochralski, refusão eletrostática.
- Processos de solidificação rápida: atomização, quantidade de superresfriamento, melt-spinning, refusão da superfície.

O efeito da solidificação é visto na qualidade do produto final. As estruturas de solidificação estão relacionadas com os processos de solidificação. Logo, um bom controle destes processos é importante para eliminação de defeitos e melhoramento das propriedades do produto acabado.

Para modelagem da solidificação da liga Ag-Cu, no presente trabalho, foi adotado, para descrever o modelo físico, o método de solidificação rápida baseado no modelo de atomização por impulsão de gotas metálicas do trabalho de Heringer [5]. A Figura 1 mostra a forma das gotas obtidas.



Figura 1. Gotas da liga binária Al-Cu obtidas por atomização por impulsão [5].

Os processos de solidificação são processos de transformação de fases que envolvem extração de calor durante o resfriamento de ligas. A transformação de fases é caracterizada por transferência de energia entre as fases.

2.1.2. Transferência de calor e massa

Transporte de calor e massa são fenômenos de transporte envolvidos nos processos de solidificação. O processo de transferência de calor durante a solidificação de ligas binárias pode ser estudado como um processo de transferência de energia térmica devido a um gradiente de temperatura, onde este gradiente de temperatura será a força motriz para a transferência de energia e o processo pode ocorrer de três maneiras:

Por condução;

Por radiação;

Por convecção.

Os processos de transferência por condução ocorrem no sentido das menores temperaturas, ou seja, as partículas mais energéticas perdem parte de sua energia para as partículas menos energéticas por transferência de calor sensível.

Nos processos por radiação a transferência de calor se dá entre sólidos, líquidos e gases submetidos a temperaturas acima de 0 K, pois qualquer corpo que esteja acima

destas temperaturas emite energia radiante. E a transferência de energia em forma de ondas eletromagnéticas se dá do corpo mais energético para o corpo menos energético, através do espaço, mesmo sem contato físico entre eles.

A transferência de calor por convecção envolve o movimento dos fluidos e pode ser de forma natural, onde a transferência de energia é causada pela diferença de densidade dentro do líquido que por sua vez é causada pelos gradientes de temperatura, chamada de convecção natural ou pode ser causada por indução de fatores externos, chamada de convecção forçada.

Como no nosso trabalho as partículas são consideradas gotas esféricas, a partir da forma das gotas obtidas por atomização por impulsão, segundo o modelo de Heringer [5], a interação entre as gotas pode ser negligenciada e os efeitos de convecção também, logo o transporte de energia e de espécies químicas no interior das gotas esféricas será considerado um evento puramente difusivo, com condução de calor e difusão de soluto.

Para os problemas de contorno trataremos da transferência de energia e massa na superfície da gota, de acordo com Heringer [5, 6]. O fluxo de calor na superfície da gota é a soma do fluxo de radiação e de convecção. Adotamos um coeficiente de transferência de calor por convecção na superfície da gota, h_c , de modo que o fluxo de calor total (radiação mais convecção), que passa através da superfície da gota, pode ser descrito como:

$$\int \mathbf{q}(\mathbf{r}_s, t) \cdot \mathbf{n} \, dS = q(A, t)A = h_c(t) A [T_R(t) - T_\infty] + \sigma_{SB} \varepsilon A \quad (1)$$

Onde $\mathbf{q}(\mathbf{r}_s, t)$ é a densidade do fluxo de calor a uma posição instantânea $\mathbf{r}_s$. Este último é uma dada posição na superfície da gota, o valor total é A ; $\mathbf{n}$ é um vetor unitário normal ao elemento de superfície dS ; T_R é a temperatura considerada uniforme na superfície da gota; T_∞ é a temperatura do fluido ao redor da gota; σ_{SB} é a constante de Stefan-Boltzman, $\sigma_{SB} = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$; ε é a emissividade total da superfície da gota.

O coeficiente de transmissão de calor devido à convecção, h_c , pode ser calculado com a correlação entre três parâmetros Nusselt, Nu , Reynolds, Re , e Prandtl, Pr , dados a seguir:

$$Nu = h_c D / k_f \quad (2)$$

$$Re = \rho_f v D / \mu_f \quad (3)$$

$$Pr = c_{p,f} \mu_f / k_f \quad (4)$$

O subscrito f indica que a condutividade, k , a massa específica, ρ , a viscosidade, μ , e o calor específico, c_p , a pressão constante, são do fluido em torno da esfera. A variável v é o valor da velocidade local do fluido em relação à da gota.

O fenômeno de transferência de massa, durante o processo de solidificação, ocorre pela diferença de concentração das espécies químicas presentes na liga solidificada. Essa transferência de massa pode ser por convecção, onde ocorre migração das espécies químicas devido ao movimento do fluido ou por difusão, onde ocorre movimento dos átomos devido ao gradiente de composição.

No presente trabalho, quanto à transferência de massa na superfície da gota, consideramos que a transferência de componentes de liga é considerada nula. Esta consideração impede a contração da solidificação ou outras reações químicas que podem ocorrer. E no interior da gota, como já foi mencionado, o processo de transferência de espécies química é por difusão. No modelo descritivo foi utilizado o método dos volumes finitos para calcular o balanço de energia e de soluto no nosso volume de controle.

2.1.3. Descrição do modelo

As características e considerações preliminares mais importantes que utilizaremos no modelo descritivo para solidificação das gotas metálicas são: [5]

Condições iniciais: temperatura e concentração conhecida e uniforme na gota líquida;

Geometria e simetria do campo da resolução: os campos de temperatura e concentração médios de soluto também são de simetria esférica;

Interação entre as gotas: não ocorre;

Transporte na gota: condução de calor e difusão de espécies químicas. As regiões formadas por sólido e líquido são consideradas uma mistura pastosa. As densidades do

sólido e do líquido são consideradas iguais, para evitar fenômenos como contração na solidificação;

Condições de contorno: na superfície da gota é aplicado um modelo de resfriamento de Newton com a definição de um coeficiente de transferência de calor por convecção, h_c . Para a transferência de massa, não consideramos que quaisquer espécies químicas passem através da superfície da gota;

Nucleação e crescimento: nucleação única no centro da gota com crescimento esférico na zona pastosa, com crescimento a partir deste ponto. A zona pastosa é a região que contém o ponto de nucleação e é delimitada por uma superfície imaginária que toca as pontas das dendritas; a superfície, às vezes, é chamada de frente de solidificação ou fronteira líquido-zona pastosa e se move com a velocidade das pontas das dendritas.

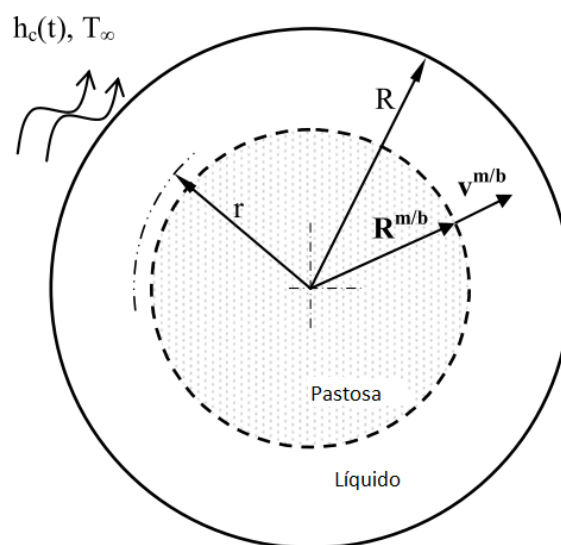


Figura 2. Representação esquemática da solidificação de uma gota metálica a partir de um modelo físico [5].

Inicialmente a gota metálica de raio R é uma gota constituída de uma liga binária totalmente líquida à temperatura $T(r, t = 0)$, superior à temperatura de nucleação. A gota é submetida a um superresfriamento a partir de um modelo convectivo, através de um coeficiente de transferência de calor por convecção, h_c , o sistema perde calor para o meio gasoso que tem temperatura constante, T_{∞} . Na Figura 2, a linha tracejada do círculo de raio $R^{m/b}$ delimita a zona pastosa que é constituída de uma mistura de sólido

mais líquido em crescimento. Esta fronteira cresce esfericamente a partir do centro com velocidade $V^{m/b}$.

A partir das considerações em que a temperatura e a condutividade térmica, k , são uniformes no volume de controle do modelo, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho h \rangle = \nabla \cdot (\langle k \rangle \nabla T) \quad (5)$$

Onde h é a entalpia mássica, $\langle k \rangle$ é a condutividade térmica da mistura sólido/líquido. Por simplificação o termo $\langle \rho h \rangle$ pode ser substituído pela entalpia do volume da mistura, $\langle H \rangle$. A simetria esférica do sistema permite um tratamento unidimensional em coordenadas esféricas. A equação 5 torna-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle H \rangle = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\langle k \rangle r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (6)$$

As capacidades térmicas das fases podem ser consideradas invariáveis com a temperatura, então $\langle H \rangle$ pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\langle H \rangle (= \langle \rho h \rangle) = \langle C \rangle T + (1 - g^s) L \quad (7)$$

Onde L é a entalpia de fusão. Se a capacidade térmica volumétrica do líquido, C^l , e a capacidade térmica volumétrica do sólido, C^s , são uniformes, então a capacidade volumétrica média, $\langle C \rangle$, pode ser descrita como:

$$\langle C \rangle = g^s C^s + (1 - g^s) C^l \quad (8)$$

As capacidades térmicas volumétricas do sólido e do líquido são próximas, então em nossos cálculos usaremos: $\langle C \rangle = C^s = C^l$.

As condições iniciais e de contorno para o problema térmico, após tomar valores médios, são:

$$T(r, t = 0) = T_i \quad (9)$$

$$-\langle k \rangle \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_c [T(r = R, t) - T_\infty] \quad (10)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (11)$$

O coeficiente h_c pode ser calculado pelas correlações empíricas dos parâmetros Nu, Re e Pr, a partir das equações 2, 3 e 4, respectivamente.

O balanço de massa para um componente i, calculado sobre as fases sólida e líquida, para o volume elementar representativo, é:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho w_i \rangle = \nabla \cdot (g^l \rho^l D_i^{*l} \nabla \langle w_i^l \rangle^l) + \nabla \cdot (g^s \rho^s D_i^{*s} \nabla \langle w_i^s \rangle^s) \quad (12)$$

Da equação 12, $\langle \rho w_i \rangle = g^l \langle \rho^l w_i^l \rangle^l + g^s \langle \rho^s w_i^s \rangle^s$. D_i^{*l} e D_i^{*s} são os coeficientes de transferência de massa da espécie i no líquido e no sólido.

Supomos que a difusividade no sólido é negligenciada. Adotando a simplificação proposta por Wang e Beckermann¹, citado por Heringer [5], onde $D_i^{*l} = D_i^l$.

A equação 12 é reduzida a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho w \rangle = \nabla \cdot (\rho^l g^l D^l \nabla \langle w^l \rangle^l) \quad (13)$$

O índice i foi omitido considerando-se que o termo w refere-se à fração mássica média de soluto em uma liga binária. Aplicando a simplificação $\rho^s = \rho^l = \rho$, a equação 13 pode ser escrita em função da fração mássica média, $\langle w \rangle$. Considerando estas simplificações a equação anterior pode ser escrita para um sistema de simetria esférica, a seguir:

$$\frac{\partial \langle w \rangle}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[(1 - g^s) D^l r^2 \frac{\partial \langle w^l \rangle^l}{\partial r} \right] \quad (14)$$

Onde D é o coeficiente de difusão, que pode ser determinado através de uma aproximação simples de sua variação com a temperatura, através da equação de Arrhenius:

¹ C. Y. Wang and C. Beckermann. Equiaxed dendritic solidification with convection. Part I. multiscale/multiphase modeling. Metallurgical and Materials Transactions A.27 (1996) 2754-2764.

$$D^l = D_0^l \exp\left(-\frac{Q^l}{RT}\right). \quad (15)$$

As condições iniciais e de contorno para o problema de transporte de soluto, após tomar valores médios, são:

$$\langle w \rangle(r, t = 0) = w_I \quad (16)$$

$$\left. \frac{\partial \langle w \rangle}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad (17)$$

$$\left. \frac{\partial \langle w \rangle}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (18)$$

Dadas as condições de transferência de energia térmica e de soluto a partir do modelo descritivo que utilizaremos no presente trabalho, detalharemos agora o sistema utilizado no processo de solidificação rápida e os parâmetros que são relevantes para o entendimento dos fenômenos que ocorrem durante a solidificação.

2.1.4. Diagrama de fases

A solidificação é um processo de transformação de fases, quando a fase líquida se transforma em fase sólida, com liberação de energia, dita entalpia de fusão, que ocorre nos metais quando são resfriados. A solidificação em ligas metálicas se divide em duas etapas: nucleação e crescimento. A nucleação pode ser homogênea, quando o surgimento dos primeiros núcleos sólidos dentro do líquido ocorre sem a interferência de fatores externos, e neste caso, cada átomo pode ser considerado como um núcleo em potencial. E pode ser nucleação heterogênea quando os núcleos se formam a partir de fatores pré-existent, como as paredes do molde, contornos de grão, discordâncias, inclusões ou partículas de impurezas, e neste caso, estes fatores podem ser considerados sítios energeticamente favoráveis. Como o processo busca sempre o estado de menor energia livre, a nucleação ocorre quando os núcleos sólidos se tornam estáveis (em um estado de menor energia livre) dentro do líquido, e à medida que a temperatura diminui os núcleos continuam a crescer.

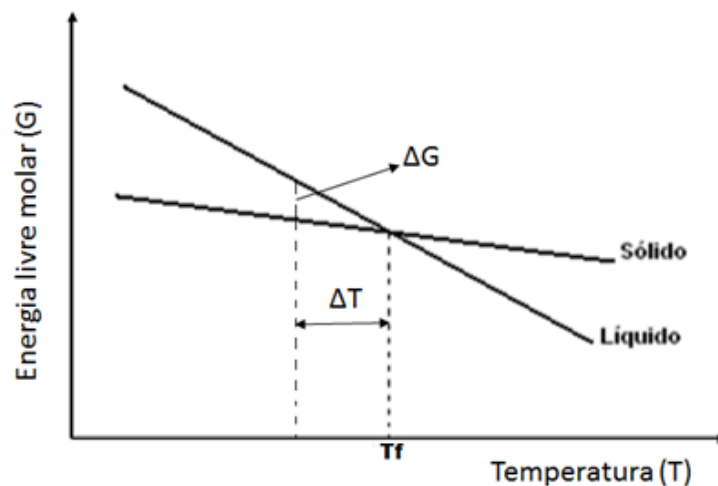


Figura 3. Representação esquemática das energias livres do sólido e do líquido puros em função da temperatura. Adaptado de J. A. Dantzig and M. Rappaz [8].

Abaixo da temperatura de fusão, T_f , o estado mais estável é a fase sólida, pois possui menor energia livre e acima da temperatura de fusão, a fase mais estável é a líquida. Mas para uma liga ser solidificada, tem que haver um superresfriamento, ΔT , para que apareçam os primeiros núcleos sólidos, a liga se encontra a uma temperatura, abaixo da temperatura de fusão e, quanto menor o superresfriamento mais favorável é o crescimento dos cristais da fase sólida. Com o aumento do superresfriamento ocorre o aumento da velocidade de crescimento, o que conduz à solidificação fora das condições de equilíbrio termodinâmico e este fenômeno, que ocorre durante a solidificação, tem influência direta nas microestruturas formadas. [9, 10] O que será tratado mais detalhadamente na seção (2.4).

No presente trabalho a liga utilizada é a liga binária hipoeutética Ag-15%Cu, a partir do diagrama de equilíbrio de fases apresentado na Figura 4 podemos observar que, a temperatura de fusão da Ag pura $T_f = 961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$, a temperatura eutética é $T_E = 779,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, a fração mássica correspondente ao limite de solubilidade da curva do sólido Ag é de 8,8 % em massa de Cu e do ponto eutético é de $w_E = 28,1\text{ %}$ em massa de Cu. Para a liga Ag-15%Cu a temperatura líquidus é de $T_L \approx 842^{\circ}\text{C}$.

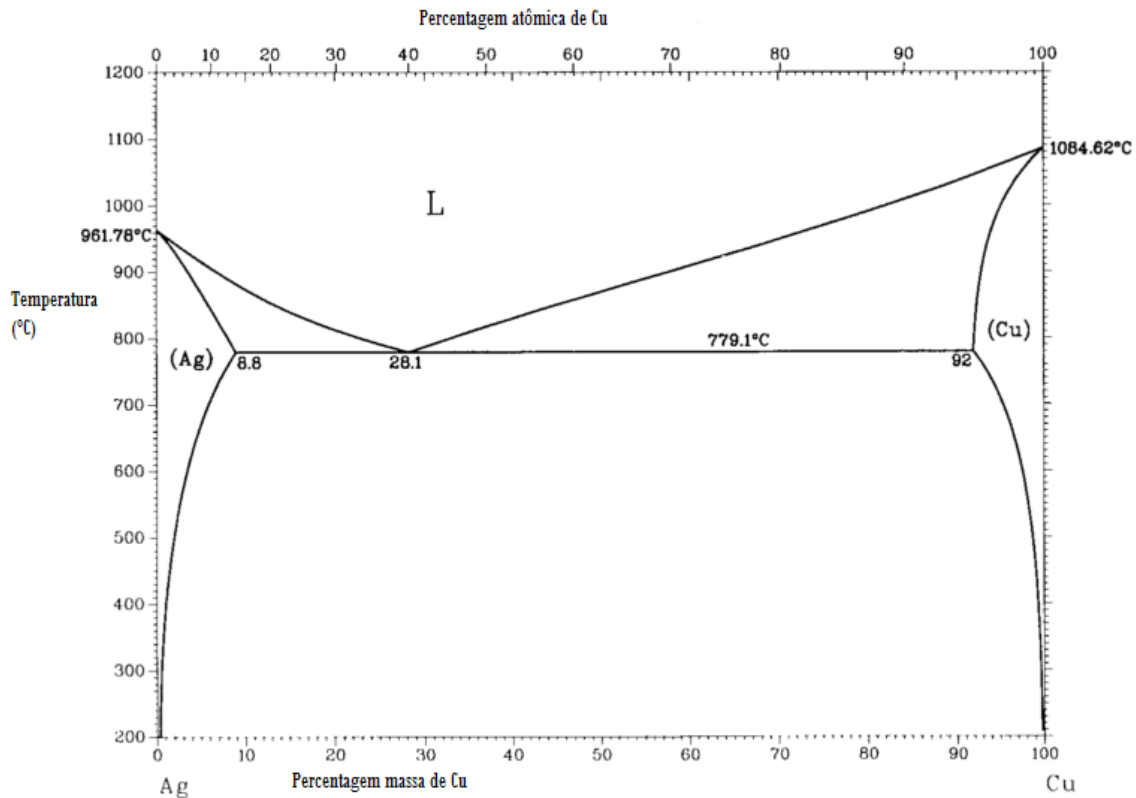


Figura 4. Diagrama de fases da liga Ag-Cu [11].

Quando uma liga binária é resfriada lentamente o processo de solidificação ocorre em condições próximas do equilíbrio termodinâmico, isto é, seguindo o diagrama de equilíbrio de fases à medida que a temperatura diminui o soluto tem tempo suficiente de se difundir, então as composições de soluto em ambas as fases se reajustam continuamente. Mesmo a baixas velocidades, na solidificação de ligas, o gradiente de temperatura das espécies químicas pode indicar uma condição fora do equilíbrio. Então, na realidade, nos processos de solidificação as condições de equilíbrio termodinâmico não existem ou são muito raras. Altas taxas de resfriamento conduzem a um aumento na região de superresfriamento, o soluto não terá tempo suficiente de se difundir, onde as velocidades de difusão no sólido são mais lentas do que no líquido, o que vai conduzir à formação de gradientes de soluto no sólido formado.

Um fenômeno que ocorre durante a solidificação de ligas é chamado de segregação de soluto. Sabemos que, em elevadas taxas de crescimento, na interface sólido/líquido, o soluto é rejeitado para dentro do líquido quando a solubilidade do soluto no sólido é menor do que a solubilidade do soluto no líquido, e neste caso, a inclinação *liquidus* é negativa e o coeficiente de partição de soluto, k , é menor que 1. [7]

$$C_S^* = k C_L^* \quad (19)$$

Sendo, C_S^* a concentração de soluto no sólido na interface, C_L^* a concentração de soluto no líquido na interface e k é o coeficiente de partição de soluto.

Então podemos calcular o gradiente de concentração de soluto ao longo da liga solidificada e essa variação de concentração é chamada de segregação, onde a distribuição de soluto pode conduzir a um transporte de massa sobre longas distancias, em escala macroscópica, dando origem a *macrosegregação* e a curto alcance, temos a *microsegregação*, que se dá entre células ou dendritas, em escala microscópica. O que será detalhado na seção (2.3) e apresentados modelos de microsegregação existentes na literatura.

2.2. Estruturas de solidificação

Dependendo da escala de investigação, temos a formação de dois tipos de estruturas de solidificação. Em escala macroscópica, temos as macroestruturas brutas de solidificação e em análise microscópica, temos as microestruturas, que são observadas no interior dos grãos cristalinos. Vimos que quando uma liga é solidificada, os núcleos sólidos que surgem no interior do líquido se tornam estáveis, o que conduz ao crescimento destes núcleos e formação dos grãos cristalinos, que são compostos por microestruturas com mesma orientação cristalográfica e diferente dos seus vizinhos, quando os grãos se encontram formam o contorno de grão, que por sua vez dão origem às estruturas de solidificação.

Nas macroestruturas de solidificação podemos observar três regiões distintas. A zona coquilhada, que é formada por grãos equiaxiais pequenos e com crescimento aleatório que surgem devido contato com as paredes frias do molde; a zona colunar, que

é composta por grãos alongados e que tem crescimento orientado na direção do fluxo de calor; e a zona equiaxial, que é formada por grãos equiaxiais maiores que os grãos da zona coquilhada e que também apresentam crescimento aleatório, como mostrado na Figura 5.

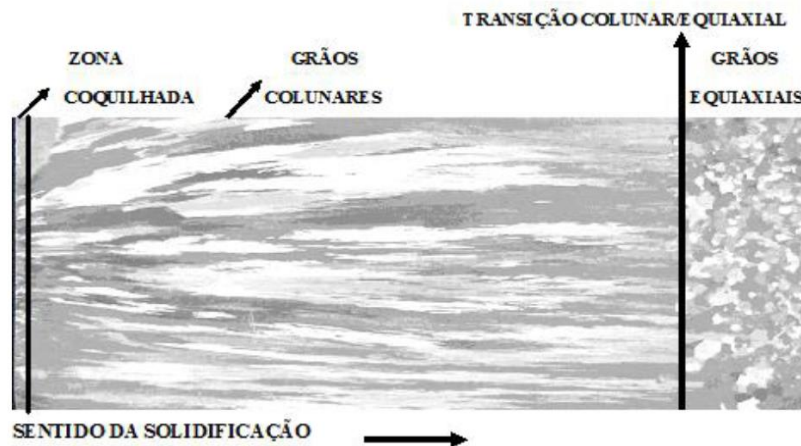


Figura 5. Macroestruturas de Solidificação [12].

As microestruturas de solidificação podem ser observadas no interior dos grãos cristalinos e são caracterizadas por diversas grandezas em diferentes escalas de comprimento, como por exemplo espaçamentos celulares, espaçamento eutético, espaçamentos dendríticos primários e secundários e o raio da ponta da dendrita. Na seção (2.2.3) serão apresentados modelos que caracterizam essas grandezas.

2.2.1. Estrutura colunar e equiaxial

Em metais puros, a morfologia e estabilidade da interface dependem do gradiente de temperatura, G . Se for um gradiente positivo, a interface será planar. Se for negativo, a interface terá um crescimento morfologicamente instável: [7]

$$G < 0$$

(20)

Sendo G o gradiente de temperatura na interface.

