

MODELO MATEMÁTICO PARA A SOLIDIFICAÇÃO EQUIAXIAL EM LIGAS BINÁRIAS

MATHEMATICAL MODEL FOR THE SOLIDIFICATION OF EQUIAXED GRAINS IN BINARY ALLOYS

Francisco Lameiras Júnior¹, Marcelo de Aquino Martorano²

¹ Colégio e Faculdade ENIAC, Guarulhos, SP e Colégio São José, São Bernardo do Campo, SP

² Autor para contato: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, SP, Brasil; (11) 3091-6032; e-mail: martoran@usp.br

Recebido para publicação em 06/08/2007

Aceito para publicação em 06/09/2007

RESUMO

Um modelo matemático multifásico para prever a formação dos grãos equiaxiais durante a solidificação de ligas binárias está sendo proposto. O modelo matemático é desenvolvido com base no conceito de envelopes envolvendo os grãos equiaxiais e com base nas equações macroscópicas de conservação de energia, massa e espécies químicas. O modelo de nucleação utilizado possibilita a previsão do surgimento de novos núcleos de grãos durante todo o período de resfriamento. As equações diferenciais são obtidas através de uma média volumétrica das equações de conservação em um volume elementar representativo contendo três “pseudofases”: sólido, líquido interdendrítico e líquido extradendrítico. Inicialmente os resultados do modelo são comparados com resultados apresentados na literatura, mostrando uma aderência razoável. Posteriormente, simulações são conduzidas para mostrar que um aumento na taxa de resfriamento resulta em um aumento na quantidade de grãos equiaxiais formados.

Palavras-chave: solidificação equiaxial, modelo multifásico, nucleação Gaussiana.

ABSTRACT

A multiphase mathematical model to predict the formation of equiaxed grains during the solidification of binary alloys has been proposed. The mathematical model is based on the concept of grain envelopes and on the macroscopic equations for conservation of energy, mass, and chemical species. A nucleation model is adopted to consider the nucleation of new grains during the whole solidification

time. The differential equations are derived by volume averaging the conservation equations within