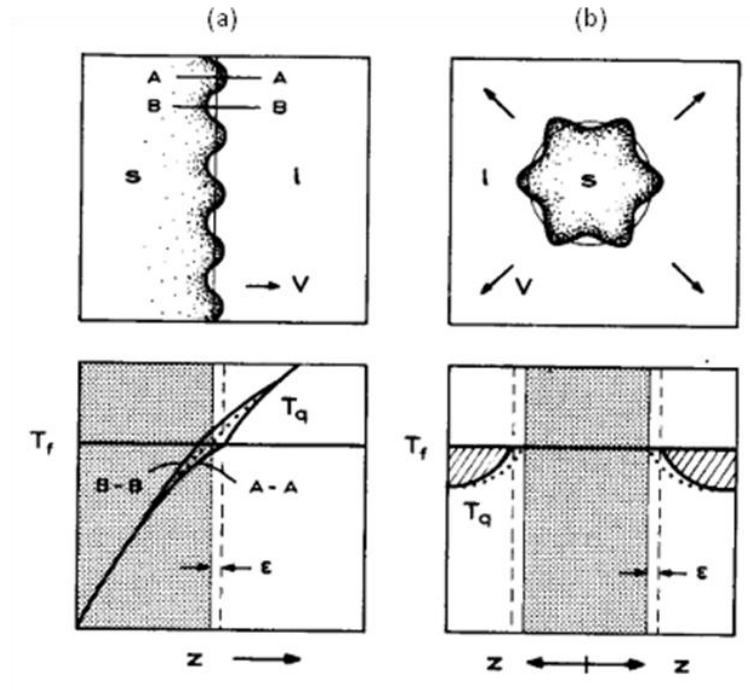


Figura 6. Solidificação colunar e equiaxial de uma substância pura [7].

No crescimento colunar, Figura 6(a), durante uma solidificação direcional, a direção de crescimento é oposta à direção de extração do fluxo de calor. A temperatura imposta pelo fluxo de calor, T_q , aumenta com a distância, z , e o gradiente de temperatura na interface é positivo, então a interface de crescimento segue uma isoterma de solidificação, onde a temperatura T_q é igual à temperatura de fusão, T_f , do metal, dando origem a uma interface planar. Durante o crescimento equiaxial, Figura 6(b), a direção de extração do fluxo de calor é igual à direção de crescimento da frente de solidificação, a temperatura da interface diminui com a distância, o gradiente de temperatura é negativo, favorecendo o crescimento da interface morfologicamente instável em um ambiente livre superresfriado. [7]

2.2.2. Estrutura celular e dendrítica

Quando uma liga binária é solidificada a baixas velocidades e com um pequeno grau de superresfriamento, temos a formação de pequenas protuberâncias que tem seu crescimento orientado pela extração do fluxo de calor, e o superresfriamento é apenas suficiente para o crescimento dessas protuberâncias dando origem à interface celular.

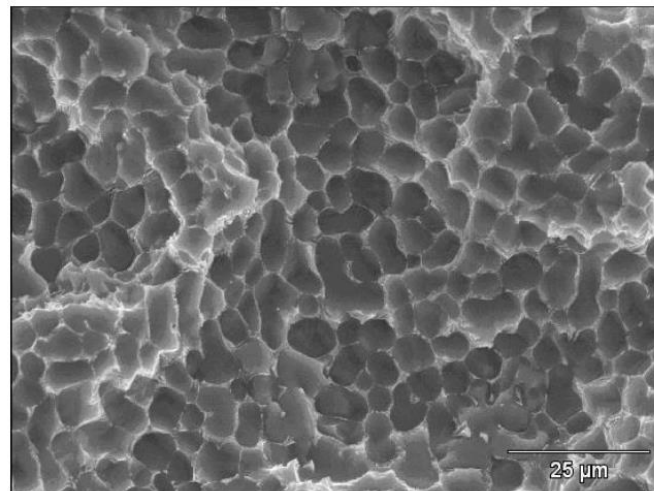


Figura 7. Corte Transversal de uma estrutura celular [12].

Quando há um aumento na taxa de solidificação e um aumento no superresfriamento, essas protuberâncias sofrem instabilidades maiores e dão origem às estruturas dendríticas, que começam a rejeitar soluto a partir do sólido dando origem a ramificações laterais. Logo as estruturas dendríticas tem o crescimento favorecido com o aumento da região de superresfriamento.

Para ligas metálicas, a interface é superresfriada quando: [7]

$$G < m_L G_C \quad (21)$$

Onde G é o gradiente de temperatura na interface, m_L é a inclinação da linha liquidus do diagrama de equilíbrio de fases e G_C é o gradiente de concentração na interface.

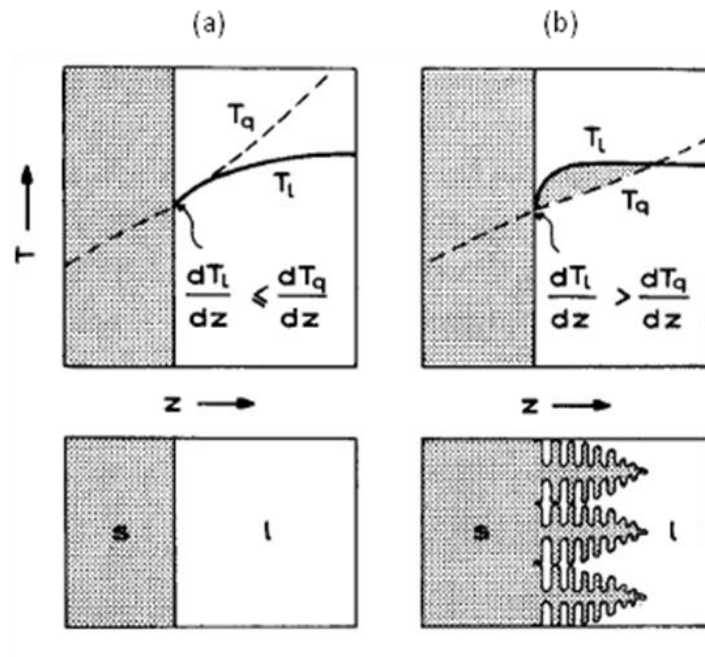


Figura 8. Condições para o superresfriamento na interface sólido/líquido de ligas e estruturas resultantes [7].

Na solidificação de ligas metálicas, quando o gradiente de temperatura imposto pelo fluxo de calor, dT_q/dz , for maior que o gradiente de temperatura *líquidus* da interface sólido/líquido, dT_l/dz , então o crescimento é planar, Figura 8(a); quando o gradiente de temperatura imposto pelo fluxo de calor for menor que o gradiente de temperatura *liquidus* na interface sólido/líquido, Figura 8(b), então o crescimento será de uma estrutura dendrítica favorecida pelo aumento da região de superresfriamento, como já tinha sido mencionado anteriormente. [7]

As estruturas dendríticas apresentam complexa morfologia na interface de crescimento, e as condições do processo de solidificação terá influência direta sobre esta morfologia interfacial.

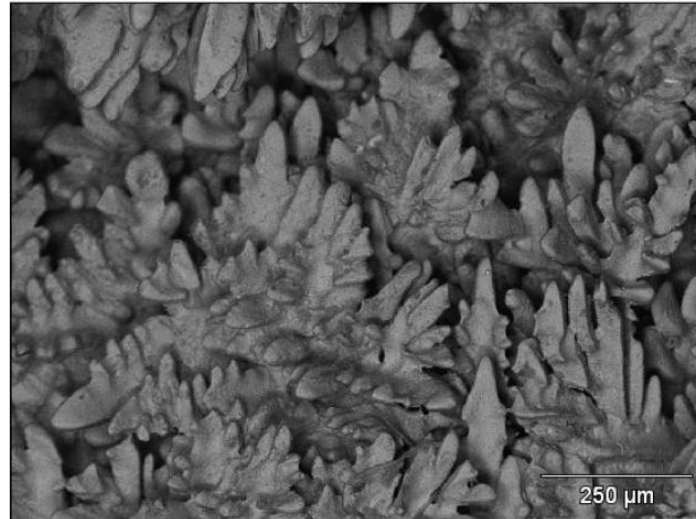


Figura. 9. Estrutura tipicamente dendrítica. Liga Al-1% de Fe [12].

Na seção seguinte, vamos mostrar o modelo de Análise de Estabilidade de Mullins e Sekerka [7], para o crescimento da interface sólido/líquido e apresentar modelos da literatura para verificação das condições de crescimento e caracterização da microestrutura dendrítica.

2.2.3. Crescimento dendrítico

Apenas sob condições de superresfriamento o crescimento da interface não leva em conta o efeito da curvatura e subsequente o efeito da tensão superficial da interface.

Geralmente a interface de crescimento de ligas é instável, nós vimos na seção (2.2.1) que uma interface é planar apenas em crescimento colunar de substâncias puras. Também pode ser observada em experimentos de solidificação direcional em fornos tipo Bridgman, onde o crescimento da interface depende da direção de extração do fluxo de calor. Quando uma interface planar é inicialmente perturbada, a resposta à esta perturbação é que vai definir a morfologia da interface. Se a interface encontrar condições favoráveis ao seu crescimento as perturbações se tornam instáveis e aumentam. Se não houver tais condições favoráveis as perturbações tendem a desaparecer e a interface se torna estável.

Na Análise de Estabilidade de Mullins e Sekerka [7] assume-se, por simplicidade, que a perturbação da interface pode ser descrita, matematicamente, como uma função sinusoidal do tipo:

$$z = \varepsilon \sin(\omega y) \quad (22)$$

Sendo, ε a amplitude da perturbação e ω é o número de ondas, $\omega = 2\pi/\lambda$. Onde λ é o comprimento de onda.

A Figura 10 mostra o gráfico da taxa de crescimento da amplitude, $\dot{\varepsilon}/\varepsilon$, versus o comprimento de onda, λ , indicando o comprimento de onda inicial, λ_i , para o desenvolvimento das perturbações e o limite de estabilidade que corresponde a $\dot{\varepsilon} = 0$.

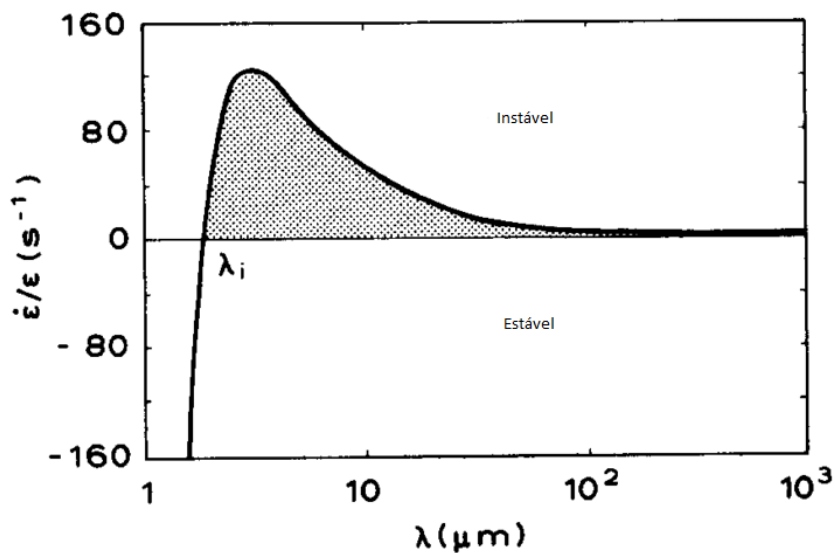


Figura 10. Taxa de desenvolvimento das perturbações em uma interface superresfriada. O parâmetro $\dot{\varepsilon}/\varepsilon$ é a taxa relativa de desenvolvimento da amplitude da onda sinusoidal para a liga Al-2%Cu com $V = 1$ mm/s e $G = 10$ K/mm [7].

Para pequenos comprimentos de onda, a interface é estável e implica no desaparecimento das perturbações, logo a interface tem crescimento planar. Para comprimentos de onda acima de λ_i , a forma sinusoidal da interface é acentuada e a interface se torna morfologicamente instável.

Nós vimos na seção (2.4) que a solidificação em equilíbrio termodinâmico geralmente não ocorre. Logo, as condições de solidificação que vão contribuir para

formação da morfologia da microestrutura são: o superresfriamento, a cinética de crescimento e o gradiente de temperatura e de soluto na interface sólido/líquido. As microestruturas dendríticas são as estruturas mais comumente encontradas quando uma liga metálica é solidificada. As condições de solidificação tem influência direta na morfologia da liga.

M. E. Glicksman, R. J. Schaefer, and J. D. Ayers [13] verificaram a dependência da taxa de crescimento com o super-resfriamento, durante o crescimento dendrítico da SCN. O estudo do crescimento dendrítico na solidificação foi verificado fazendo uma comparação entre três teorias de crescimento dendrítico, especificamente na determinação da taxa de crescimento axial, v , para o crescimento livre de dendritas, expresso por $v = \beta G \Delta T^n$ onde n e β são expoente e prefator derivados de cada teoria, respectivamente, G é o parâmetro de material aglomerado e ΔT é o superresfriamento:

$$v = 0,082 G \Delta T^{2,21} \text{ (teoria de Ivantsov)} \quad (23)$$

$$v = 0,050 G \Delta T^{2,65} \text{ (teoria de Trivedi)} \quad (24)$$

$$v = 0,114 G \Delta T^{2,65} \text{ (teoria de Nash e Glicksman)} \quad (25)$$

Os experimentos mostram variações evidentes na morfologia dendrítica em função do superresfriamento, atribuídas ao refinamento do tamanho da ponta das dendritas com o aumento do superresfriamento. Observa-se um rápido aumento no número dos braços primários com o aumento do superresfriamento. E a relação entre a taxa de crescimento e superresfriamento mostra uma boa concordância entre as três teorias citadas.

Langer, J.S. and J. Muller-Krumbhaar [14] propõem uma teoria de crescimento dendrítico em que a condição de velocidade máxima, geralmente utilizada em teorias de crescimento de cristais dendríticos, pode ser substituída por um critério de estabilidade da forma $vR^2 = \text{constante}$, onde v é a velocidade de crescimento e R é o raio da ponta da dendrita. Os autores basearam os cálculos em uma análise de estabilidade linear dos quase-parabólicos numa solução de estado estacionário. Foi determinada uma curva de crescimento versus superresfriamento que está em excelente concordância com os dados de Glicksman, Schaefer e Ayers.

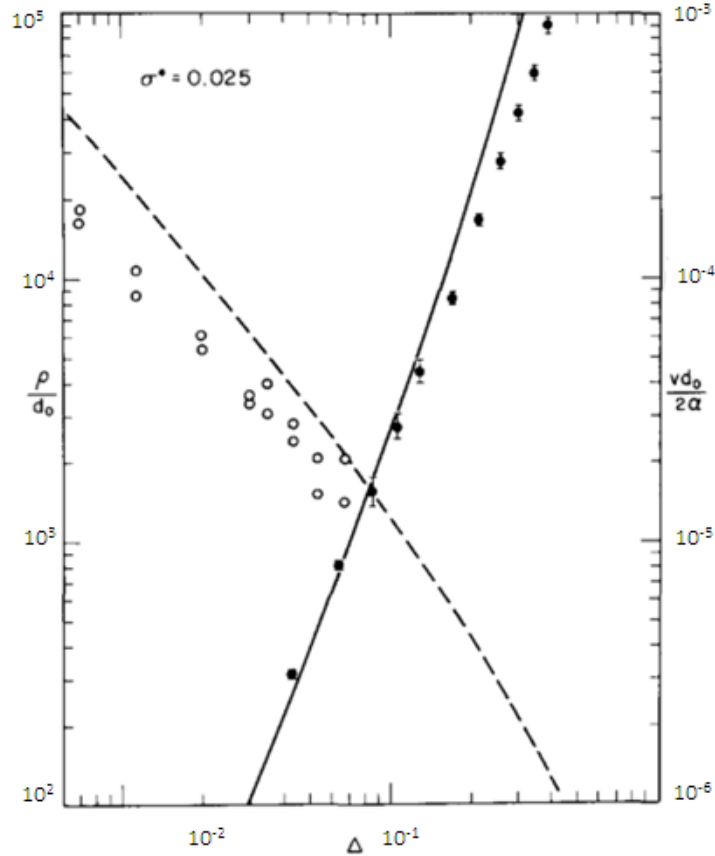


Figura 11. Gráfico da velocidade de crescimento (curva sólida e círculos sólidos) e raio da ponta da dendrita (curva tracejada e círculos abertos) versus superresfriamento, mostrando a concordância entre a teoria e os experimentos [14].

Lipton, Glicksman e Kurz [15] propõem um modelo de crescimento equiaxial à baixa velocidade de uma liga que cresce em um ambiente livre superresfriado, onde a equação de crescimento foi desenvolvida com o acoplamento dos campos de difusão para a ponta de um parabolóide e pela aplicação de um critério de estabilidade. De acordo com o critério de estabilidade simplificado e a solução de transporte de soluto e calor de Ivantsov. Observou-se que a ponta de raio R é igual ao menor comprimento de onda, λ_i , que pode formar sob as condições locais de crescimento para a ponta:

$$R = \lambda_i \quad (26)$$

Onde R é o raio da ponta da dendrita e λ_i é comprimento de onda inicial.

A solução geral para o campo de difusão em torno de um parabolóide, tem a forma para preservação do parabolóide de revolução, que é considerada a forma

aproximada da ponta da dendrita, com o raio da dendrita crescendo em regime estacionário. Foi encontrado por Ivantsov², citado por Lipton, Glicksman e Kurz [15], para ser :

$$\Omega = P \exp(P) E1(P) \equiv Iv(P) \quad (27)$$

Onde Ω é a supersaturação, $E1(P)$ é a função exponencial integral e $Iv(P)$ é a função Ivantsov.

Esta equação é a solução válida para transporte tanto para campos de soluto como térmico, quando os números de Peclet apropriados são utilizados.

Para campo térmico:

$$P_t = vR/2a \quad (28)$$

Onde v é a taxa de crescimento da interface, R é o raio da ponta e a é a difusividade térmica.

Para campo solutal:

$$P_c = vR/2D \quad (29)$$

Onde D é o coeficiente de difusão.

Sendo o superresfriamento: $\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_R$

Logo, o superresfriamento total é:

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{cp} Iv(P_t) + mC_o \left\{ 1 - \frac{1}{1 - (1 - \kappa o) Iv(P_c)} \right\} \frac{2\Gamma}{R} \quad (30)$$

Onde cp é o calor específico, C_o é a composição inicial da liga, Γ é o coeficiente de Gibbs-Tomson e R é o raio da ponta da dendrita.

² G. P. Ivantsov, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 58 (1947) 567.

2.2.4. Espaçamentos dendríticos primários e secundários

Os espaçamentos dendríticos primários, λ_1 , e secundários, λ_2 , tem influência fundamental nas propriedades mecânicas do material. As condições de solidificação e crescimento da interface sólido/líquido refletem diretamente na escala dos espaçamentos dendríticos.

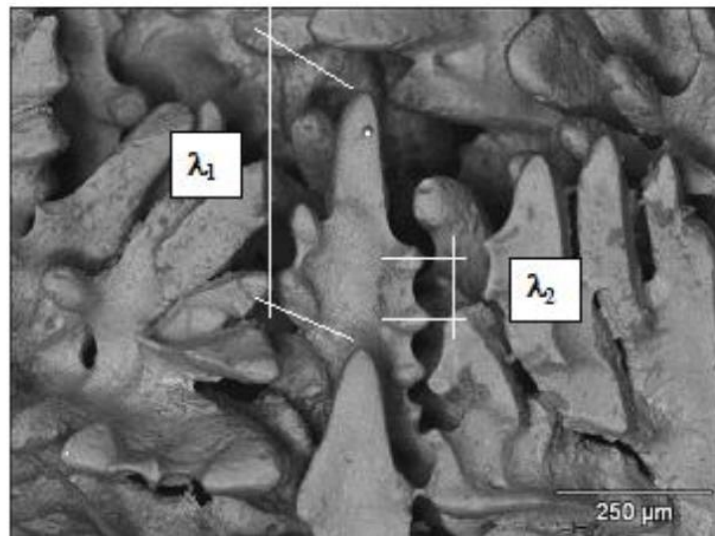


Figura. 12. Ramificações interdendríticas, mostrando os espaçamentos primários (λ_1) e secundários (λ_2) [12].

No trabalho de Kurz e Fisher [16],  proposta uma relação entre o raio da ponta da dendrita, R , o superresfriamento na interface, ΔT , e o espaçamento do braço primário, λ_1 , no crescimento dendrítico da liga Al-2%Cu, utilizando o critério de estabilidade $R = \lambda_i$ e um gradiente de temperatura positivo para determinar uma relação entre as condições de crescimento e os espaçamentos dendríticos primários.

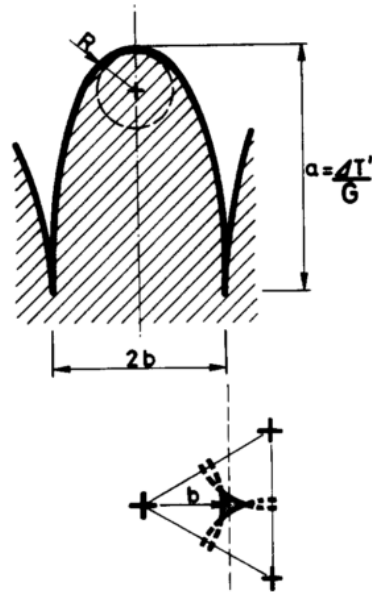


Figura 13. Geometria de uma célula ou dendrita [16].

A partir da Figura 13 temos que:

$$a = \frac{\Delta T'}{G} \quad (31)$$

e

$$b = \frac{\lambda_1}{\sqrt{3}} \quad (32)$$

Logo $R = b^2/a$.

A partir da geometria de uma elipse se encontra uma relação entre R e λ :

$$R = (\lambda_1^2 G)/(3 \Delta T') \quad (33)$$

e

$$\lambda_1 = \left(\frac{3 \Delta T' R}{G} \right)^{1/2} \quad (34)$$

$$\text{Sendo } \Delta T' = \frac{\Delta T_0}{p} \left(1 - \frac{GD}{v \Delta T_0} \right)$$

Onde $p = 1 - k$ e $\Delta T_0 = -m C_0 p/k$

Onde G é o gradiente de temperatura, D é o coeficiente de difusão, v é a taxa de crescimento, k é o coeficiente de distribuição, m é a inclinação *liquidus*.

Para baixos valores de v :

$$\lambda_1 = \left[\frac{6\Delta T'}{Gp} \left(\frac{D}{v} - \frac{\Delta T_0 k}{G} \right) \right]^{1/2} \quad (35)$$

Para elevadas taxas de crescimento, onde $\Delta T' \equiv \Delta T_0$ temos:

$$\lambda_1 = 4,3 \Delta T_0^{1/2} \left(\frac{D\Gamma}{\Delta T_0 k} \right)^{1/4} V^{-1/4} G^{-1/2} \quad (36)$$

Nos cálculos de Hunt [17] temos:

$$\lambda_1 = 2,83 (k \Delta T_0 D\Gamma)^{1/4} v^{-1/4} G^{-1/2} \quad (37)$$

Nota-se que num regime a altas velocidades a relação é a mesma para as variáveis v e G , entre os dois modelos apresentados. Para os autores, diminuindo v conduz a um aumento de R , enquanto que λ_1 tem primeiramente um forte aumento e depois começa a descender.

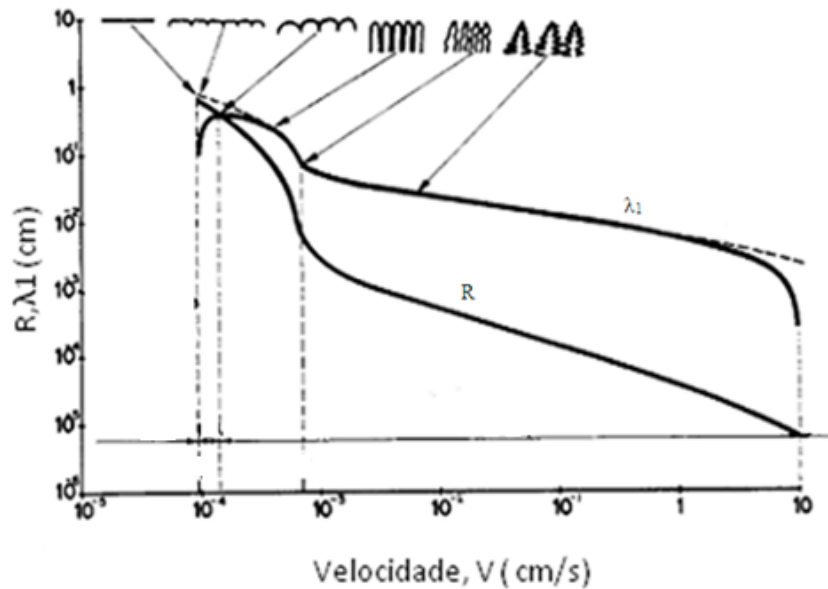


Figura 14. Ponta do raio, R , espaçamento do braço primário, λ_1 , em função de v (Al-2% em massa de Cu com $G = 100 \text{ K cm}^{-1}$). O diagrama indica a morfologia da interface que se espera em diferentes taxas de crescimento [16].

A caracterização do raio da ponta da dendrita, R , e dos espaçamentos interdendríticos primários, λ_1 , e secundários, λ_2 , foi investigada em função da taxa de crescimento, v , e do gradiente de temperatura no líquido, no trabalho de Somboonsuk, Mason e Trivedi [18]

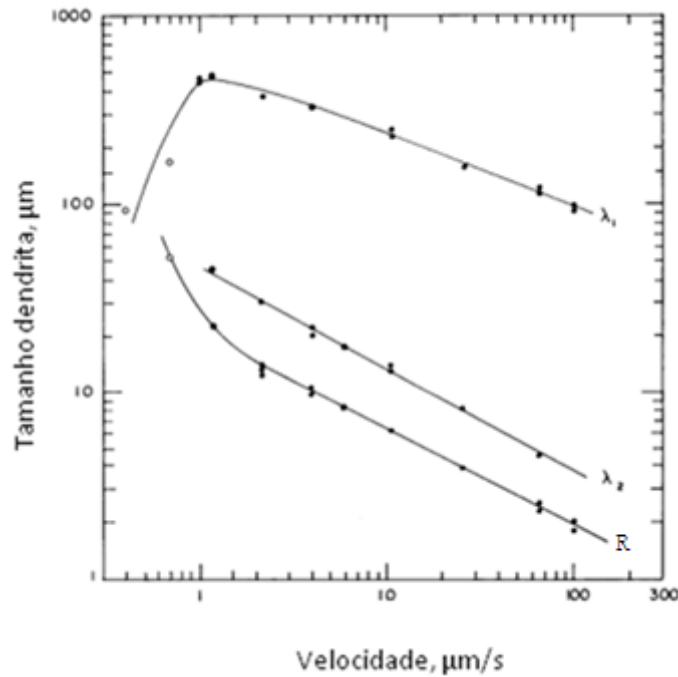


Figura 15. Variação de λ_1 , λ_2 e R com v a $G = 67 \text{ K/cm}$. A espessura da amostra é $150 \mu\text{m}$ [18].

Os autores determinaram experimentalmente a relação, para $v > 2 \mu\text{m/s}$:

$$vR^2 = 441 \pm 30 \mu\text{m}^3/\text{s} \quad (38)$$

Onde v é a taxa de crescimento e R é o raio da ponta da dendrita.

Os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da taxa de crescimento, mas existe um máximo no valor de λ_1 , que foi atribuído à transição celular-dendrítica. Os valores experimentais mostraram que, para $v > 2 \mu\text{m/s}$, λ_2 e R dependem de v , e verificou-se que $\lambda_2/R \equiv 2,2 \pm 0,03$ para todas as velocidades estudadas. As observações experimentais durante o crescimento em regime estacionário mostraram que, com a formação dos ramos laterais, a forma das dendritas na frente de solidificação não teve alterações macroscópicas significantes. Além disso, o espaçamento entre as perturbações que foram inicialmente desenvolvidas ao longo dos ramos laterais estavam

de acordo com Langer e Muller-Krumbhaar [19], que desenvolveram um modelo teórico para prever a estabilidade das pontas da dendrita e da instabilidade morfológica que dá origem aos ramos laterais. Este modelo prevê $\lambda_2/R \equiv 2,1 \pm 0,03$, que está em concordância com os resultados experimentais apresentados pelos autores. O espaçamento dendrítico primário diminui à medida que aumenta G de acordo com λ_1 proporcional a $G^{-\alpha}$, onde o valor do expoente α depende da velocidade. Dentro da variação do gradiente de temperatura estudado, tanto λ_2 quanto R são quase independentes de G para as velocidades mostradas.

2.3. Segregação de soluto

Quando se observa uma distribuição heterogênea de soluto ao longo de uma peça solidificada, ou seja, observada na escala das macroestruturas, dá-se o nome de macrossegregação. Difusão e convecção de soluto estão entre as causas da macrossegregação.

A distribuição não-uniforme de soluto medida na escala das microestruturas da liga solidificada, por exemplo, braços de dendritas, tem-se a microsegregação. A microsegregação ocorre devido à diferença de solubilidade entre as fases presentes.

2.3.1. Macrossegregação

A macrossegregação é uma consequência da segregação de soluto no sólido formado, onde observamos um gradiente de composição causado pela difusão ou convecção de soluto em função da taxa de crescimento da interface, em escala macroscópica.

Beckermann [20] faz uma análise do padrão de macrossegregação em ligas metálicas fundidas a partir dos estudos de Flemings³, que determina um modelo com

³ M.C. Flemings, "Solidification Modeling, Past and Present," in Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes – VIII, ed. B.G. Thomas and C. Beckermann (Warrendale, PA: TMS, 1998), 1-13.

convecção na zona pastosa que propõe uma equação geral de redistribuição de soluto local para descrever o campo de macrossegregação devido ao fluxo interdendrítico, para um melhor entendimento e controle da distribuição de soluto nos processos de fundição industrial. Outras literaturas [21, 22] existentes também relacionam a macrossegregação com o fluxo do fluido interdendrítico.

2.3.2. Microssegregação

A microssegregação é uma consequência da segregação de soluto, pois o sólido formado apresenta um gradiente de composição causado pelas diferentes composições no líquido, na interface sólido/líquido, durante a solidificação. Esta variação de concentração de soluto na interface sólido/líquido ocorre pelo compromisso entre rejeição de soluto pelo sólido formado, se for o caso, e a difusão de soluto no líquido na zona pastosa.

Altas taxas de crescimento do sólido indicam uma solidificação muito fora das condições de equilíbrio. Nestas condições, vimos que o soluto não tem tempo suficiente para se difundir, logo o coeficiente de partição de soluto, k , torna-se dependente da taxa de crescimento, v , e o soluto é rejeitado na interface a partir do sólido para dentro do líquido, quando a solubilidade do soluto no sólido é menor do que no líquido, o que conduz a uma supersaturação do cristal e o sólido formado pode ser mais rico em soluto do que o sólido formado nas condições mais próximas do equilíbrio. Então, a este fenômeno dá-se o nome de *aprisionamento de soluto*. Este fenômeno foi interpretado por Aziz [23] como um aumento no valor do coeficiente de partição das fases sólida e líquida. Este coeficiente é definido como a razão das composições de sólido e líquido, na interface entre as duas fases a uma dada temperatura. Denota-se por k o coeficiente de partição em condições de equilíbrio, e o coeficiente de partição k_v , dependendo da velocidade de crescimento do sólido, $V^{s/l}$. Aziz propôs o seguinte modelo para a variação de k_v em função da velocidade de crescimento do sólido[5] :

$$k_v = (k + (V^{s/l} / V_d)) (1 + (V^{s/l} / V_d)) \quad (39)$$

Onde V_d é uma velocidade de referência para o equilíbrio, $V^{s/l} \ll V_d$ e $k_v \rightarrow k$

Existem vários modelos que predizem a redistribuição de soluto durante a solidificação de ligas, com suas suposições e simplificações. Alguns modelos incluem difusão no sólido, como nos modelos de Bower, Brody e Flemings [24] Clyne e Kurz [25], o modelo modificado de Ohnaka [26] e a solução exata de Kobayashy [27].

A regra das fases, [7] assume equilíbrio termodinâmico das fases e que o soluto é completamente miscível nas fases sólida e líquida:

$$C_l = \frac{C_0}{1 - (1 - K_i) f_s} \quad (40)$$

Onde C_l é a concentração líquida dada pelo soluto na interface S/L, C_0 é a concentração líquida inicial, k_i é o coeficiente de partição e f_s é a fração sólida.

Um modelo é proposto por Gulliver-Scheil,[7] onde o cálculo do perfil de composição de soluto assume completa difusão no líquido e negligencia a difusão no sólido:

$$C_l = \frac{C_0}{(1 - f_s)^{1 - k_i}} \quad (41)$$

No presente trabalho para os cálculos do perfil de microsegregação da liga Ag-Cu será considerado o modelo de difusão de Gulliver-Scheil, onde consideramos que há difusão completa na fase líquida e não há difusão na fase sólida.

2.4. Solidificação fora do equilíbrio

Durante o resfriamento e solidificação de ligas sob condições de equilíbrio termodinâmico a formação das fases segue o caminho de solidificação dado pelo diagrama de equilíbrio de fases. Porém, os processos de solidificação geralmente ocorrem em velocidades mais rápidas, então as condições de equilíbrio, geralmente, não são possíveis de serem alcançadas e fases metaestáveis podem prevalecer.[8, 28] Sob estas condições, durante a solidificação de ligas binárias, vimos que o aumento no superresfriamento conduz ao aumento da taxa de solidificação, que leva à formação de

um gradiente de temperatura durante a solidificação e um gradiente de soluto na liga solidificada, tanto em escala macro como microscópica.

Frequentemente, a condição de equilíbrio local pode ser considerada, e, localmente, os potenciais químicos dos componentes de ambas as fases serão iguais e a temperatura será constante na interface sólido/líquido (hipótese de equilíbrio termodinâmico local). Mas quando as reações interfaciais são importantes na difusão de soluto no líquido, a condição de equilíbrio local já não é mais válida. A Figura 16 mostra as condições de equilíbrio termodinâmico. A região hachurada limita as possibilidades de crescimento de soluto a partir do líquido à $X_B^{l/s}$. A formação de sólido a partir de valores particulares de $X_B^{l/s}$ pode ser associado à cinética de crescimento. Para uma variação de energia livre entre o líquido e o sólido, ΔG^{l-s} , negativa, as condições de solidificação seriam fora do equilíbrio, e ocorreria o aprisionamento de soluto, fenômeno tratado na seção (2.3.2) [5]

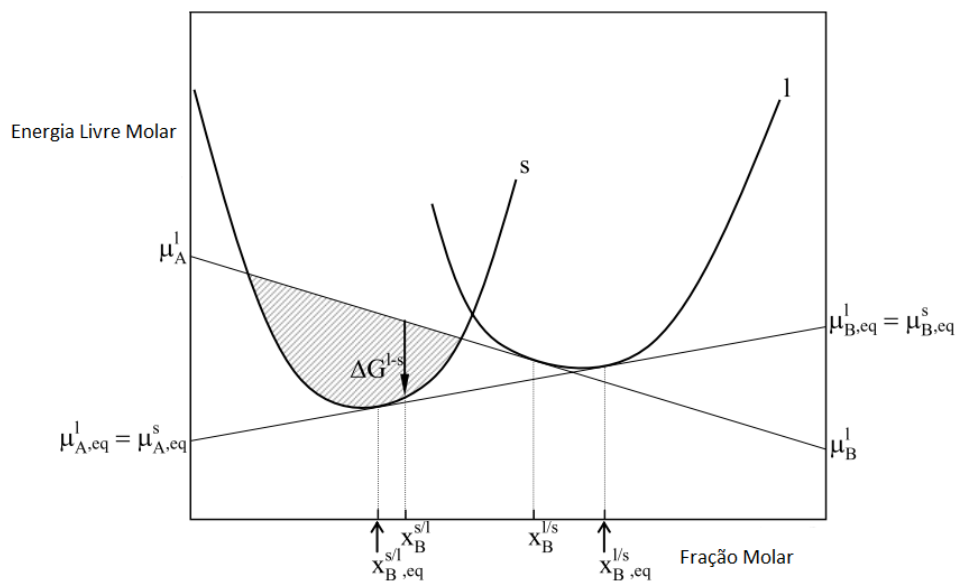


Figura 16. Diagrama de energia livre das duas fases, sólida e líquida em função da fração molar de uma liga binária A-B, à temperatura e pressão constantes. O índice inferior “eq” indica a condição de equilíbrio termodinâmico das fases [5].

Processos rápidos também podem levar ao refinamento dos grãos cristalinos, através da fragmentação das ramificações laterais das dendritas. Este fenômeno foi interpretado em várias literaturas [29-31] e, o refino do grão foi considerado uma

consequência da refusão e fragmentação das dendritas durante o fenômeno de recalescência na solidificação de ligas com altas taxas de superresfriamento. A recalescência é um fenômeno que ocorre durante a solidificação de ligas metálicas, onde há um aumento de temperatura do sistema, quando a energia no interior do sólido é maior que o fluxo de calor latente extraído para fora do sistema.

Todos estes fenômenos, citados nas seções anteriores, envolvidos nos processos de solidificação são fatores que influenciam diretamente na formação das macro e microestruturas de solidificação. O que vamos tratar na seção seguinte são os detalhes sob os caminhos de solidificação seguidos em ligas binárias e os fenômenos envolvidos que influenciam na formação das microestruturas.

2.5. Caminhos termodinâmicos de solidificação

Levi e Mehrabian [32] mostram o desenvolvimento térmico durante a solidificação de pós de ligas de alumínio obtidos através de um processo hidrodinâmico de solidificação rápida. Os caminhos térmicos dos pós solidificados são mostrados num diagrama entalpia-temperatura, Figura 17. Assumindo um resfriamento newtoniano, onde as diferenças de temperatura no interior das gotículas são negligenciáveis, a entalpia do sistema, a uma temperatura, T , e fração sólida, g , pode ser escrita em termos de entalpia adimensional, $\Psi = (H - H_{SM}) / \Delta H_M$, e temperatura, $\theta = C_L (T - T_M) / \Delta H_M$, como sendo:

$$\Psi = (1 + \theta)(1 - g) + (C_S/C_L) g\theta \quad (42)$$

Onde ΔH_M é a entalpia de fusão, C_S e C_L são calor específico do sólido e do líquido, respectivamente. Os dois termos do lado direito da equação representam as entalpias das frações líquida e sólida, respectivamente.

Na Figura 17 podemos observar que para o volume sólido ($g=1$) a entalpia é sempre negativa ou zero, desde que $\theta \leq 0$, enquanto que para um líquido superaquecido ($g = 0$) a entalpia é sempre maior que a unidade. Quando a linha da fração sólida intersectar o eixo da temperatura de fusão ($\theta = 0$), onde $\psi = 1 - g$, o volume de material parcialmente sólido, à T_M , terá entalpia igual à sua fração de líquido. O sistema pode

seguir qualquer caminho de solidificação, com diminuição de entalpia, partindo da temperatura de nucleação, θ_N , na linha líquido até algum ponto da linha sólido. O caminho 1, representa uma solidificação isotérmica, onde um caso limite seria de uma solidificação sem super-resfriamento. O caminho 2, representa uma solidificação adiabática, onde a nucleação ocorre até um valor de entalpia igual ou menor que uma temperatura onde todo calor de fusão fosse totalmente extraído ($\psi \leq 0$), então a solidificação se desenvolve sem mais extração de calor. Mas, em um caso mais geral, onde a liga solidificada tem um certo super-resfriamento inicial, seguindo o caminho 3, pode-se observar duas etapas de solidificação, a primeira onde ocorre a recalescência, onde o sistema superresfriado absorve localmente a maior parte do calor liberado (entalpia de fusão) independente do fluxo de extração de calor externo, então a solidificação é mais rápida, e o segundo estágio é mais lento onde o progresso da solidificação é limitado pelas condições impostas pelo fluxo de calor externo.

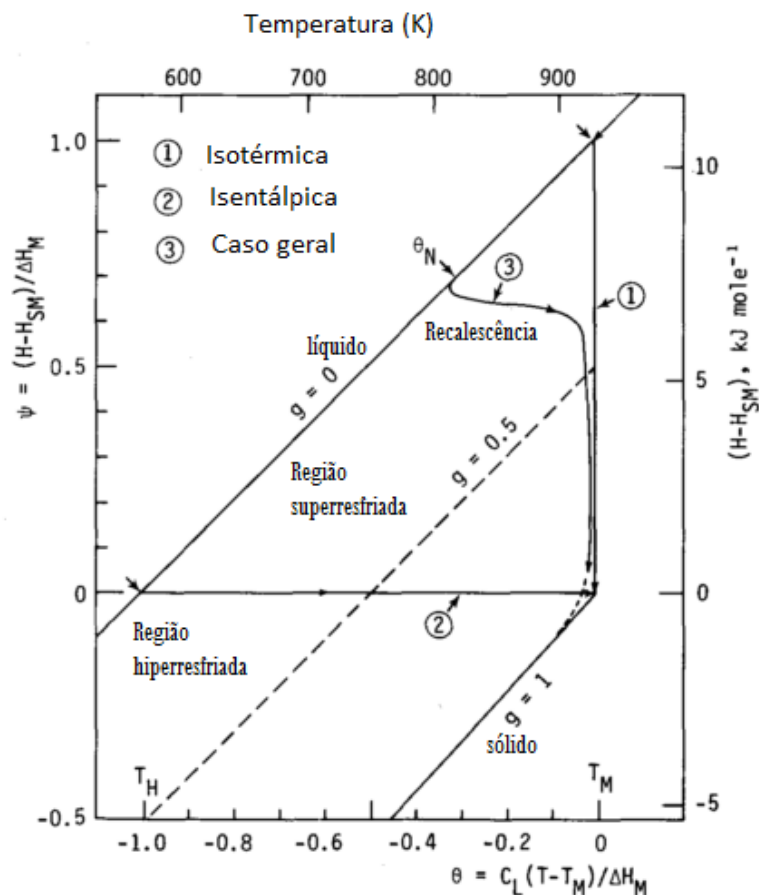
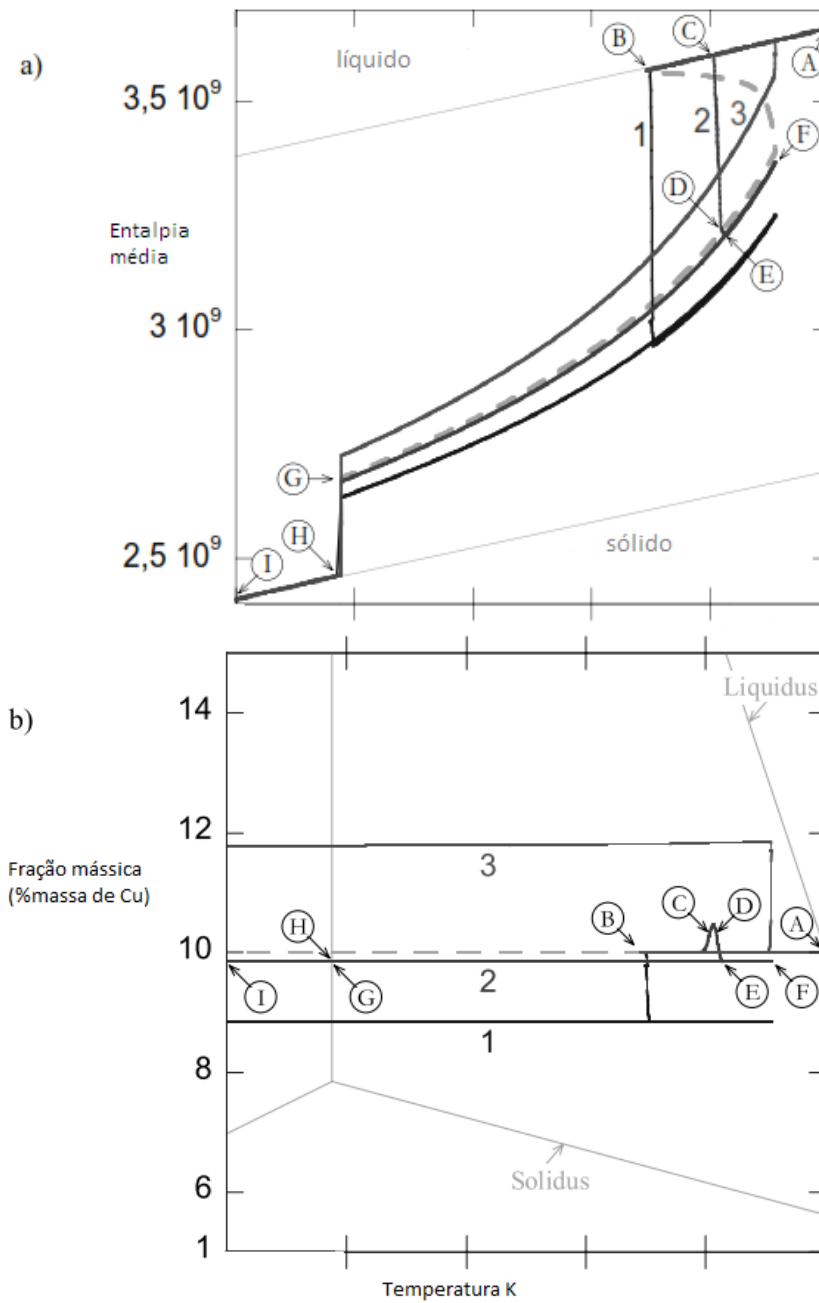


Figura 17. Diagrama entalpia adimensional, ψ , versus temperatura adimensional, θ , mostrando os possíveis caminhos de solidificação, onde θ_N é a temperatura adimensional no momento da nucleação [32].

Os gráficos da Figura 18 mostram os caminhos de solidificação das gotas metálicas no trabalho de Heringer, [5], com um superresfriamento inicial de 30 K.



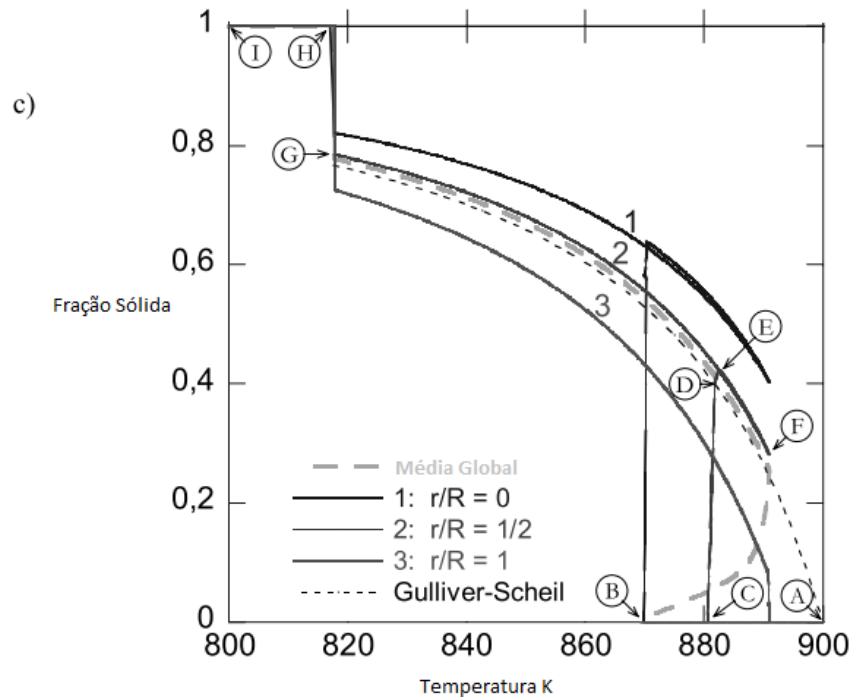


Figura 18. Caminhos de solidificação para as gotas atomizadas da liga Al-Cu. As figuras mostram três posições para mostrar os caminhos de solidificação: (a) para entalpia média (b) para fração mássica (% em massa de Cu) e (c) para fração sólida, todos em função da temperatura [5].

Tomando a curva 2 como exemplo, para as letras (a), (b) e (c) da Figura 18, para a posição $r/R = 1/2$, podemos identificar os seguintes passos: A→B: resfriamento do líquido; B→C: aquecimento do líquido livre; C→D: crescimento que ocorre durante o aumento de temperatura; D→E: difusão do soluto no líquido livre, diminuição da fração mássica e aumento da fração de sólido com o aumento de temperatura; E→F: aumento da entalpia local, diminuição da fração sólida local com o aumento de temperatura; F→G: diminuição da entalpia, aumento da fração sólida, solidificação da zona pastosa; G→H: transformação eutética; H→I: resfriamento do sólido.

Os caminhos de solidificação são importantes para o entendimento do processo de solidificação com uma observação local dos fenômenos que ocorrem durante a solidificação. Onde podemos avaliar cada etapa em que estes fenômenos estão envolvidos durante o resfriamento da liga, obtendo informações e formulando conclusões a respeito das mudanças ocorridas no sistema em função da mudança de temperatura e entalpia local, e ainda neste caso, mudança na fração sólida e fração mássica do sistema.

2.5.1. Recalescência, refusão, fragmentação e refinamento de grãos

Outro importante fenômeno que pode ocorrer durante a solidificação, que envolve mudanças na topologia das dendritas é a fragmentação. Boettinger et al [33] fazem uma simulação, utilizando o método do campo de fases, da fragmentação de dendritas durante a solidificação quando há um aumento abrupto na temperatura imposta ao sistema como mostrado na Figura 19.

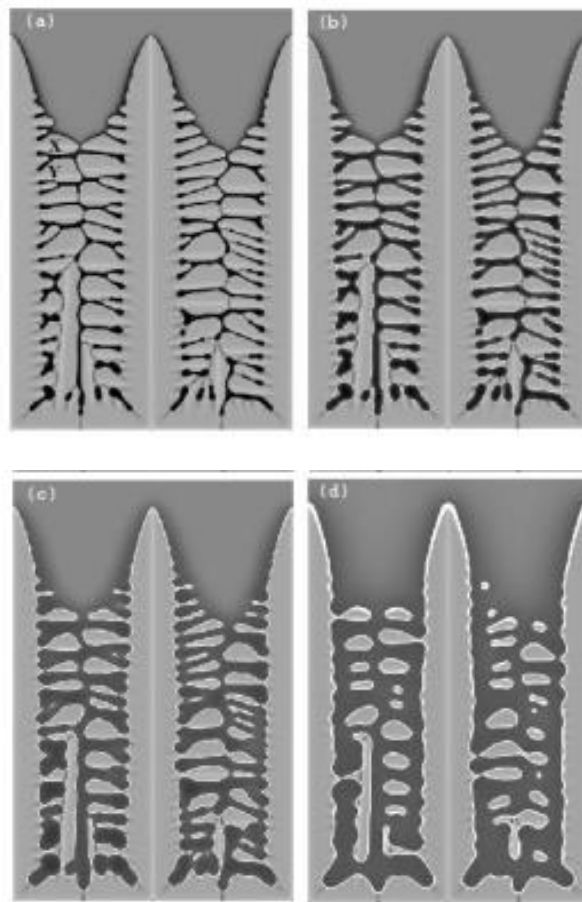


Figura 19. Refusão da estrutura dendrítica e formação de fragmentos quando a temperatura é aumentada a partir da temperatura de crescimento de 1574 K em (a) para 1589 K em (b-d) [33].

Devido a este aumento abrupto de temperatura, a morfologia das dendritas em crescimento muda, as concentrações de líquido e de sólido na interface diminuem, e esta redução de concentração é mostrada na região clara da Figura 19. A redução de

concentração e formação de um gradiente de composição ocorre devido à refusão do sólido.

D. Ruvalcaba et al [34] mostram experimentos com observações, *in situ*, da fragmentação dos braços das dendritas durante a solidificação de uma liga Al-Cu. Os autores propõem que a fragmentação ocorre em primeiro tempo relacionada à variação espaço-tempo durante o crescimento da ponta da dendrita colunar, crescimento local e à geometria das ramificações. Em segundo tempo a fragmentação de braços dendríticos terciários ocorre em um ambiente enriquecido de soluto.



Figura 20. Observação da fragmentação das dendritas durante a solidificação da liga Al-20%Cu em (a) $t = 0$ s, (b) $t = 2,25$ s e (c) $t = 4,5$ s [34].

Kattamis [31] verificou experimentalmente, num sistema Fe-Ni, que a refusão das dendritas durante a recalescência tem papel fundamental na formação da microestrutura de ligas com altos valores de superresfriamento. Experimentos de solidificação de fundidos superresfriados mostram que a morfologia das dendritas muda gradualmente com aumento do superresfriamento a partir da estrutura dendrítica usual para uma estrutura com braços dendríticos cilíndricos. Um modelo de refusão foi proposto, prevendo uma relação entre o comprimento dos segmentos dendríticos, formados devido à refusão durante a recalescência, e a taxa de recalescência. Com o aumento do superresfriamento as estruturas dendríticas crescem rapidamente, são refinadas e a taxa de recalescência é aumentada. Os segmentos dendríticos são curtos e esferoidizados e a maturação é rápida.

M. Schwarz et al [35] mostram experimentalmente as transições, na solidificação de ligas de Cu-Ni superresfriadas, a partir de dendritas com grãos grosseiros para microestruturas equiaxiais com grãos refinados e propõem um modelo onde este fenômeno é resultado da fragmentação das dendritas pela refusão durante o

período que se segue a recalescência, durante a solidificação. Esta suposição é suportada pela observação da média dos diâmetros dos grãos que são comparados com o raio do tronco dendrítico, que por sua vez é comparado com os espaçamentos dos ramos laterais dendríticos. A transição da microestrutura foi induzida pela refusão e maturação das ramificações dendríticas durante a recalescência. O refinamento dos grãos foi observado experimentalmente mostrando que com o aumento do superresfriamento levou ao aparecimento de grãos esferoidizados a partir da fragmentação das dendritas.

A Figura 21 mostra a região da recalescência e em seguida a refusão do sólido durante a solidificação de uma gota metálica (Al-10% Cu) com superresfriamento inicial de 30 K.

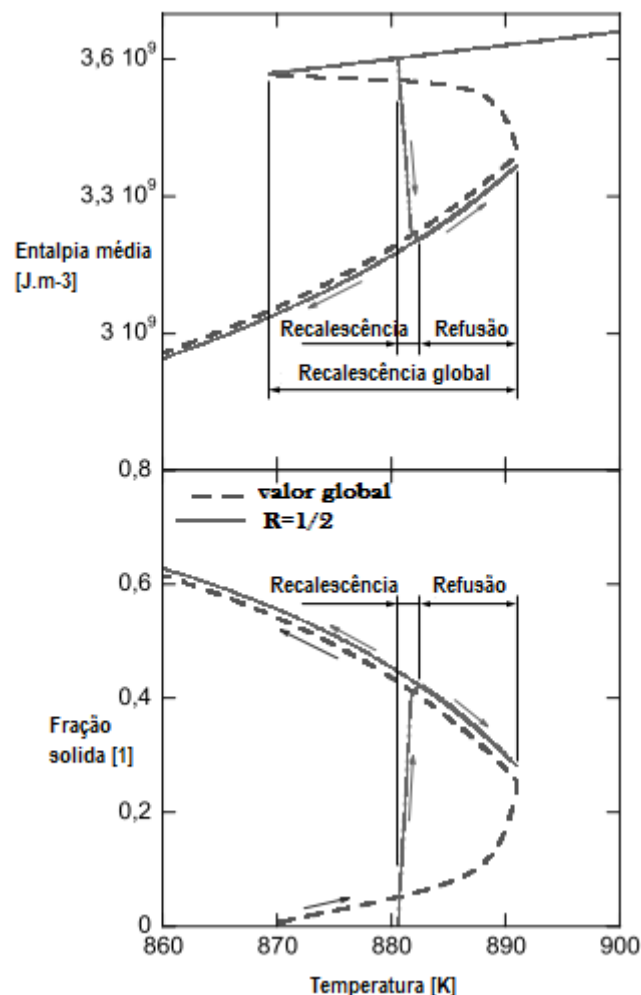


Figura 21. Gráficos da entalpia e fração sólida versus temperatura, mostrando a recalescência e em seguida a refusão num sistema Al-Cu, numa determinada posição da gota, com superresfriamento inicial de 30 K [5].

Encontramos na literatura que a refusão das dendritas ocorre durante a recalescência, devido ao aumento de temperatura do sistema. No trabalho de Heringer [5], a refusão do sólido é em seguida da recalescência, mesmo com o aumento da temperatura em todo o sistema, observou-se que ocorre um aumento de entalpia local e uma refusão local da estrutura dendrítica.

2.6. Modelos de solidificação de ligas binárias

2.6.1. Escalas de análise

Na solidificação de ligas binárias, o estudo pode ser realizado em escala microscópica, onde pode-se determinar a morfologia das microestruturas solidificadas, espaçamentos, fluxo local de energia e massa, que geralmente são processos difusivos, bem como os parâmetros de solidificação que influenciam na formação destas microestruturas. Em escala macroscópica podem ser verificados os fluxos de energia térmica e de soluto envolvidos no processo de solidificação, que podem ser por convecção ou difusão e, conseqüentemente, a influência sobre a estrutura formada e as condições de solidificação.

Chopra, Glicksman e Singh [36] verificaram em escala microscópica o crescimento dendrítico equiaxial em ligas binárias para os sistemas SCN-ACE e SCN-argônio. Os autores verificaram a relação entre o superresfriamento e a concentração inicial da liga na morfologia da dendrita, bem como a dependência da concentração, do superresfriamento e da orientação cristalográfica com a cinética de crescimento e morfologia da interface de crescimento.

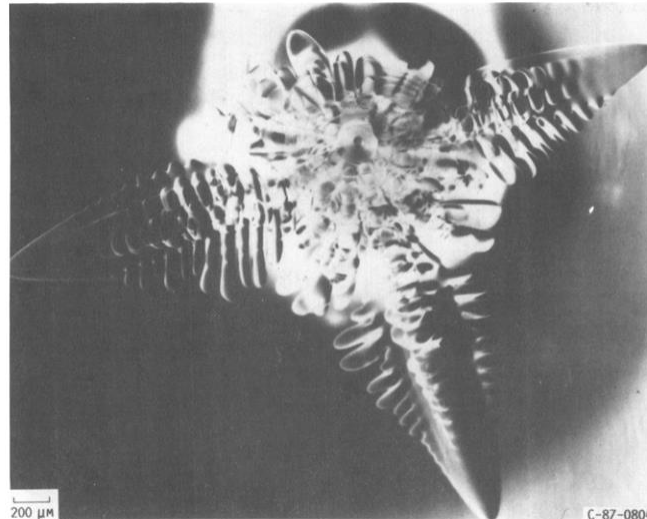


Figura 22. Dendritas emergindo do tubo capilar, vista de uma seção transversal, mostrando as características do crescimento e suas direções $\langle 100 \rangle$ [36].

Voller e Brent [37] examinaram as variedades de modelos numéricos para os fenômenos de transporte envolvidos nos processos de solidificação e as diferentes previsões entre os modelos. Os autores verificam, particularmente, os efeitos dos modelos na macrossegregação da ligas binárias solidificadas. Os autores diferenciam as escalas para as análises da solidificação devido ao grande número de fenômenos que ocorrem. O desenvolvimento dos fenômenos de transporte envolvidos ocorre em escala macroscópica, mas mesmo assim, os fenômenos que ocorrem em escala macroscópica podem ser influenciados pelos fenômenos que ocorrem em escala microscópica.

2.6.2. Modelo multiescala

No trabalho de Beckermann e Viskanta [38] a abordagem dos fenômenos envolvidos na solidificação de ligas binárias é feita de maneira macro-microscópica, onde os estudos estão voltados em verificar a interação entre os fenômenos de transporte envolvidos na solidificação com os processos que ocorrem em escala microscópica. A modelagem matemática é feita para crescimento equiaxial e colunar, mostrando as equações de conservação tanto em escala macro como microscópica, para transferência de espécies químicas, transferência de calor e momento.

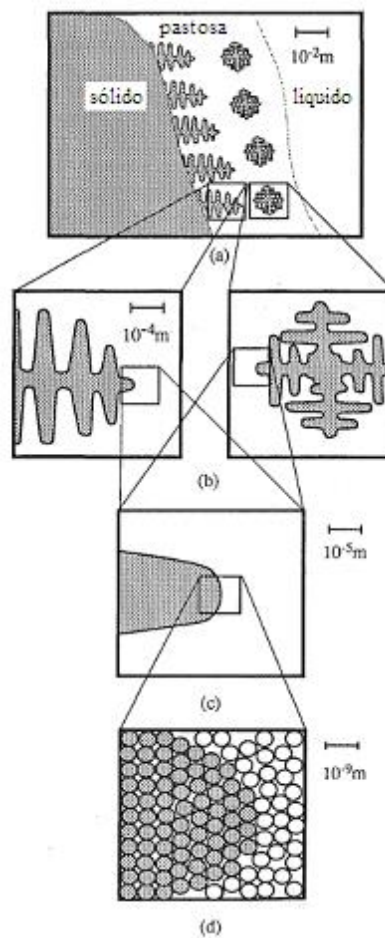


Figura 23. Esquema das escalas físicas e fenômenos que ocorrem na solidificação dendrítica (a) sistema em escala macroscópica: fenômenos de transporte de massa, energia e momento, taxa de resfriamento e evolução do calor latente; (b) sistema em escala microscópica: grãos colunares e equiaxiais, transferência local de calor e espécies químicas, espaçamentos e maturação dendrítica; (c) escala interfacial: instabilidades na interface, equilíbrio local e superrefriamento na ponta da dendrita; (d) escala atômica: nucleação, estrutura da interface [38].

2.6.3. Modelos difusivos

Wang e Beckermann [39] propõem um modelo para crescimento dendrítico colunar e equiaxial utilizando um modelo de difusão de soluto para ligas binárias, com descrição para as etapas de nucleação, crescimento e morfologia das dendritas.

O modelo propõe um elemento de volume que contém três fases: a fase sólida; o líquido interdendrítico, que contém tanto a fase sólida quanto a líquida; e a fase líquida.

O envelope de dendritas representa a interface sólido/líquido que se move com a velocidade da ponta da dendrita. No modelo a temperatura é considerada uniforme, as densidades das fases sólida e líquida são constantes e iguais, assume-se que o soluto é completamente miscível na fase líquida e as equações de balanço de soluto são derivadas da técnica do volume médio. A partir deste modelo, pode-se calcular a fração volumétrica de sólido e a concentração média de cada fase.

Rappaz e Thévoz [40] propõem um modelo difusivo para crescimento dendrítico equiaxial. No modelo é considerado um pequeno elemento de volume onde ocorre a nucleação e o crescimento do grão, de forma esférica. O elemento de volume é representado por um envelope de raio R , demarcado pela posição da ponta da dendrita e que cresce com a velocidade da ponta da dendrita. A formação das estruturas é governada pela difusão de soluto e as condições iniciais são dadas pelo perfil de soluto. A concentração é definida para todos os raios entre o raio inicial de crescimento até o raio final e para o problema térmico, a temperatura é considerada uniforme em todo o grão. Com este modelo de difusão de soluto no crescimento dendrítico equiaxial pode-se calcular a fração sólida e as concentrações médias das fases.

No presente trabalho vamos determinar o perfil de microsegregação da liga binária Ag-Cu, num sistema multiescala, a partir de um modelo difusivo para crescimento de grão equiaxial considerando um modelo de volume elementar representativo, semelhante aos modelos difusivos citados anteriormente, que consideram um volume elementar, onde podemos calcular a fração média do sólido e as concentrações médias das fases formadas, dadas as condições iniciais e de contorno e as simplificações necessárias para os problemas térmico e de difusão de soluto.

CAPÍTULO 3

O PRESENTE TRABALHO

3.1. Motivação – Perfil de microsegregação

Durante os processos de solidificação de ligas binárias, que podem ser classificados de acordo com as condições impostas ao sistema, como vimos na seção (2.1), ocorrem alguns fenômenos, inerentes à solidificação, que estão diretamente ligados à formação da estrutura da liga solidificada. Em processos a altas taxas de solidificação, ocorre segregação do soluto no sólido formado, e essa distribuição de soluto é responsável pela formação das fases e consequentemente está diretamente ligada às propriedades do produto final. O estudo dos fenômenos envolvidos no processo de solidificação se torna importante por estes e outros fatores. Devido à complexidade das interações que ocorrem durante o processo de solidificação, por exemplo, durante o crescimento e formação de microestruturas de grãos equiaxiais, onde a nucleação, a cinética de crescimento, as interações entre os grãos e a difusão de soluto tem que ser verificados simultaneamente com a difusão de calor, a modelagem utilizando métodos numéricos é um campo que vem se desenvolvendo cada vez mais para estender os estudos em relação às abordagens experimentais dos processos de solidificação. [41]

Estudos do perfil de microsegregação [4, 42-44] mostram que uma região central rica em soluto, nas dendritas ou células, é observada na solidificação de ligas solidificadas rapidamente.

Boettinger et al [4] utilizam uma técnica de solidificação rápida, através do tratamento a laser da superfície de uma chapa fina do sistema Ag-15%Cu, para determinar o efeito que as condições de não-equilíbrio na interface de crescimento tem sobre a formação do perfil de microsegregação da liga binária Ag-Cu. Considerando que a velocidade de solidificação é igual à velocidade do feixe de elétrons. Para condições de contorno e os problemas de difusão térmica e de soluto os autores propõem a combinação de três equações dadas por Aziz [23] e Boettinger, Coriell e Sekerka [45]. A primeira equação expressa a razão, k , entre a composição de sólido, C_S^* , e líquido na interface, C_L^* , com o coeficiente de partição no equilíbrio, k_E , e a velocidade da interface, v . Usando um modelo de difusão na interface sólido/líquido de Aziz, para ligas diluídas:

$$k = \frac{(kE + \beta o v)}{(1 + \beta o v)} \quad (44)$$

Onde βo é um parâmetro cinético do modelo de Aziz, $\beta o = a_o/D_i$.

Onde a_o é a dimensão interatômica e D_i é o coeficiente de difusão na interface.

A segunda equação, segundo Turnbull e Bagley⁴, citado por Boettinger et al [4], é obtida pela suposição de que a velocidade da interface é função da força motriz termodinâmica para solidificação, ΔG :

$$v = v_o [1 - \exp (\Delta G / RT_i)] \quad (45)$$

Onde v_o é um parâmetro cinético, R é a constante dos gases e T_i é a temperatura na interface.

A terceira equação expressa ΔG para T_i , C_S^* e C_L^* , através da equação:

$$\Delta G = \Delta\mu_1 (1 - C_S^*) + \Delta\mu_2 C_S^* \quad (46)$$

Onde $\Delta\mu_1$ e $\Delta\mu_2$ são as diferenças entre os potenciais químicos do líquido e sólido para os dois componentes para composição e temperatura na interface.

Dado o modelo termodinâmico para o sistema de ligas, e os valores dos parâmetros cinéticos, pode-se calcular a concentração de soluto no sólido na interface, C_S^* , e a temperatura na interface, T_i , em função de C_L^* e v .

Os autores plotam uma gráfico, Figura 24, do perfil de microsegregação (composição versus distância) através da seção transversal da célula na liga Ag-15%Cu. A média das composições aumenta com o aumento da velocidade de crescimento.

⁴ D. Turnbull and B.G. Bagley, in : Treatise Solid State Chemistry. Vol 5, Ed. N.B. Hannay (Plenum, New York, 1975) p. 513.

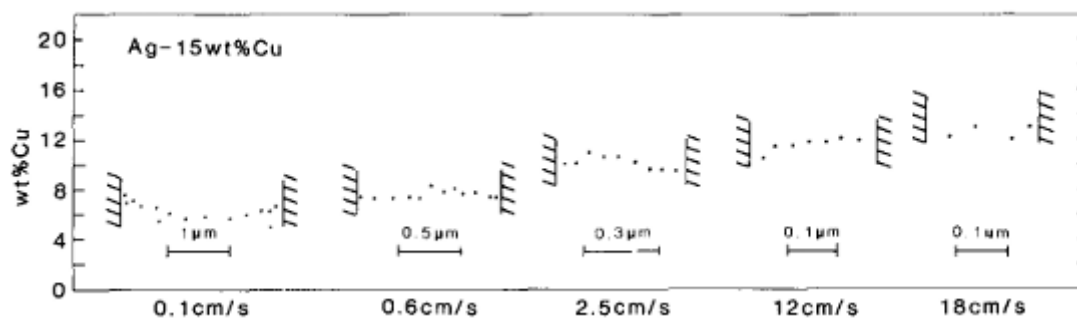


Figura 24. Perfil de microsegregação através da seção transversal da célula na liga Ag-15% Cu solidificada com as velocidades indicadas. As regiões hachuradas representam material intercelular, ou a fase eutética ou a fase rica em Cu [4].

Quando uma liga é solidificada a baixas velocidades o soluto criado no líquido à frente da ponta da célula é sempre menor do que nas paredes da célula, formando um perfil na forma de “U”, com um mínimo no centro da célula (para k menor que a unidade). Os autores verificaram que apenas a amostra com uma taxa de 0,1 cm/s apresentou esse comportamento. Os perfis para altas velocidades são irregulares com a não indicação de um mínimo no centro da célula. [4]

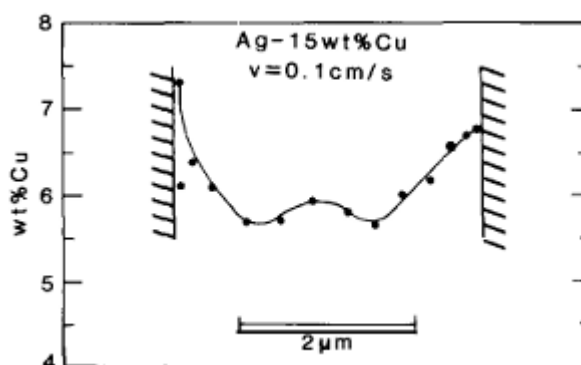


Figura 25. Perfil de microsegregação da célula solidificada a 0,1 cm/s mostrando a região rica em soluto no centro da célula [4].

As ligas solidificadas a baixas e a altas velocidades não apresentaram o comportamento previsto pelos autores, como mostrado nas figuras 24 e 25, o que influenciou na proposta do presente trabalho.

Nas amostras solidificadas a altas velocidades a forma do perfil de microsegregação também não foi o esperado, como mostrado na Figura 24, ao invés do

perfil em U as amostras apresentaram perfis irregulares o que impediu um estudo mais detalhado por parte dos autores. Na liga solidificada a 0,1 cm/s o perfil esperado seria em forma de U, com uma concentração de soluto menor no centro da célula e concentração maior nas bordas. Porém o perfil encontrado pelos autores foi em forma de W, como mostrado na Figura 25, onde o centro da célula apresenta uma região rica em soluto. Os autores propõem duas teorias para o fenômeno encontrado, a teoria do mecanismo de diminuição do espaçamento celular, devido à aceleração da velocidade de escaneamento a partir do fundo da poça fundida até a borda, o que conduz a um gradiente de espaçamento celular, com espaçamentos maiores na borda e menores no centro da célula. E uma segunda proposta é que em ligas solidificadas com altas taxas de super-resfriamento, a velocidade da ponta da célula é maior que as velocidades longe da interface, então o coeficiente de partição, k , seria dependente da velocidade de crescimento, v , e mais soluto é aprisionado no centro da célula do que nas bordas, porém este fenômeno foi observado em amostras com taxas de crescimento de 0,1 cm/s, o que para os autores contradiz a teoria.

No trabalho de Wang, Prasad e Matthys [42] foi proposto um modelo de microsegregação para calcular a distribuição de soluto no sólido com solidificação rápida de um líquido superresfriado. O modelo se baseia no modelo de Brody/Flemings⁵, que considera um volume elementar em forma de uma placa unidimensional entre o espaçamento de dois braços dendríticos, para a solução dos problemas de transferência de calor e massa. No modelo, o tamanho dessa região é constante e o fluxo de soluto não entra nem sai do volume de controle. O soluto é distribuído uniformemente e a temperatura também é considerada uniforme ao longo do volume de controle. As propriedades físicas da liga são constantes e efeitos convectivos ou de contração de solidificação são negligenciados. O modelo também permite a difusão do soluto nas fases sólida e líquida e permite uma variação de temperatura devido à recalescência. A partir destas considerações são definidas as equações para transferência de calor e massa como processos difusivos no interior da liga solidificada e também são definidas as relações cinéticas para a interface em movimento para descrever as condições iniciais e de contorno necessárias para resolução do modelo.

⁵ H. D. Brody and M. C. Flemings. Trans. AIME 236 (1966) 615.

A Figura 26 representa o perfil de distribuição de soluto (concentração %massa versus distância) mostrando uma região central rica em soluto e o avanço da solidificação mostrando a região onde ocorre a recalescência e a região de crescimento após a recalescência, numa liga de Al-Cu com uma elevada taxa de resfriamento.

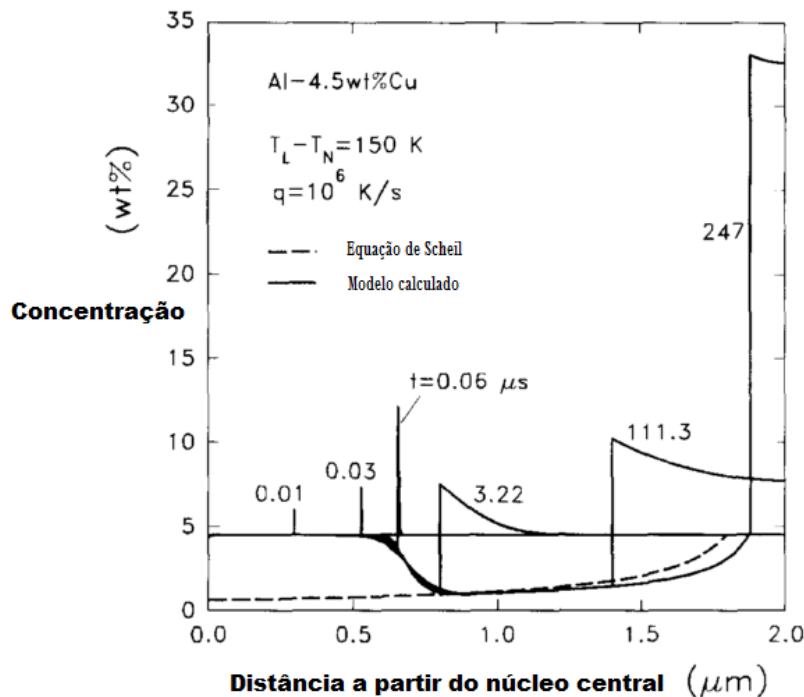


Figura 26. Perfil de distribuição da concentração de soluto no volume de controle na solidificação de uma liga Al-4,5%Cu com uma taxa de solidificação $q = 10^6 \text{ K/s}$, superresfriamento $\Delta T = 150 \text{ K}$ e espaçamento dendrítico $\lambda = 4 \mu\text{m}$ [42].

Na Figura 27 os autores mostram a influência do superresfriamento no perfil de distribuição de soluto em relação à fração de sólido formado. Com o aumento do superresfriamento ocorre um aumento de concentração de soluto no centro da dendrita. No presente trabalho, também foi investigada a influência do superresfriamento no perfil de microsegregação do sólido formado.

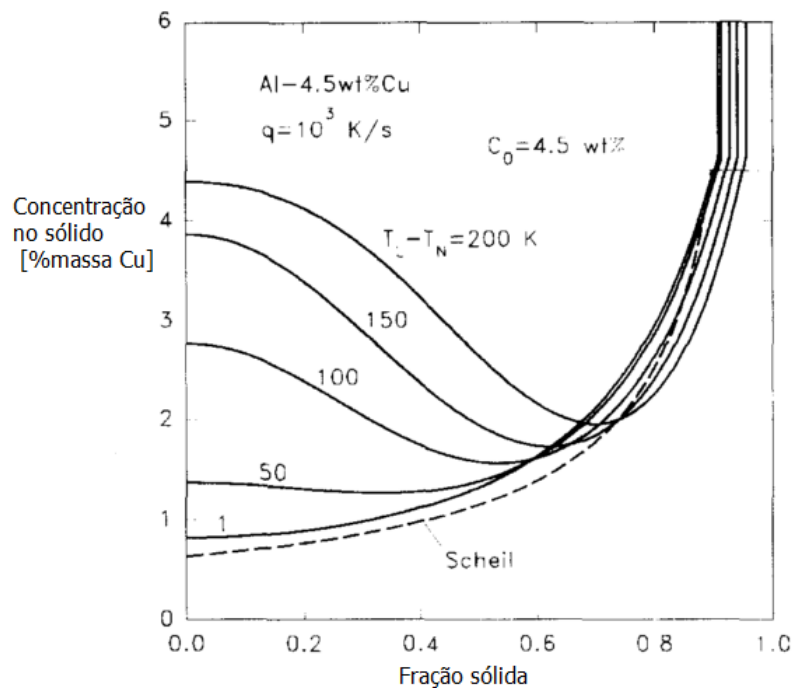


Figura 27. Perfil de distribuição de soluto no sólido com vários superresfriamentos e $\lambda = 4 \mu\text{m}$ [42].

A partir dos estudos, em processos a altas velocidades, de distribuição de soluto num sistema Ag-Cu de Boettinger et al [4], onde os autores encontram um perfil de microsegregação na liga solidificada, com uma forma diferente da esperada para processos deste tipo, surge o interesse em estudar os fenômenos envolvidos na solidificação e especificamente o interesse nos estudos dos fenômenos difusivos de transferência de calor e massa, para verificar as causas deste tipo de distribuição de soluto na liga, através da modelagem da solidificação do sistema Ag-Cu. No presente trabalho faremos uma simulação numérica da solidificação do sistema Ag-Cu num ambiente superresfriado para determinar o perfil de microsegregação da liga. A partir do modelo utilizado podemos avaliar o perfil de distribuição de soluto no sólido formado, e será feita uma comparação com o modelo experimental da literatura. Mesmo apresentando métodos de solidificação diferentes, temos a mesma composição nominal da liga do trabalho de Boettinger et al, [4] e um ambiente livre superresfriado como no trabalho de Wang, Prasad e Matthys, [42] e ainda, as comparações serão feitas através das condições da cinética de crescimento, com faixas de velocidade iguais.

3.2. Modelo numérico

3.2.1. Considerações iniciais

Na seção (2.1.3) foi apresentado o modelo descritivo para solidificação por atomização por impulsão das gotas metálicas a partir dos estudos desenvolvidos por Heringer [5], listando os fenômenos de transporte envolvidos, bem como a interação entre as gotas e os transportes envolvidos no interior das mesmas, especificando as condições iniciais e de contorno e simplificações necessárias para os problemas de transferência de calor e massa durante a solidificação das gotas. O que permitiu definir o modelo matemático determinando as equações de balanço para os fenômenos de transporte envolvidos na solidificação das gotas, as relações termodinâmicas e o modelo de microsegregação.

Nesta seção faremos a descrição do modelo numérico usado [5, 6] para solução destas equações diferenciais a partir da discretização destas equações através do método dos volumes finitos. Neste método tem-se a partição do volume de controle (Figura 2) em pequenos volumes finitos gerando a malha computacional, as variáveis médias são consideradas uniformes em cada volume finito. A resolução do modelo numérico usado se baseia na integração das equações descritivas para cada partição do volume de controle, usando especificações inerentes ao método, obtendo as equações algébricas lineares que são resolvidas pelo algoritmo desenvolvido. No modelo numérico a definição das variáveis descritivas do meio bifásico é feita tomando médias volumétricas das grandezas em um volume elementar representativo para uma mistura sólido/líquido. As descrições de transferência de calor e massa para o meio bifásico são feitas tomando médias volumétricas, dos balanços microscópicos das grandezas correspondentes. Isto para um ponto qualquer no volume de controle, sem ter que fazer distinção entre as fases [5].

A definição das grandezas descritivas utilizadas no modelo numérico [5] serão representadas a seguir, onde w é a fração mássica, m_i é a massa da espécie i , m é a massa total do sistema. w é definido por:

$$w = 100 \frac{m_i}{m}, \text{ com } [w] = \% \text{ massa} \quad (47)$$

Se tratando se uma liga binária, onde duas fases estão presentes: a fase sólida, s, e a fase líquida, l, podemos definir:

- A fração mássica média de soluto no sólido, $\langle w^s \rangle$:

$$\langle w^s \rangle = \frac{1}{V^{ER}} \int_{V^{ER}} \gamma^s w \, dV ; \quad (48)$$

- A fração mássica média intrínseca de soluto no sólido, $\langle w^s \rangle^s$:

$$\langle w^s \rangle^s = \frac{1}{V^s} \int_{V^{ER}} \gamma^s w \, dV ; \quad (49)$$

- A fração mássica média de soluto no líquido, $\langle w^l \rangle$:

$$\langle w^l \rangle = \frac{1}{V^{ER}} \int_{V^{ER}} \gamma^l w \, dV ; \quad (50)$$

- A fração mássica média intrínseca de soluto no líquido, $\langle w^l \rangle^l$,

$$\langle w^l \rangle^l = \frac{1}{V^l} \int_{V^{ER}} \gamma^l w \, dV. \quad (51)$$

Nas equações acima, γ^s e γ^l são as funções de presença das fases sólida e líquida, respectivamente. Elas valem 1 se a posição no V^{ER} for para a fase correspondente e 0 em outros lugares. As grandezas $\langle w^s \rangle$ e $\langle w^s \rangle^s$, $\langle w^l \rangle$ e $\langle w^l \rangle^l$ estão relacionadas por:

$$\langle w^s \rangle = g^s \langle w^s \rangle^s, \quad (52)$$

$$\langle w^l \rangle = g^l \langle w^l \rangle^l. \quad (53)$$

A grandeza g^s é a fração volumétrica de sólido na escala do V^{ER} . Ela pode ser interpretada como uma tomada da média da porção sólida no V^{ER} :

$$g^s = \frac{1}{V^{ER}} \int_{V^{ER}} \gamma^s dV. \quad (54)$$

O mesmo vale para a função g^l . Por simplificação vamos utilizar no texto : $g^l = 1 - g^s$. A fração mássica média, $\langle w \rangle$, pode ser interpretada como a fração mássica da mistura sólido e líquido presente no V^{ER} , dada por :

$$\langle w \rangle = g^s \langle w^s \rangle^s + (1 - g^s) \langle w^l \rangle^l. \quad (55)$$

A Figura 28 mostra o volume elementar representaivo, V^{ER} , onde são tomados os valores das médias volumétricas das grandezas descritivas, para uma mistura sólido/líquido.

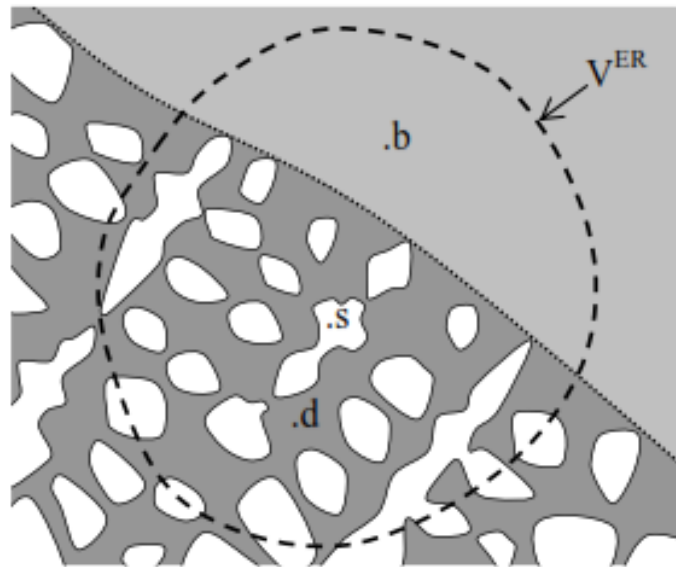


Figura 28. Volume elementar que contém a frente de solidificação. Mostrando o volume elementar representativo, V^{ER} , a zona pastosa, m, o líquido livre, b, o líquido interdendrítico, d, e o sólido dendrítico, s [5].

Considerando um volume elementar que é parcialmente preenchido pela zona pastosa, Figura 28, temos algumas definições complementares: V^m é o volume ocupado pela zona pastosa, m, no V^{ER} . A fração de sólido em V^m por outra fração de volume médio, desta vez tomando V^m , chamada de fração volumétrica interna de sólido, g^{sm} :

$$g^{sm} = \frac{1}{V^m} \int_{V^{ER}} \gamma^s dV. \quad (56)$$

A fração da zona pastosa é dada pela relação entre V^m e V^{ER} , dada por :

$$g^m = V^m/V^{ER}, \quad (57)$$

Pela combinação das equações 53 e 55, temos :

$$g^s = g^m g^{sm}. \quad (58)$$

No presente trabalho consideramos que as fases são distribuídas homogeneamente no V^{ER} , para ser possível a tomada das médias para originar as equações, de acordo como modelo utilizado e o algoritmo desenvolvido para resolver as equações. A fração volumétrica de sólido, g^s , calculada pela equação 57 é homogênea no V^{ER} . Com uma abordagem semelhante a Wang e Beckermann [39] foram definidas três regiões para a tomada das médias para originar as equações: a fase sólida, o líquido em contato com o sólido e o líquido livre, externo ao envelope do grão. A separação entre os dois líquidos é feita pela definição de um envelope de grão que contém tanto a fase líquida quanto a sólida e a morfologia do envelope é mais acessível do que as dendritas que ele contém. Uma aproximação pode ser feita considerando o envelope como sendo uma esfera.

O índice d, nas equações seguintes, corresponde ao líquido interdendrítico na zona pastosa, e o índice b corresponde ao líquido livre, exterior à zona pastosa. Logo, o volume total de líquido é $V^l = V^d + V^b$. A fração volumétrica do líquido d, g^d , e a fração volumétrica do líquido b, g^b , são dadas por :

$$g^d = g^m - g^s = g^m (1 - g^{sm}); \quad (59)$$

$$g^b = 1 - g^m. \quad (60)$$

Para uma melhor compreensão do texto, g^d e g^b serão substituídos por suas funções g^m , g^s e/ou g^{sm} . Logo, as médias $\langle w^l \rangle^l$, $\langle w^d \rangle^d$ e $\langle w^b \rangle^b$, são correlacionadas por :

$$\langle w \rangle^l = [(g^m - g^s) \langle w^d \rangle^d + (1 - g^m) \langle w^b \rangle^b] (1 - g^s)^{-1}. \quad (61)$$

O que nos permite escrever :

$$\langle w \rangle = g^m [g^{sm} \langle w^s \rangle^s + (1 - g^{sm}) \langle w^d \rangle^d] + (1 - g^m) \langle w^b \rangle^b. \quad (62)$$

3.2.2. Distribuição de soluto entre as fases

Considerando que m/b é a interface entre a zona pastosa, m, e o líquido livre, b, deduz-se que na interface a troca entre o líquido livre, b, e o sólido, s, é nula. Significa que $A^{s/b}$ que se situa entre a superfície entre o sólido, s, e o líquido, b, é:

$$A^{s/b} = 0. \quad (63)$$

Por consequência:

$$A^{m/b} = A^{d/b}, \quad (64)$$

$$V^{m/b} = V^{d/b}. \quad (65)$$

Fase sólida s: No modelo difusivo adotado no presente trabalho a difusão do soluto no sólido é negligenciada. Para o pressuposto da equação 63, para um sólido presente no V^m :

$$\frac{\partial}{\partial t} (g^{sm} \langle \rho^s w^s \rangle^s) = \frac{1}{V^m} \int_{A^{s/d}} \rho^s w^s \mathbf{v}^{s/d} \cdot \mathbf{n}^{s/d} dA, \quad (66)$$

Que foi aplicado ao fato de que todo o sólido do V^{ER} está interno no V^m . Também é aplicada a hipótese de que não há troca de massa através da interface s/d. Se $w^{s/d}$ representa a fração mássica média de sólido na superfície, tomando a superfície sólido/líquido $A^{s/d}$ no V^m , onde a massa volumétrica é uniforme, a equação anterior pode ser escrita:

$$\frac{d}{dt} (g^{sm} \langle w^s \rangle^s) = w^{s/d} \frac{dg^{sm}}{dt}, \quad (67)$$

Em consequência da equação 63, temos: $A^{s/d} = A^{s/l}$ e $w^{s/d} = w^{s/l}$. A fração mássica da interface sólido/líquido depende das condições presentes localmente durante o crescimento.

Fase líquida d: é o líquido interdendrítico e, nós consideramos difusão completa do soluto nesta fase. Temos que:

$$\langle w^d \rangle^d = w^{l/s} (= w^{d/s}). \quad (68)$$

Fase líquida b: através da fronteira m/b, que é o intercâmbio entre o líquido livre, b, e o líquido interdendrítico, d. Podemos escrever uma equação para expressar o equilíbrio de soluto na fase líquida, b, por $\alpha = b$, $\beta = d$, $g^\alpha = (1 - g^m)$, $D_i^{*\alpha} = D^l$, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - g^m) \langle \rho^b w^b \rangle^b] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[(1 - g^m) \rho^b D^l r^2 \frac{\partial \langle w^b \rangle^b}{\partial r} \right] + \frac{1}{V_{ER}} \int_{A^{b/d}} (\rho^b w^b \mathbf{v}^{b/d} + \mathbf{j}^b) \cdot (-\mathbf{n}) dA,$$

(69)

Onde foi utilizado, $\mathbf{n}^{b/d} = -\mathbf{n}$, em consideração à geometria esférica da zona pastosa. O primeiro termo da integral de superfície é causado pelo movimento da frente de solidificação e o segundo termo é o fluxo difusivo (microscópico) de soluto através da fronteira b/d. O saldo de soluto na fronteira b/d exige que:

$$(\rho^b w^b \mathbf{v}^{b/d} + \mathbf{j}^b) = (\rho^d w^d \mathbf{v}^{d/b} + \mathbf{j}^d). \quad (70)$$

Denotamos $w^{d/b}$ como a fração mássica média da superfície na fronteira d/b. Neste sentido, $\rho^d w^{d/b} \mathbf{v}^{d/b}$, é o fluxo médio de soluto, devido ao movimento da fronteira d/b. O fluxo difusivo médio da superfície na interface d/b é denotado por $j^{d/b}$, e é dado por :

$$j^{d/b} = -\rho^d D^l \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{r=R^{d/b}}. \quad (71)$$

Utilizaremos a denotação m/b ao invés de d/b, pela forma da fronteira entre os líquidos d e b, vamos utilizar $\mathbf{v}^{d/b} = \mathbf{v}^{m/b}$; $R^{d/b} = R^{m/b}$ e $A^{d/b} = A^{m/b}$. O resultado com a uniformidade de massa volumétrica é :

$$\frac{\partial}{\partial t}[(1 - g^m) \langle w^b \rangle^b] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[(1 - g^m) D^l r^2 \frac{\partial}{\partial r} \langle w^b \rangle^b \right] - \frac{A^{m/b}}{V^{ER}} \left(v^{m/b} w^{d/b} - D^l \frac{\partial w}{\partial r} \Big|_{r=R^{m/b}} \right) \quad (72)$$

A grandeza w na superfície m/b é considerada igual à média na superfície $w^{m/b}$. Utilizando a consideração de que o soluto é completamente miscível na fase líquida interdendrítica, d , temos :

$$w^{m/b} = \langle w^d \rangle^d. \quad (73)$$

Para o valor da integral para o fluxo difusivo na equação 69, temos ($w^{d/b} - \langle w^b \rangle^b$) e o último termo da equação é avaliado por esta equação que será usada para determinar $\langle w^b \rangle^b$:

$$\frac{1}{V^{ER}} \int_{A^{b/m}} \mathbf{j}^b \cdot \mathbf{n}^{b/d} dA = \rho^b K \frac{A^{b/d}}{V^{ER}} (w^{b/d} - \langle w^b \rangle^b). \quad (74)$$

3.2.3. Frente de solidificação

Como já foi estabelecido anteriormente, a zona pastosa cresce radialmente a partir do centro do domínio, com a velocidade da ponta da dendrita. A zona pastosa é delimitada por uma linha imaginária que separa os dois líquidos. Num volume de controle qualquer dentro da gota que contém, eventualmente, a fronteira de solidificação. Para definir a fração pastosa, g^m , que neste caso, de simetria esférica, depende apenas da posição na fronteira de solidificação, $R^{m/b}$. Temos:

$$g^m = f(R^{m/b}). \quad (75)$$

A posição pode ser facilmente determinada, se a taxa de crescimento é função da temperatura da frente de solidificação $T^{m/b}$:

$$R^{m/b} = \int_{t_0}^t v^{m/b}(T^{m/b}(\tau)) d\tau + R_0^{m/b}. \quad (76)$$

Onde $R_0^{m/b}$ é a última posição da frente da zona pastosa e t_0 é o instante correspondente a esta posição. A velocidade de crescimento da frente de solidificação é calculada em função da temperatura $T^{m/b}$ com a relação:

$$v^{m/b}(T^{m/b}) = A(T_L - T^{m/b})^n. \quad (77)$$

3.2.4. Equilíbrio termodinâmico local

As frações mássicas da interface sólido/líquido $w^{l/s}$ e $w^{s/l}$, são calculadas a partir do diagrama de fases à temperatura local, as linhas liquidus e solidus do diagrama de fases podem ser aproximações de polinômios de grau n :

$$T^{l/s} = T_f + \sum_{i=1}^N [m_i^{l/s} (w^{l/s})^i], \quad (78)$$

$$T^{s/l} = T_f + \sum_{i=1}^N [m_i^{s/l} (w^{s/l})^i]. \quad (79)$$

De acordo com hipóteses feitas para tomada das médias do balanço térmico, a temperatura T do meio bifásico para uma determinada posição na zona pastosa :

$$T^{l/s} = T^{s/l} = T. \quad (80)$$

O mesmo para a frente de solidificação, onde temos :

$$T^{m/b} = T. \quad (81)$$

3.2.5. Reação eutética

Se a temperatura atingir o ponto eutético na consideração que a reação eutética é desencadeada :

$$T = T_E, \quad (82)$$

e

$$w^{l/s} = w_E . \quad (83)$$

Isto exclui a possibilidade de superresfriamento eutético.

A transformação eutética dura enquanto :

$$\langle H \rangle > C^s T_E \quad (84)$$

E a variação da fração sólida é calculada por:

$$dg^s = -\frac{1}{L} d\langle H \rangle. \quad (85)$$

3.3. Resultados e Discussões

3.3.1. Cálculos do modelo

Durante a revisão bibliográfica, no presente trabalho, discutimos sobre os principais parâmetros que influenciam na solidificação de ligas binárias, apresentamos as características e considerações necessárias para a descrição e resolução do modelo físico utilizado no presente trabalho.

Nesta seção vamos definir as propriedades termofísicas do sistema estudado e as condições gerais para os cálculos do modelo. Os resultados são considerados a partir de superresfriamentos iniciais, $\Delta T = 5$ K, $\Delta T = 10$ K e $\Delta T = 30$ K. Alguns parâmetros são mantidos inalterados, como o tamanho da gota, $R = 125$ μm , o coeficiente de transferência de calor do fluido que envolve a gota, $h_c = 490$ W / $\text{m}^2\cdot\text{K}$ e a composição inicial $w_1 = 15\%$ massa Cu. Para o modelo numérico usado foi adotada uma malha de 40 volumes, para uma gota de 250 μm de diâmetro. A resolução do modelo se baseia no método dos volumes finitos e a tomada das médias das grandezas descritivas é feita no volume elementar representativo (Figura 28), apresentadas nas referências [5, 6].

A Tabela 1 mostra as propriedades termofísicas da liga Ag-Cu necessárias para os cálculos.

Tabela 1. Condições gerais e propriedades para os cálculos.

Propriedade	Valor	Unidade	Descrição	Referência
D_l	$2,1 \times 10^{-9}$	$m^2.s^{-1}$	Coeficiente de difusão no líquido	[4]
$T_m\Gamma$	$1,5 \times 10^{-7}$	K.m	Capilaridade	[4]
L	1674720000	J.m ⁻³	Entalpia de fusão	[46]
K	293,076	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Condutividade térmica	[46]
C	405,697	J.Kg ⁻¹ .K ⁻¹	Calor específico	[46]
D_0	$1,22 \times 10^{-7}$	$m^2.s^{-1}$	Termo pré-exponencial da equação 15	[45]
Q	41800	J.mol ⁻¹	Coeficiente de ativação da equação 15	[45]
T_f	961,78	°C	Temperatura de fusão da Ag pura	[11]
T_E	779,1	°C	Temperatura eutética	[11]
T_∞	100	°C	Temperatura do gás envolvente	[5]
A	$3,572 \times 10^{-6}$	m.s ⁻¹	Constante de proporcionalidade da eq. 77	[5]
n	2,7	[1]	Expoente da equação 77	[5]

3.3.2. Caminhos de solidificação

Para uma melhor análise dos resultados obtidos no presente trabalho vamos avaliar os caminhos de solidificação seguidos pela fração sólida, fração mássica média, entalpia média e temperatura. Bem como os caminhos termodinâmicos seguidos pela entalpia, fração sólida e fração mássica média.

As condições para os cálculos são as apresentadas na Tabela 1, as medidas são feitas em três posições ($R=0$, $R=1/2$ e $R=1$). As Figuras 29, 30 e 31 mostram o histórico da solidificação de uma gota metálica num sistema Ag-15%Cu, com um superresfriamento inicial, $\Delta T = 30$ K.

A Figura 29 mostra a variação da fração sólida em relação ao tempo de solidificação.

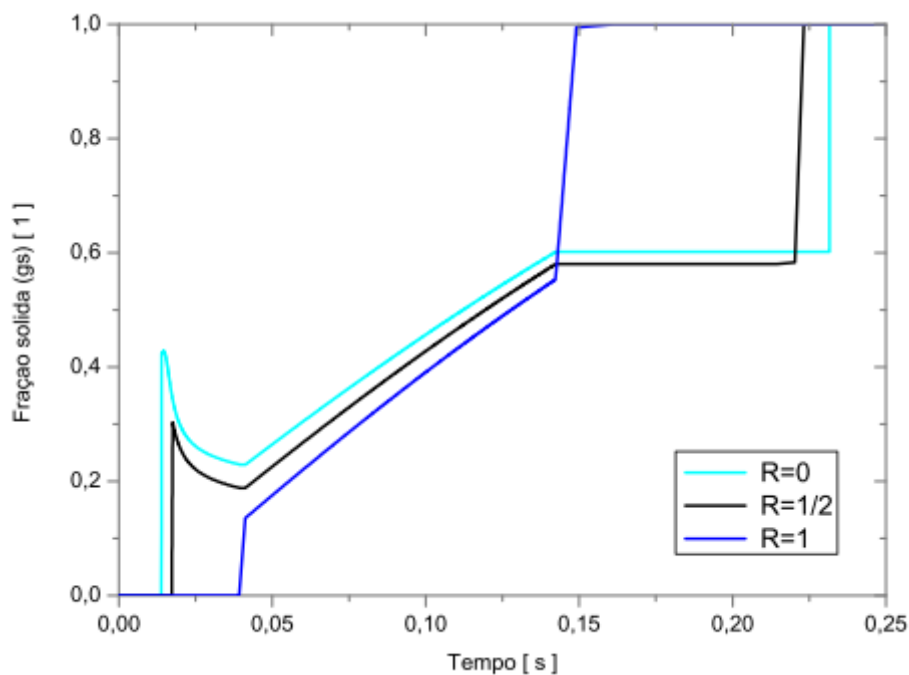


Figura 29. Evolução da fração sólida durante a solidificação da gota metálica de um sistema Ag-Cu, nas posições indicadas. Medidas feitas numa malha de 40 volumes, e raio da gota como sendo 125 μm .

As Figuras 30 e 31 mostram a variação da entalpia e da temperatura, respectivamente, em relação ao tempo de solidificação.

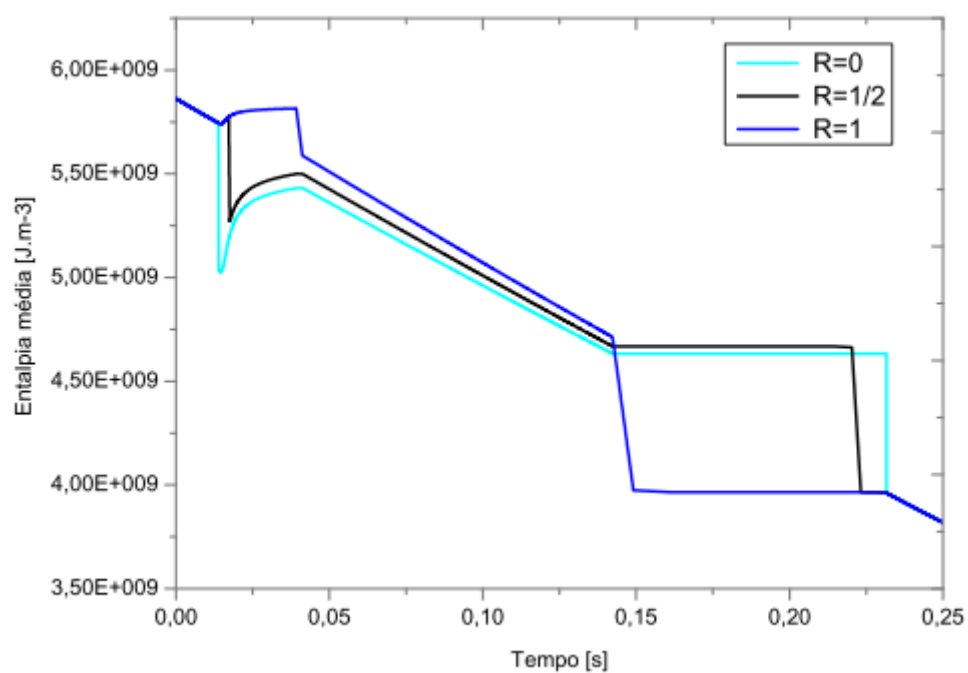


Figura 30. Evolução da entalpia durante a solidificação de um sistema Ag-Cu nas posições indicadas, com $\Delta T=30$ K.

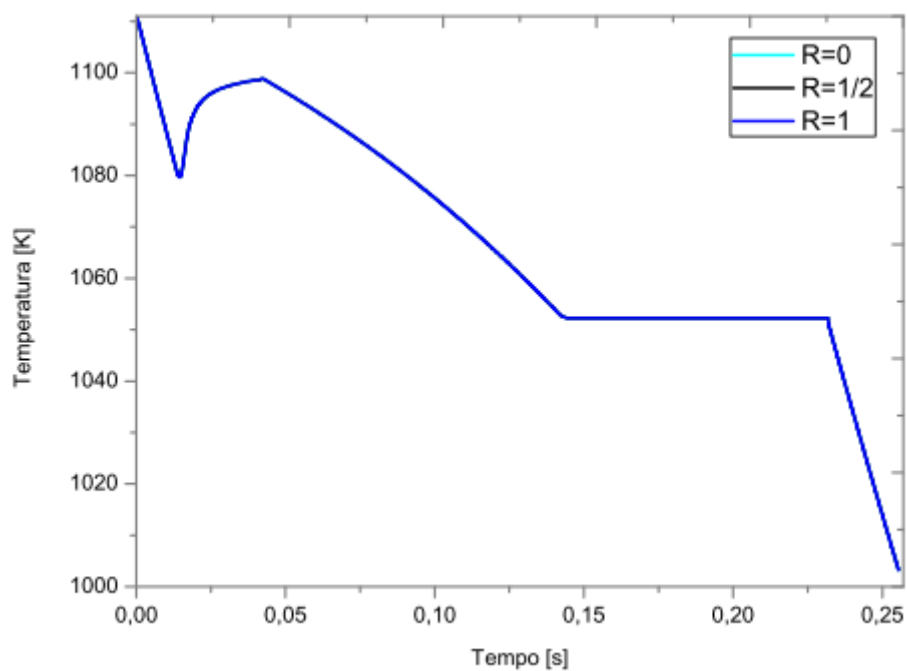


Figura 31. Evolução da temperatura durante a solidificação da gota com diâmetro de 250 μm . (Ag-15%Cu).

Nas Figuras 29, 30 e 31 observa-se uma queda na temperatura nos primeiros milésimos de segundos após a nucleação, quando a liberação de entalpia local ainda é menor que a extração de calor para fora do sistema, pois o sólido formado ainda é pequeno, logo em seguida a temperatura volta a aumentar, quando a energia no interior do sistema é maior que o fluxo de calor externo, a solidificação já começou e durante o processo a entalpia diminui e a fração sólida aumenta em contrapartida da diminuição da temperatura neste mesmo período, até que a gota esteja totalmente solidificada. Essa diminuição da temperatura conduz a um aumento no super-resfriamento e consequentemente um aumento na velocidade da frente de solidificação. Com o avanço da frente de solidificação e aumento do volume da zona pastosa, temos uma diminuição da entalpia, chegando a um mínimo, seguida de um aumento abrupto de entalpia de fusão liberada, que é maior que o fluxo de calor convectivo no fluido que envolve a gota e neste mesmo período observamos um aumento seguido de uma diminuição da fração de sólido volumétrica, durante a recalescência.

Numa análise global da solidificação, durante a recalescência, a gota aumenta sua temperatura em todo seu volume, devido ao seu pequeno tamanho, a fração da zona pastosa diminui, mas ainda mantém o avanço da solidificação e o crescimento da fração sólida global do sistema. Localmente nós observamos uma diminuição da fração sólida com o aumento da temperatura, então ocorre a refusão do sólido, onde a diminuição da fração de zona pastosa local é menor que o crescimento global da frente de solidificação em um meio livre super-resfriado. Logo a fração sólida global é sempre crescente, mesmo com a refusão local. A entalpia global do sistema também é decrescente, mesmo com a refusão local, onde há um aumento na entalpia local.

A reação eutética é caracterizada pelo platô isotérmico entre, aproximadamente, 15 s e 25 s, onde a temperatura eutética é alcançada. A entalpia na superfície da gota apresenta um grande decréscimo durante a reação eutética, mas a entalpia interna do sistema permanece constante antes e depois da reação eutética. Durante a transformação eutética a temperatura é constante. Devido à composição hipoeutética do sistema teremos a formação de sólido α (dendritas) e eutético interdendrítico.

O histórico da fração mássica média da mistura sólido/líquido, $\langle w \rangle$, está representada na Figura 32, onde observamos que em $R=0$, (região de nucleação), onde tem menos soluto no início da solidificação, a fração mássica é menor devido à rejeição

de soluto a partir do sólido para dentro do líquido livre na frente de solidificação, em seguida ocorre segregação de soluto e posteriormente o soluto é distribuído dentro do líquido por difusão, para distâncias maiores.

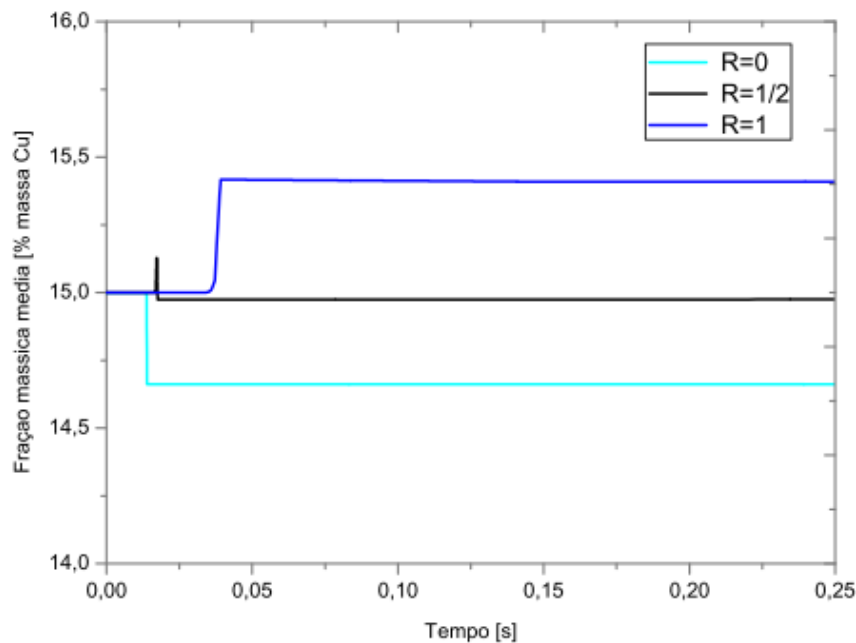


Figura 32. Evolução da fração mássica média, $\langle w \rangle$, durante a solidificação do sistema Ag-15%Cu.

Para $R=1/2$, na Figura 32, a fração mássica evolui de acordo com o volume de controle na frente de solidificação, onde o primeiro sólido formado tem composição igual à composição nominal da liga, em seguida ocorre rejeição de soluto na interface, caracterizado pelo crescimento da fração mássica média, devido à formação de sólido e rejeição de soluto no líquido na frente de solidificação. Quando a fração mássica média aumenta, ela atinge um máximo e depois começa a diminuir, à medida que também diminui a fração sólida, isto se explica pelo pressuposto de refusão local do sólido. Quando o volume líquido se torna completamente pastoso, a fração mássica da mistura é menor que a composição nominal da liga, mas muito próximo deste valor (indicação de segregação negativa). Devido ao pressuposto pelo modelo usado, de que há completa difusão no líquido, a composição de líquido é considerada igual à composição da mistura sólido/líquido na interface de solidificação.

As figuras 33, 34 e 35 mostram os caminhos termodinâmicos de solidificação de uma gota metálica de 250 μ m de diâmetro num sistema Ag-15%Cu, com um superresfriamento inicial de 30 K, nas posições indicadas ($R=0$, $R=1/2$ e $R=1$). Os caminhos termodinâmicos serão representados pelos números correspondentes nas Figuras e representam as etapas seguidas pela entalpia, fração mássica e fração sólida.

A Figura 33 mostra a variação da entalpia em relação à temperatura.

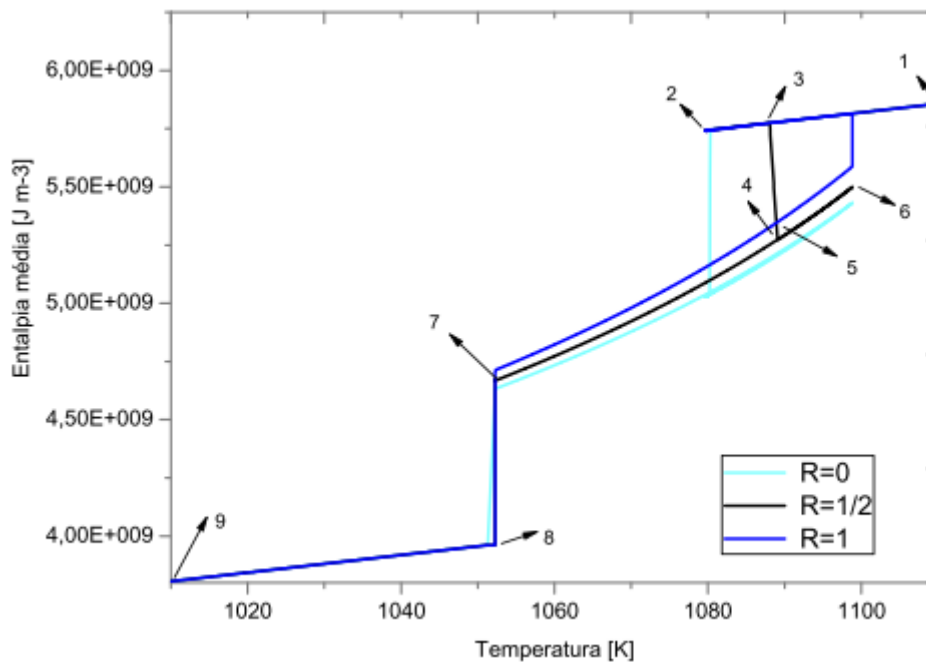


Figura 33. Caminho termodinâmico de solidificação de uma gota metálica do sistema Ag-Cu, nas três posições indicadas, com uma superresfriamento inicial de 30 °C, gota com 250 μ m de diâmetro.

As Figuras 34 e 35 mostram a variação da fração mássica e da fração sólida, respectivamente, em relação à temperatura, à medida que a liga é resfriada.

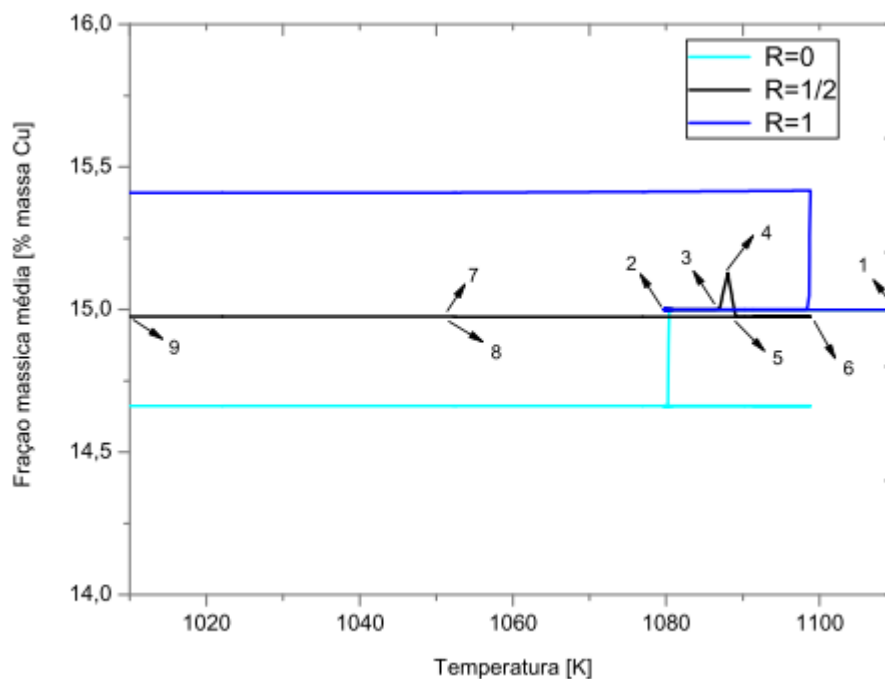


Figura 34. Evolução da fração mássica média em relação à temperatura, nas três posições indicadas. Medidas tomadas para uma malha de 40 volumes.

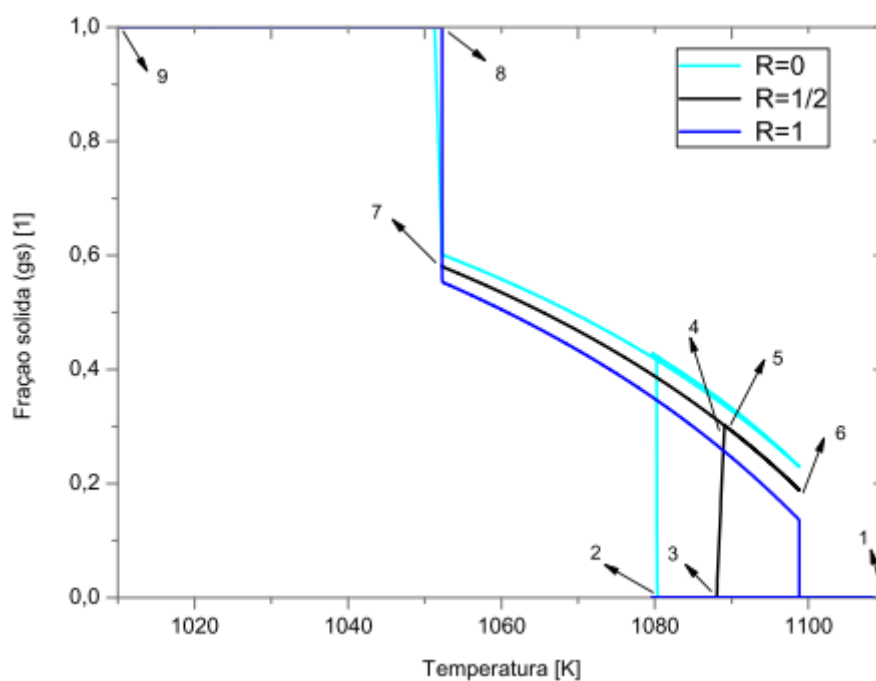


Figura 35. Caminho de solidificação de uma gota metálica num sistema Ag-Cu, nas três posições indicadas.

Os caminhos de solidificação seguidos pela entalpia, fração mássica média e fração sólida, mostrados para a posição $R=1/2$, nas Figuras 33, 34 e 35, serão listados a seguir:

1→2 : resfriamento do líquido;

2→3 : aumento da temperatura do líquido à frente da interface;

3→4 : aumento da fração sólida e da fração mássica média e diminuição da entalpia, crescimento da frente de solidificação com um pequeno aumento da temperatura;

4→5 : diminuição da fração mássica e aumento da fração sólida, difusão no líquido mesmo com aumento da temperatura;

5→6 : diminuição da fração sólida local e aumento na entalpia local e aumento da temperatura;

6→7 : aumento da fração sólida com diminuição da temperatura, segue o avanço da solidificação da zona pastosa, até chegar na temperatura eutética ($T_E = 1052,1 \text{ K}$);

7→8 : transformação eutética;

8→9 : resfriamento do sólido até que a liga esteja completamente solidificada.

A nucleação ocorre no volume V_1 . No caminho indicado por (1→2), se dá o resfriamento do líquido e no volume V_2 ocorre o avanço do processo de solidificação da gota, com aumento da temperatura do líquido livre em (2→3), o avanço da frente de solidificação no volume V_2 vem precedido de um aumento do teor de soluto na interface, devido à rejeição de soluto a partir do sólido para o líquido livre, quando a frente chega no ponto 3 avança com este acúmulo de soluto na interface e diminuição da entalpia como mostrado em (3→4). Com o aumento da fração mássica e difusão de soluto no líquido, a fração mássica média aumenta chegando a um máximo e depois diminui (4→5), nesta fase, o volume V_2 é totalmente pastoso e a fração sólida avança mesmo com a diminuição da fração mássica média, que diminui pela difusão de soluto no líquido. No caminho (5→6) ocorre a refusão do sólido no volume V_2 , caracterizada pelo aumento da temperatura, pela diminuição da fração sólida local e aumento da entalpia local. A partir do ponto 6 a fração sólida global aumenta e a temperatura do sistema diminui. Nessa fase ocorre difusão de soluto no líquido e não há difusão de soluto no sólido, logo o modelo de Gulliver-Scheil pode ser considerado aplicado ao

modelo proposto (6→7). No intervalo de (7→8) ocorre a transformação eutética, a fração sólida aumenta, a entalpia diminui e a temperatura é constante. No intervalo (8→9) a liga é completamente solidificada.

Estas abordagens são importantes para a análise dos resultados numéricos a partir do algoritmo desenvolvido no modelo usado, pois apresentam os resultados para as grandezas envolvidas numa perspectiva termodinâmica, mostrando claramente as etapas de solidificação que o sistema sofre, o histórico da solidificação fica registrado indicando os fenômenos que ocorrem durante o processo de solidificação.

3.3.3. Uma análise local da recalescência e refusão

A recalescência é considerada um aumento na temperatura durante a solidificação de uma liga metálica. Quando a entalpia liberada no interior do sistema é maior que o calor extraído para fora do sistema. Quando a temperatura aumenta, dependendo da posição, a fração sólida também aumenta, por exemplo, na frente de solidificação, durante a recalescência o líquido livre à frente da interface também é aquecido, o super-resfriamento diminui e a velocidade de crescimento da interface também, mas a fração sólida ainda cresce em um ambiente livre superresfriado, assim a definição de recalescência ainda é preservada. Na zona pastosa o sólido está em contato com o líquido rico em soluto, e não com o líquido livre, então essa região metaestável se torna supersaturada, e com o aumento da temperatura, sofre uma refusão parcial. O aumento de entalpia se deve, em parte pelo aumento de temperatura durante a recalescência e, em parte, pela transformação de sólido em líquido, devido à refusão local. A recalescência é um fenômeno de curto prazo que ocorre durante a solidificação de um sistema livre super-resfriado e a refusão é também é um fenômeno local que ocorre em seguida da recalescência. [5]

As Figuras 36 e 37 mostram os detalhes do caminho de solidificação seguidos pela entalpia e pela fração sólida em relação ao caminho da temperatura mostrando a recalescência seguida da refusão, e ainda, a observação da recalescência em uma análise global.

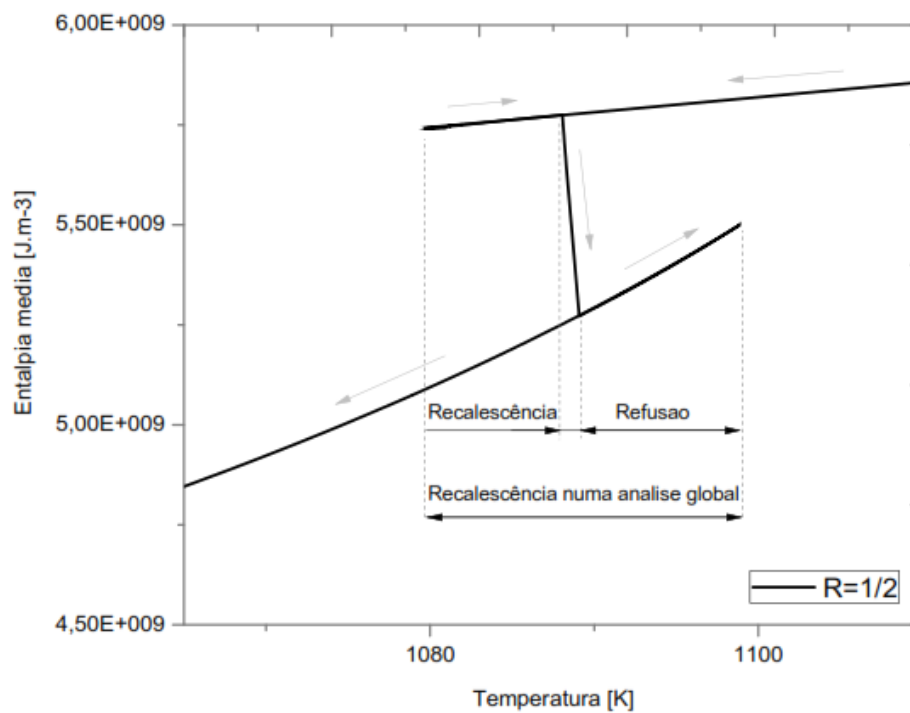


Figura 36. Detalhe do caminho de solidificação da gota mostrando a recalescência e a refusão na posição $R=1/2$ (superresfriamento inicial de 30 K).

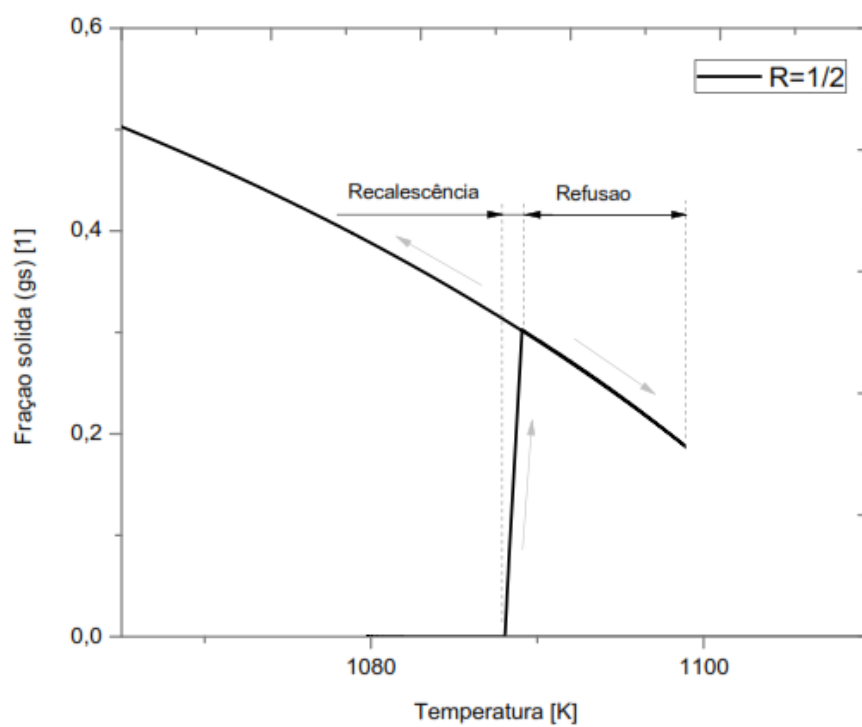


Figura 37. Detalhe do caminho de solidificação da gota mostrando a recalescência e a refusão na posição indicada (sistema Ag-Cu).

Na literatura, qualquer aumento de temperatura é considerado recalescência, e a refusão das dendritas ocorre durante o período que se segue a recalescência. [26,28,30] No presente trabalho, para validação dos resultados, comparamos com os estudos de Heringer [5], onde a recalescência e a refusão são fenômenos essencialmente locais e distintos. A fração sólida não aumenta abruptamente, durante seu crescimento ela atinge um valor máximo local, antes da refusão, depois diminui e volta a aumentar, enquanto que seu crescimento global segue com o avanço da solidificação. Vamos observar também que a recalescência e a refusão local das estruturas dendríticas também influenciam no perfil de microsegregação encontrado no sistema estudado no presente trabalho.

3.3.4. Perfil de microsegregação

As Figuras 38 e 39 representam o perfil de fração mássica e fração sólida, respectivamente, variando com raio da gota, durante a solidificação da gota metálica num sistema Ag-15%Cu, com superresfriamento inicial de 5 K.

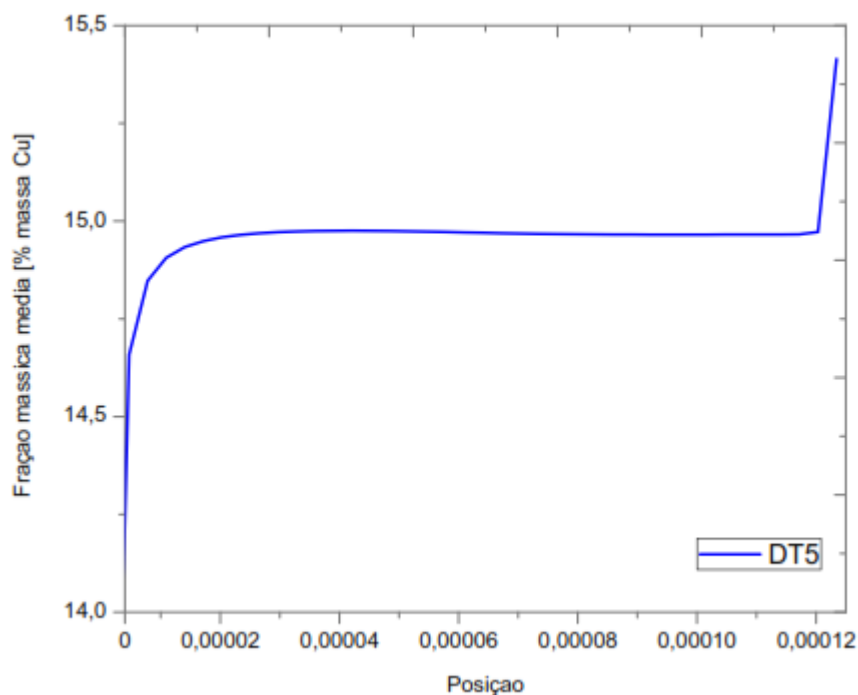


Figura 38. Perfil de da fração mássica média durante a solidificação. Sistema Ag-Cu com superresfriamento inicial de 5 K.

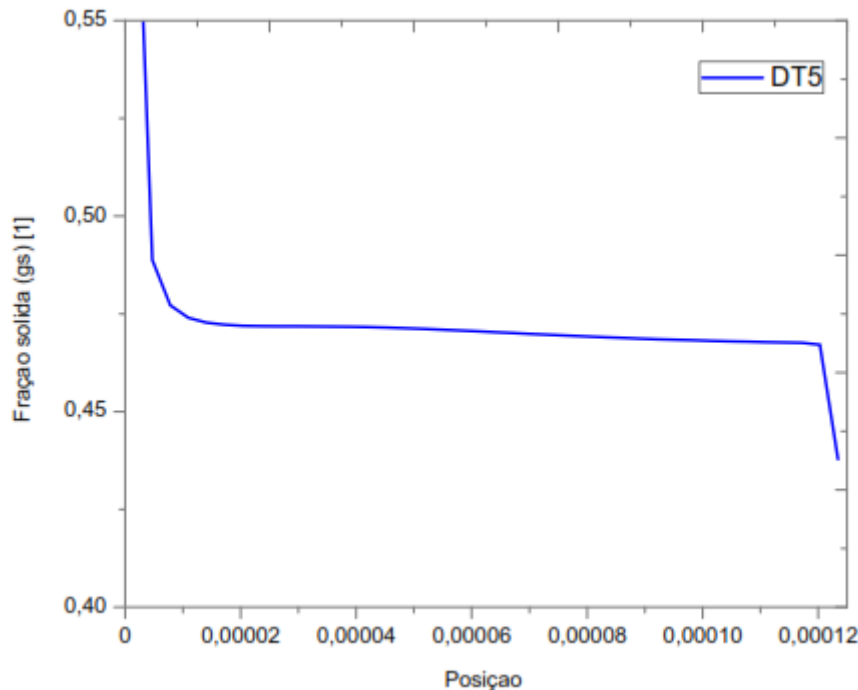


Figura 39. Perfil da fração sólida durante a solidificação. Sistema Ag-Cu com superresfriamento inicial de 5 K.

Podemos observar, a partir das Figuras 38 e 39, que na região central da gota solidificada, em $R=0$, a fração massica média da mistura sólido/líquido é baixa e a fração sólida tem valor elevado com a indicação de segregação negativa com os resultados numéricos obtidos pelo modelo, a partir do algoritmo desenvolvido para para os cálculos nestas condições. Já na ponta do sólido formado, em $R=1$, a fração mássica média tem uma valor mais elevado e fração sólida tem menor valor, com a indicação de segregação positiva nesta região. O perfil de concentração de soluto na região central durante a solidificação é influenciado pela rejeição de soluto a partir do sólido para dentro do líquido no início do processo de solidificação. Já na periferia do sólido é influenciado pelo acúmulo de soluto na frente de solidificação, onde esse líquido supersaturado avança durante a solidificação até o final do processo, o que é característico de processos de solidificação rápida.

O modelo utilizado para os cálculos no presente trabalho é um modelo multiescala, onde equações que descrevem o balanço de energia e de soluto envolvem grandezas macroscópicas em relação às microestruturas presentes. Estas equações são resolvidas de maneira acoplada àquelas que descrevem relações entre temperatura e

concentração de soluto junto à interface (escala microscópica). As frações mássicas da interface sólido/líquido $w^{l/s}$ e $w^{s/l}$, são calculadas a partir do diagrama de fases à temperatura local. No entanto, a complexidade morfológica da interface sólido/líquido não é conhecida na presente abordagem. Ou seja, não temos a geometria da interface sólido/líquido. Para contornar esta dificuldade, fazemos a mesma escolha conveniente de um volume de controle feita nos modelos de microsegregação. Tomamos um volume de controle tal como o retângulo da Figura 40, abaixo. Com isto, a distância longitudinal desde a face posicionada no centro do braço da dendrita até a interface sólido/líquido coincide com o raio do braço da dendrita. Quando da maturação dos braços de dendrita, o retângulo é totalmente sólido, o que significa 100% de sólido no hipotético volume de controle, ou seja, a fração volumétrica de sólido alfa, g_α , é igual a um. Porém, entre as dendritas existe ainda líquido rico em soluto, que irá compor o sólido eutético. Note, porém, que g_s , calculada numericamente, é a fração de sólido total (alfa mais eutético). Sendo assim, podemos correlacionar um raio normalizado do braço de dendrita, r/λ_2 , uma quantidade adimensional variando de 0 a 1, com a fração volumétrica de sólido alfa, g_α . Conhecemos em cada ponto (no centro de um Volume Elementar Representativo) o histórico da fração sólida g_s . Para obter g_α , em um dado ponto, basta dividirmos g_s pelo seu valor máximo antes da temperatura eutética.

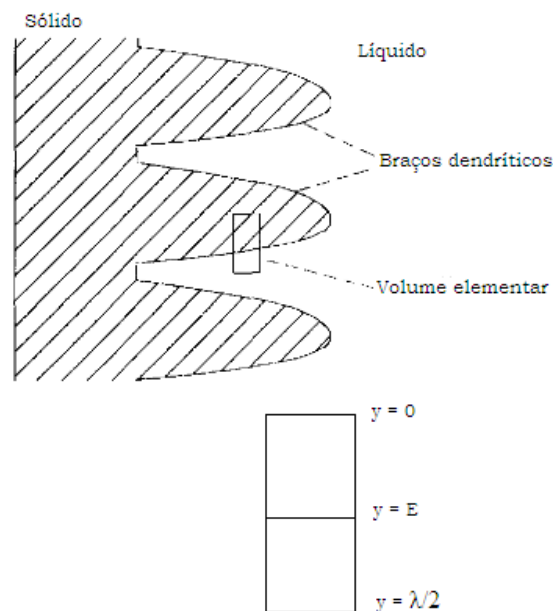


Figura 40. Modelo de microsegregação unidimensional, mostrando o volume elementar entre dois braços dendríticos [42].

Nas Figuras 41 e 42 é mostrado o histórico do perfil de distribuição de soluto no sólido formado, versus fração sólida, justificado anteriormente, sendo que a Figura 41 mostra o gráfico da concentração de soluto no sólido versus a fração sólida g_s , que é a fração de sólido total formada pelo sólido alfa mais sólido eutético, e a Figura 42 mostra o gráfico da concentração de soluto no sólido versus a fração alfa de sólido formado. Estes gráficos são plotados incluindo a região onde ocorre a refusão parcial das estruturas, com diferentes superresfriamentos, $\Delta T = 5$ K, $\Delta T = 10$ K e $\Delta T = 30$ K, na posição $R = 0$.

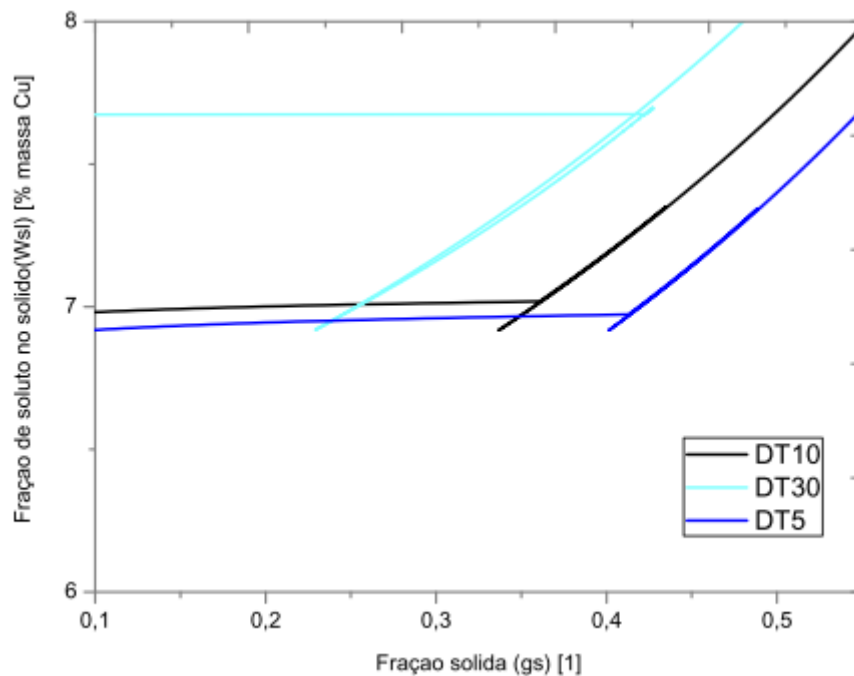


Figura 41. Perfil de distribuição de soluto da liga Ag-Cu, mostrando a região onde ocorre a refusão do sólido, durante o processo de solidificação da liga.

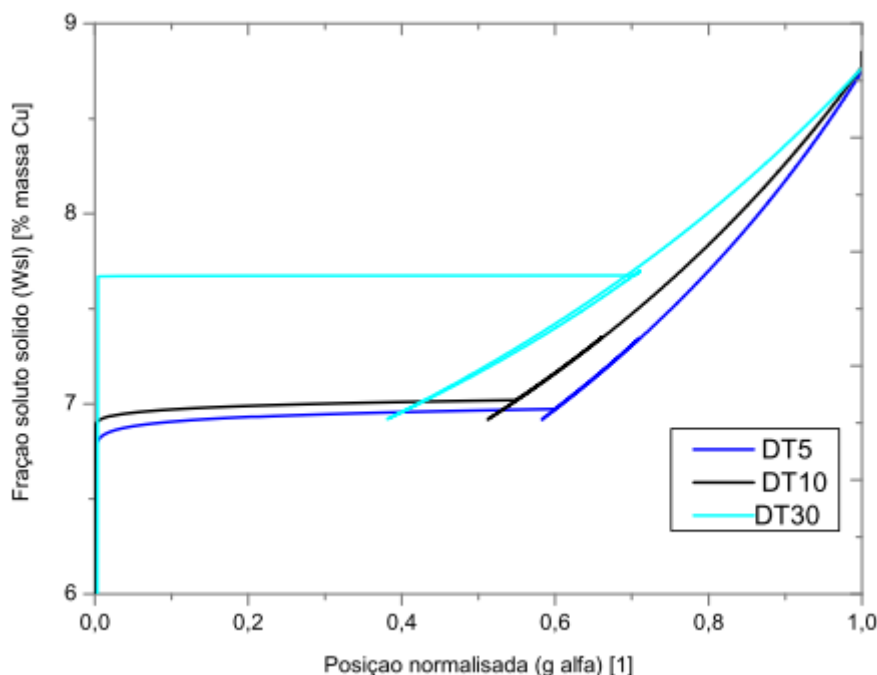


Figura 42. Perfil de microsegregação numa posição normalizada para os três superresfriamentos.

O modelo utilizado permite o registro de todas as etapas que ocorrem durante o processo de solidificação, mas para efeito de comparação com a literatura apresentada, o perfil de distribuição de soluto é feito após a solidificação, já com o sólido formado, então nas Figuras 43 e 44 são mostrados os perfis de distribuição de soluto eliminando a etapa de refusão local. As Figuras representam a concentração de soluto no volume sólido primário formado na direção de solidificação. Sendo que Figura 43 mostra a concentração de soluto no sólido em relação ao sólido total formado, α mais euético, enquanto que a Figura 44 mostra o gráfico da concentração de soluto no sólido em relação ao sólido α , g_α . A utilização do sólido α para estas Figuras foi justificado a partir da Figura 40, utilizado em modelos de microsegregação. A partir destas Figuras também podemos observar a influência do superresfriamento no perfil de microsegregação durante a solidificação rápida de uma liga binária.

Vimos que em algumas literaturas [4, 42-44] o perfil de distribuição de soluto na liga solidificada apresenta uma região central rica em soluto.

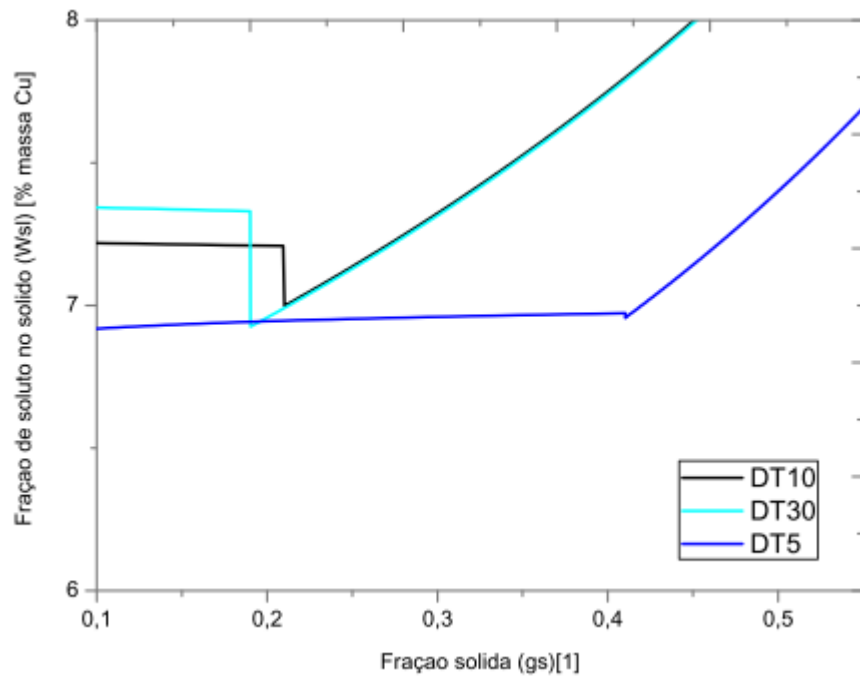


Figura 43. Perfil de distribuição de soluto de um sistema Ag-15%Cu solidificado rapidamente com diferentes superresfriamentos.

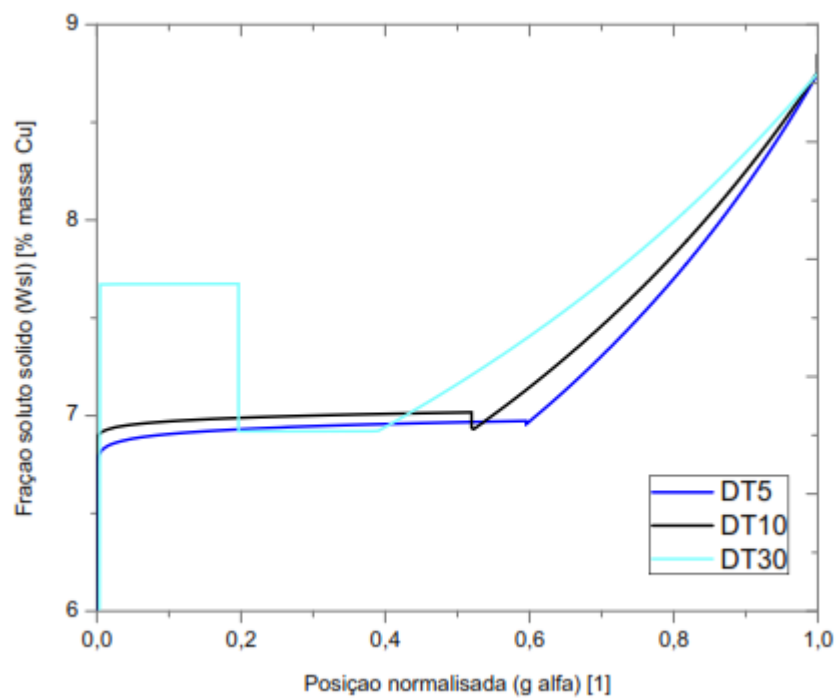


Figura 44. Perfil de microsegregação de um sistema Ag-Cu com superesfriamentos de 5 K, 10 K e 30 K.

Nas Figuras 43 e 44 mostramos o perfil de microsegregação encontrado no sólido formado após a solidificação rápida do sistema Ag-15%Cu num ambiente livre superresfriado, com superresfriamentos iniciais de $\Delta T = 5$ K, $\Delta T = 10$ K e $\Delta T = 30$ K, para a posição $R = 0$. As propriedades físicas utilizadas nos cálculos são as da tabela 1, as condições iniciais e de contorno e o modelo físico proposto foram apresentadas na seção (2.1.3). Podemos observar a influência do superresfriamento no perfil de microsegregação. Com o aumento do superresfriamento inicial, a velocidade de solidificação aumenta, e o soluto é rejeitado a partir do sólido para dentro do líquido, o soluto não tem tempo suficiente de se difundir e então forma-se um líquido supersaturado, então ocorre o aprisionamento de soluto e o sólido formado é mais rico em soluto do que o sólido que é formado nas condições mais próximas do equilíbrio. Na solidificação com maiores superresfriamentos, observa-se um maior acúmulo de soluto na região central.

Na Figura 45 podemos observar mais detalhadamente o perfil de microsegregação com um superresfriamento de 5 K, na posição $R = 0$, pois nestas condições, a velocidade de solidificação está mais próxima dos experimentos de Boettinger et al [4].

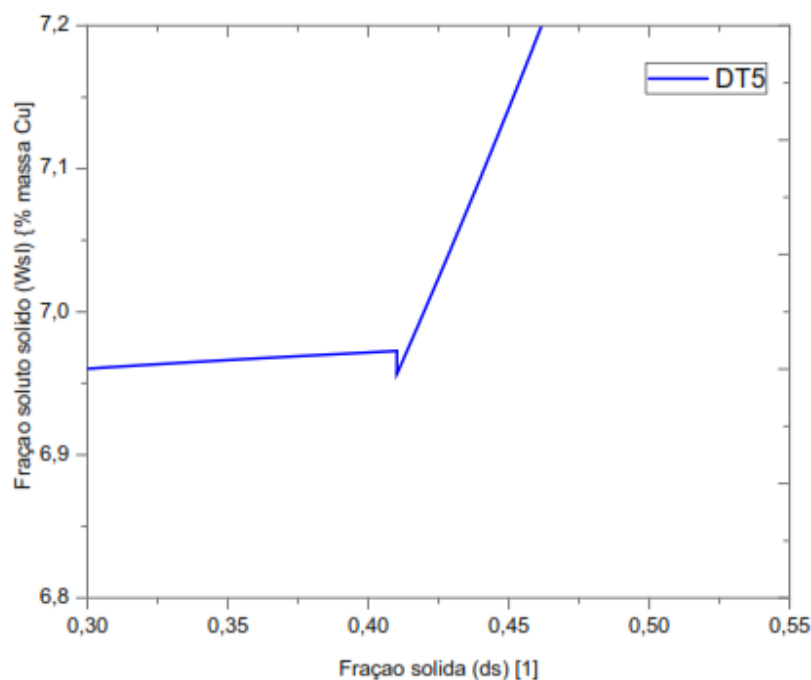


Figura 45. Perfil de microsegregação de um sistema Ag-Cu solidificado rapidamente, $\Delta T = 5$ K.

Podemos observar, na Figura 45, que a região central é equivalente a um patamar, pois não há difusão de soluto no sólido. Nos trabalhos de Boettinger et al [4] e Wang, Prasad e Mathys [42] o perfil de distribuição de soluto apresenta-se mais adocicado, pois nestes modelos é considerada a difusão do soluto em ambas as fases, sólida e líquida. A partir de um líquido superresfriado, o soluto é rejeitado e se acumula na frente de solidificação e esse acúmulo de soluto forma um líquido supersaturado e a distribuição de soluto no sólido é controlada pela cinética de solidificação, onde a partição de soluto depende da velocidade de crescimento da interface. Com o aumento da temperatura ocorre a recalescência e a refusão local do sólido α (dendritas). Após a recalescência a temperatura do sistema diminui e o avanço da frente de solidificação se dá em velocidades mais baixas e o soluto é difundido no líquido para distâncias maiores.

A partir dos resultados numéricos obtidos, para um superresfriamento inicial de 5 K, verificamos um perfil de microsegregação não monotônico com uma região central rica em soluto e em condições de solidificação análogas aos experimentos de Boettinger et al [4]. O perfil de distribuição de soluto é, inicialmente, caracterizado pela cinética de crescimento, pela variação de teor de soluto no sólido, durante o crescimento da zona pastosa, onde ocorre aprisionamento de soluto na região central e a partir do modelo utilizado no presente trabalho, podemos acrescentar ao perfil de distribuição de soluto uma região caracterizada pelo aumento da temperatura, devido à recalescência e aumento de entalpia local, devido à refusão parcial da estrutura dendrítica. Após a recalescência, o perfil de distribuição de soluto é caracterizado pela difusão de soluto no líquido a baixas velocidades, onde o perfil se encontra de acordo com o modelo de Gulliver-Scheil.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1. Conclusões

No modelo utilizado para simular a distribuição de soluto durante a solidificação rápida de um sistema Ag-15%Cu considerou-se que a liga se solidifica radialmente a partir do centro da gota metálica, a transferência de calor na superfície da gota é por convecção, definindo um coeficiente de transferência de calor convectivo, h_c , a transferência de calor no interior da gota é por condução e ocorre difusão de soluto no líquido e não há difusão de soluto no sólido. A partir do modelo físico proposto foram apresentadas as equações para os balanços de energia e de soluto, bem como as grandezas descritivas para a liga binária a partir da tomada das médias dos valores em um volume elementar representativo para uma mistura sólido/líquido, o algoritmo usado foi desenvolvido, previamente, para resolver as equações a partir destas considerações. Os resultados numéricos obtidos permitem não apenas uma avaliação global, como também uma avaliação local da fração sólida, da entalpia, temperatura e da fração mássica média de soluto nas fases presentes.

O modelo prevê a segregação de soluto, em uma análise global, com a formação das fases primárias e da fase eutética, onde as fases não são distribuídas de maneira homogênea no sólido formado. No início observamos uma região com menos soluto, com a indicação de segregação negativa, e concluímos que esta região é influenciada pela rejeição de soluto a partir do sólido para dentro do líquido livre à frente da interface e na ponta, temos uma região rica em soluto, indicação de segregação positiva, e concluímos que esta região, na superfície da gota, é influenciada pelo acúmulo de soluto na frente da interface durante o processo de solidificação. Mas, o modelo também prevê uma análise local da distribuição de soluto, onde a segregação de soluto no sólido formado é influenciada pelo superresfriamento inicial, que conduz a um aumento na velocidade de solidificação e pela variação do teor de soluto no sólido, devido ao aumento de temperatura e refusão local das estruturas formadas pelo líquido supersaturado, durante o crescimento da zona pastosa. Então concluímos que o perfil de microsegregação, com uma região central rica em soluto é influenciado pela cinética de crescimento, onde a partição de soluto é governada pela velocidade da frente de solidificação e também pela variação de concentração de soluto no sólido, devido ao aumento de temperatura, onde ocorre a recalescência e em seguida a refusão parcial do

sólido α (estruturas dendríticas). Após a recalescência, devido ao aumento de temperatura, a velocidade de solidificação diminui e o perfil de microsegregação segue como no modelo proposto de Gulliver-Scheil, com a difusão de soluto no líquido para distâncias maiores.

O modelo usado no presente trabalho foi bem aplicado para o cálculo da distribuição de soluto no sólido formado. Em comparação com a literatura, encontramos um perfil não monotônico de microsegregação, onde existe uma região central rica em soluto, em velocidades próximas aos experimentos de Boettinger et al [4].

4.2. Perspectivas

A partir dos resultados numéricos obtidos pelo modelo, temos que as fases não são distribuídas de maneira homogênea no sólido formado, logo a importância de se analisar como a distribuição de soluto influenciará na microestrutura, bem como nas propriedades do produto final.

Estudos experimentais do sistema estudado ou até mesmo em outros sistemas de ligas de interesse seriam válidos para comparar os resultados experimentais e resultados numéricos dos caminhos de solidificação, principalmente em relação ao superresfriamento inicial, à recalescência e refusão local das estruturas nestas condições, e também uma análise da influência destes fenômenos na determinação do perfil de distribuição de soluto na liga solidificada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sundarraj, S. and V.R. Voller, *The binary alloy problem in an expanding domain: the microsegregation problem*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1993. **36**(3): p. 713-723.
2. Sarreal, J.A. and G.J. Abbaschian, *The effect of solidification rate on microsegregation*. Metallurgical Transactions A, 1986. **17**(11): p. 2063-2073.
3. Nastac, L., *Numerical modeling of solidification morphologies and segregation patterns in cast dendritic alloys*. Acta Materialia, 1999. **47**(17): p. 4253-4262.
4. Boettinger, W.J., et al., *Microsegregation in rapidly solidified Ag-15wt%Cu alloys*. Journal of Crystal Growth, 1987. **80**(1): p. 17-25.
5. Heringer, R., *Modélisation de la Solidification de Gouttes Atomisées*, in *l'Institut National Polytechnique de Lorraine – INPL*. 2004, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy,: Nancy.
6. Heringer, R., et al., *Atomized droplet solidification as an equiaxed growth model*. Acta Materialia, 2006. **54**(17): p. 4427-4440.
7. Kurz, W.a.D.J.F., *Fundamentals of Solidification*. Fourth Revised Edition ed. 1998, Switzerland: Trans Tech Publications.
8. J.A. Dantzig and M. Rappaz, *Solidification*. first ed. 2009, Lausanne, Switzerland: EPFL Press.
9. Flemings, M.C. and Y. Shiohara, *Solidification of undercooled metals*. Materials Science and Engineering, 1984. **65**(1): p. 157-170.
10. Perepezko, J.H., *Nucleation in undercooled liquids*. Materials Science and Engineering, 1984. **65**(1): p. 125-135.
11. Subramanian, P.R. and J.H. Perepezko, *The ag-cu (silver-copper) system*. Journal of Phase Equilibria, 1993. **14**(1): p. 62-75.
12. Goulart, P.R., *Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas*, in *Faculdade de Engenharia Mecânica*. 2010, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.
13. Glicksman, M.E., R.J. Schaefer, and J.D. Ayers, *Dendritic growth-A test of theory*. Metallurgical Transactions A, 1976. **7**(11): p. 1747-1759.
14. Langer, J. and J. Müller-Krumbhaar, *Stability effects in dendritic crystal growth*. Journal of Crystal Growth, 1977. **42**: p. 11-14.
15. Lipton, J., M.E. Glicksman, and W. Kurz, *Dendritic growth into undercooled alloy metals*. Materials Science and Engineering, 1984. **65**(1): p. 57-63.
16. Kurz, W. and D.J. Fisher, *Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing*. Acta Metallurgica, 1981. **29**(1): p. 11-20.
17. Hunt, J.D., ed. *Solidification and Casting of Metals*. 1979, Metals Society: London.
18. Somboonsuk, K., J.T. Mason, and R. Trivedi, *Interdendritic Spacing: Part I. Experimental Studies*. Metallurgical Transactions A, 1984. **15**(6): p. 967-975.
19. Langer, J.S. and H. Müller-Krumbhaar, *Theory of dendritic growth—I. Elements of a stability analysis*. Acta Metallurgica, 1978. **26**(11): p. 1681-1687.

20. Beckermann, C. *Modeling of macrosegregation: past, present and future*. in *Flemings Symposium, Boston, MA*. 2000.
21. Mehrabian, R., M. Keane, and M.C. Flemings, *Interdendritic fluid flow and macrosegregation; influence of gravity*. Metallurgical and Materials Transactions, 1970. **1**(5): p. 1209-1220.
22. Ridder, S.D., S. Kou, and R. Mehrabian, *Effect of fluid flow on macrosegregation in axisymmetric ingots*. Metallurgical Transactions B, 1981. **12**(3): p. 435-447.
23. Aziz, M.J., *Model for solute redistribution during rapid solidification*. Journal of Applied Physics, 1982. **53**(2): p. 1158-1168.
24. Bower, T., H. Brody, and M. Flemings, *Measurements of solute redistribution in dendritic solidification*. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 1966. **236**: p. 624-633.
25. Clyne, T.W. and W. Kurz, *Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion*. Metallurgical Transactions A, 1981. **12**(6): p. 965-971.
26. Ohnaka, I., *Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase*. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1986. **26**(12): p. 1045-1051.
27. Kobayashi, S., *Solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase: A theoretical analysis*. Journal of Crystal Growth, 1988. **88**(1): p. 87-96.
28. Herlach, D.M., *Non-equilibrium solidification of undercooled metallic metals*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1994. **12**(4-5): p. 177-272.
29. Greer, A.L., *Grain refinement in rapidly solidified alloys*. Materials Science and Engineering: A, 1991. **133**(0): p. 16-21.
30. Herlach, D.M., et al., *Grain refinement through fragmentation of dendrites in undercooled melts*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **304-306**(0): p. 20-25.
31. Kattamis, T.Z., *Mechanism of establishment of cast microstructure during solidification of highly undercooled melts*. Journal of Crystal Growth, 1976. **34**(2): p. 215-220.
32. Levi, C.G. and R. Mehrabian, *Microstructures of rapidly solidified aluminum alloy submicron powders*. Metallurgical Transactions A, 1982. **13**(1): p. 13-23.
33. Boettinger, W.J., et al., *PHASE-FIELD SIMULATION OF SOLIDIFICATION*. Annual Review of Materials Research, 2002. **32**(1): p. 163-194.
34. Ruvalcaba, D., et al., *In situ observations of dendritic fragmentation due to local solute-enrichment during directional solidification of an aluminum alloy*. Acta Materialia, 2007. **55**(13): p. 4287-4292.
35. Schwarz, M., et al., *Physical Mechanism of Grain Refinement in Solidification of Undercooled Melts*. Physical Review Letters, 1994. **73**(10): p. 1380-1383.
36. Chopra, M.A., M.E. Glicksman, and N.B. Singh, *Dendritic solidification in binary alloys*. Metallurgical Transactions A, 1988. **19**(12): p. 3087-3096.
37. Voller, V.R., A.D. Brent, and C. Prakash, *The modelling of heat, mass and solute transport in solidification systems*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1989. **32**(9): p. 1719-1731.
38. Beckermann, C. and R. Viskanta, *Mathematical modeling of transport phenomena during alloy solidification*. Applied Mechanics Reviews, 1993. **46**(1): p. 1-27.
39. Wang, C.Y. and C. Beckermann, *A unified solute diffusion model for columnar and equiaxed dendritic alloy solidification*. Materials Science and Engineering: A, 1993. **171**(1-2): p. 199-211.
40. Rappaz, M. and P.H. Thévoz, *Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth*. Acta Metallurgica, 1987. **35**(7): p. 1487-1497.
41. Thévoz, P., J.L. Desbiolles, and M. Rappaz, *Modeling of equiaxed microstructure formation in casting*. Metallurgical Transactions A, 1989. **20**(2): p. 311-322.

42. Wang, G.X., V. Prasad, and E.F. Matthys, *Solute distribution during rapid solidification into an undercooled melt*. Journal of Crystal Growth, 1997. **174**(1–4): p. 35-40.
43. Abbaschian, G.J. and M.C. Flemings, *Supercooling and structure of levitation melted Fe-Ni alloys*. Metallurgical Transactions A, 1983. **14**(6): p. 1147-1157.
44. Kattamis, T.Z. and R. Mehrabian, *Undercooling during atomization of VM300 maraging steel*. Journal of Materials Science, 1974. **9**(6): p. 1040-1043.
45. Boettinger, W.J., S.R. Coriell, and R.F. Sekerka, *Mechanisms of microsegregation-free solidification*. Materials Science and Engineering, 1984. **65**(1): p. 27-36.
46. Livingston, J.D., et al., *High-speed solidification of several eutectic alloys*. Acta Metallurgica, 1970. **18**(4): p. 399-404.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gotas da liga binária Al-Cu obtidas por atomização por impulsão [5].

Figura 2. Representação esquemática da solidificação de uma gota metálica a partir de um modelo físico [5].

Figura 3. Representação esquemática das energias livres do sólido e do líquido puros em função da temperatura. Adaptado de J. A. Dantzig and M. Rappaz [8].

Figura 4. Diagrama de fases da liga Ag-Cu [11].

Figura 5. Macroestruturas de Solidificação [12].

Figura 6. Solidificação colunar e equiaxial de uma substancia pura [7].

Figura 7. Corte transversal de uma estrutura celular [12].

Figura 8. Condições para o superresfriamento na interface sólido/líquido de ligas e estruturas resultantes [7].

Figura 9. Estrutura tipicamente dendrítica. Liga Al-1% de Fe [12].

Figura 10. Taxa de desenvolvimento das perturbações em uma interface superresfriada. O parâmetro ϵ/ϵ é a taxa relativa de desenvolvimento da amplitude da onda sinusoidal para a liga Al-2%Cu com $V = 1$ mm/s e $G = 10$ K/mm [7].

Figura 11. Gráfico da velocidade de crescimento (curva sólida e círculos sólidos) e raio da ponta da dendrita (curva tracejada e círculos abertos) versus superresfriamento, mostrando a concordância entre a teoria e os experimentos [14].

Figura 12. Ramificações interdendríticas, mostrando os espaçamentos primários (λ_1) e secundários (λ_2) [12].

Figura 13. Geometria de uma célula ou dendrita [16].

Figura 14. Ponta do raio, R , espaçamento do braço primário, λ_1 , em função de V (Al-2% em massa de Cu com $G = 100$ K cm⁻¹). O diagrama indica a morfologia da interface que se espera em diferentes taxas de crescimento [16].

Figura 15. Variação de λ_1 , λ_2 e R com V a $G = 67$ K/cm. A espessura da amostra é 150 μ m [18].

Figura 16. Diagrama de energia livre das duas fases, sólida e líquida em função da fração molar de uma liga binária A-B, à temperatura e pressão constantes. O índice inferior “eq” indica a condição de equilíbrio termodinâmico das fases [5].

Figura 17. Diagrama entalpia adimensional, ψ , versus temperatura adimensional, θ , mostrando os possíveis caminhos de solidificação, onde θ_N é a temperatura adimensional no momento da nucleação [32].

Figura 18. Caminhos de solidificação para as gotas atomizadas da liga Al-Cu. As figuras mostram três posições para mostrar os caminhos de solidificação: (a) para entalpia média (b) para fração mássica (% em massa de Cu) e (c) para fração sólida, todos em função da temperatura [5].

Figura 19. Refusão da estrutura dendrítica e formação de fragmentos quando a temperatura é aumentada a partir da temperatura de crescimento de 1574 K em (a) para 1589 K em (b-d) [33].

Figura 20. Observação da fragmentação das dendritas durante a solidificação da liga Al-20%Cu em (a) $t = 0$ s, (b) $t = 2,25$ s e (c) $t = 4,5$ s [34].

Figura 21. Gráficos da entalpia e fração sólida versus temperatura, mostrando a recalescência e em seguida a refusão num sistema Al-Cu, numa determinada posição da gota, com superresfriamento inicial de 30°C. [5]

Figura 22. Dendritas emergindo do tubo capilar, vista de uma seção transversal, mostrando as características do crescimento e suas direções $\langle 100 \rangle$ [36].

Figura 23. Esquema das escalas físicas e fenômenos que ocorrem na solidificação dendrítica (a) sistema em escala macroscópica: fenômenos de transporte de massa, energia e momento, taxa de resfriamento e evolução do calor latente; (b) sistema em escala microscópica: grãos colunares e equiaxiais, transferência local de calor e espécies químicas, espaçamentos e maturação dendrítica; (c) escala interfacial: instabilidades na interface, equilíbrio local e superresfriamento na ponta da dendrita; (d) escala atômica: nucleação, estrutura da interface [38].

Figura 24. Perfil de microsegregação através da seção transversal da célula na liga Ag-15% Cu solidificada com as velocidades indicadas. As regiões hachuradas representam material intercelular, ou a fase eutética ou a fase rica em Cu [4].

Figura 25. Perfil de microsegregação da célula solidificada a 0,1 cm/s mostrando a região rica em soluto no centro da célula [4].

Figura 26. Perfil de distribuição da concentração de soluto no volume de controle na solidificação de uma liga Al-4,5%Cu com uma taxa de solidificação $q = 10^6$ K/s, superresfriamento $\Delta T = 150$ K e espaçamento dendrítico $\lambda = 4$ μm [42].

Figura 27. Perfil de distribuição de soluto no sólido com vários superresfriamentos e $\lambda = 4$ μm . [42]

Figura 28. Volume elementar que contém a frente de solidificação. Mostrando o volume elementar representativo, V^{ER} , a zona pastosa, m, o líquido livre, b, o líquido interdendrítico, d, e o sólido dendrítico, s [5].

Figura 29. Evolução da fração sólida durante a solidificação da gota metálica de um sistema Ag-Cu, nas posições indicadas. Medidas feitas numa malha de 40 volumes, e raio da gota como sendo 125 μm .

Figura 30. Evolução da entalpia durante a solidificação de um sistema Ag-Cu nas posições indicadas, com $\Delta T = 30$ K.

Figura 31. Evolução da temperatura durante a solidificação da gota com diâmetro de 250 μm . (Ag-15%Cu).

Figura 32. Evolução da fração mássica média, $\langle w \rangle$, durante a solidificação do sistema Ag-15%Cu.

Figura 33. Caminho termodinâmico de solidificação de uma gota metálica do sistema Ag-Cu, nas três posições indicadas, com um superresfriamento inicial de 30 K, gota com 250 μm de diâmetro.

Figura 34. Evolução da fração mássica média em relação à temperatura, nas três posições indicadas. Medidas tomadas para uma malha de 40 volumes.

Figura 35. Caminho de solidificação de uma gota metálica num sistema Ag-Cu, nas três posições indicadas.

Figura 36. Detalhe do caminho de solidificação da gota mostrando a recalescência e a refusão na posição $R=1/2$ (superresfriamento inicial de 30 K).

Figura 37. Detalhe do caminho de solidificação da gota mostrando a recalescência e a refusão na posição indicada (sistema Ag-Cu).

Figura 38. Perfil de da fração mássica média durante a solidificação. Sistema Ag-Cu com superresfriamento inicial de 5 K.

Figura 39. Perfil da fração sólida durante a solidificação. Sistema Ag-Cu com superresfriamento inicial de 5 K.

Figura 40. Modelo de microsegregação unidimensional, mostrando o volume elementar entre dois braços dendríticos [42].

Figura 41. Perfil de distribuição de soluto da liga Ag-Cu, mostrando a região onde ocorre a refusão do sólido, durante o processo de solidificação da liga.

Figura 42. Perfil de microsegregação numa posição normalizada para os três superresfriamentos

Figura 43. Perfil de distribuição de soluto de um sistema Ag-15%Cu solidificado rapidamente com diferentes superresfriamentos

Figura 44. Perfil de microsegregação de um sistema Ag-Cu com superresfriamentos de 5 K, 10 K e 30 K.

Figura 45. Perfil de microsegregação de um sistema Ag-Cu solidificado rapidamente, $\Delta T = 5$ K.

LISTA DE SIMBOLOS

- $A [m^2]$ = Área da superfície externa da gota
 $c [J kg^{-1} K^{-1}]$ = Calor específico
 $C [J m^{-3} K^{-1}]$ = Capacidade térmica volumétrica
 $\langle C \rangle [J m^{-3} K^{-1}]$ = Capacidade térmica volumétrica da mistura sólido/líquido
 $C_l [J m^{-3} K^{-1}]$ = Capacidade térmica volumétrica do líquido
 $C_s [J m^{-3} K^{-1}]$ = Capacidade térmica volumétrica do sólido
 $C_i^* [\%massa]$ = Concentração de soluto no líquido na interface
 $C_s^* [\%massa]$ = Concentração de soluto no sólido na interface
 $D [m^2 s^{-1}]$ = Coeficiente de difusão ou diâmetro da esfera
 $D_0 [m^2 s^{-1}]$ = Termo pré-exponencial da equação 15
 $D^l [m^2 s^{-1}]$ = Coeficiente de difusão de soluto no líquido
 $D^s [m^2 s^{-1}]$ = Coeficiente de difusão de soluto no sólido
 $g [1]$ = Fração volumétrica
 $g_0^{sm} [1]$ = Fração volumétrica interna do sólido no tempo $(t - \delta_i)$
 $g^m [1]$ = Fração volumétrica da zona pastosa
 $g_s [1]$ = Fração sólida
 $g_a [1]$ = Fração sólida normalizada
 $g^{sm} [1]$ = Fração volumétrica interna de sólido
 $G [K/cm]$ = Gradiente de temperatura na interface
 $G_c [\%massa]$ = Gradiente de concentração na interface
 $h [J kg^{-1}]$ = Entalpia mássica
 $H [J m^{-3}]$ = Entalpia volumétrica
 $\langle H \rangle [J m^{-3}]$ = Entalpia volumétrica da mistura sólido/líquido
 $h_c [W m^{-2} K^{-1}]$ = Coeficiente de transferência de calor por convecção

$\langle h^l \rangle$ [J kg⁻¹] = Entalpia media intrínseca do líquido

$\langle h^s \rangle$ [J kg⁻¹] = Entalpia media intrínseca do sólido

k [1] = Coeficiente de partição

k [W m⁻¹ K⁻¹] = Condutividade térmica

$\langle k \rangle$ [W m⁻¹ K⁻¹] = Condutividade térmica da mistura sólido/líquido

$K_{f,R}$ [W m⁻¹ K⁻¹] = Condutividade térmica do fluido que envolve a superfície da gota

m_L [1] = Inclinação liquidus

n [1] = Vetor unitário normal à ds

Nu [1] = Número de Nusselt

Pr [1] = Número de Prandtl

q [W m⁻²] = Fluxo de calor por unidade de superfície

Q^l [J mol⁻¹] = Energia de Ativação

R [J mol⁻¹ K⁻¹] = Constante universal dos gases (= 8,3144 J mol/K)

R [μm] = Raio da ponta da dendrita

r [m] = Coordenada esférica

Re [1] = Número de Reynolds

$R^{m/b}$ [m] = Posição na frente de solidificação

$R^{m/b}$ [m] = Raio da zona pastosa, supostamente esférica

r_s [m] = Posição na superfície da gota

T [K] = Temperatura

T_∞ [K] = Temperatura do fluido que envolve a gota, externo a gota

T_E [K] = Temperatura eutética

T_f [K] = Temperatura de fusão

T_i [K] = Temperatura inicial da liga

T_L [K] = Temperatura liquidus

$T^{l/s}$ [K] = Temperatura do líquido na interface sólido/líquido

$T^{m/b}$ [K] = Temperatura da frente de solidificação

$T_m \Gamma$ [K.m] = Capilaridade

T_N [K] = Temperatura de nucleação

T_R [K] = Temperatura na superfície da gota

$v \text{ [m s}^{-1}\text{]} = \text{Velocidade}$

$V \text{ [m}^3\text{]} = \text{Volume, Volume de controle}$

$V^m \text{ [m}^3\text{]} = \text{Volume da zona pastosa no volume de controle}$

$v^{m/b} \text{ [m s}^{-1}\text{]} = \text{Velocidade da frente de solidificação}$

$v^{m/b} \text{ [m s}^{-1}\text{]} = \text{Velocidade da frente de solidificação, numa posição } R^{m/b}$

$\langle w \rangle \text{ [\%massa]} = \text{Fração mássica média de soluto}$

$w_E \text{ [\%massa]} = \text{Concentração de soluto no ponto eutético}$

$w_i \text{ [\%massa]} = \text{Fração mássica da espécie } i$

$w^l \text{ [\%massa]} = \text{Fração mássica de soluto inicial da liga}$

$w^{l/s} \text{ [\%massa]} = \text{Fração mássica de soluto no líquido, na interface sólido/líquido}$

$\langle w^l \rangle \text{ [\%massa]} = \text{Fração mássica média intrínseca de soluto no líquido}$

$w^{s/l} \text{ [\%massa]} = \text{Fração mássica de soluto no sólido, na interface sólido/líquido}$

$\langle w^s \rangle \text{ [\%massa]} = \text{Fração mássica média intrínseca de soluto no sólido}$

$x \text{ [m]} = \text{Coordenada cartesiana}$

$y \text{ [m]} = \text{Coordenada cartesiana}$

$z \text{ [m]} = \text{Coordenada cartesiana}$

$\phi \text{ [rd]} = \text{Coordenada esférica}$

$\gamma^s \text{ [1]} = \text{Função presença das fases}$

$\lambda_i \text{ [}\mu\text{m]} = \text{Comprimento de onda inicial}$

$\lambda_1 \text{ [}\mu\text{m]} = \text{Distâncias entre os braços dendríticos primários}$

$\lambda_2 \text{ [}\mu\text{m]} = \text{Distâncias entre os braços dendríticos secundários}$

$\mu \text{ [kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]} = \text{Viscosidade dinâmica}$

$\mu_{f,\infty} \text{ [kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]} = \text{Viscosidade do fluido que envolve, fora da camada limite viscosa}$

$\mu_{f,R} \text{ [kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{]} = \text{Viscosidade do fluido que envolve, na superfície da gota}$

$\theta \text{ [rd]} = \text{Coordenada esférica}$

$\Delta T \text{ [K]} = \text{Superresfriamento}$

$\rho \text{ [kg m}^{-3}\text{]} = \text{Massa específica}$

$\langle \rho \rangle \text{ [J m}^{-3}\text{]} = \text{Entalpia específica da mistura sólido/líquido}$

$\rho^l \text{ [kg m}^{-3}\text{]} = \text{Massa específica do líquido}$

$\rho^s \text{ [kg m}^{-3}\text{]} = \text{Massa específica do sólido}$

$\langle \rho_w \rangle$ [kg m⁻³] = Concentração mássica da mistura sólido/líquido

ε [1] = Emissividade total da superfície da gota

σ_{SB} [W/m²K⁴] = Constante de Stefan-Boltzman (= 5,6704 x 10⁻⁸ W/m²K⁴)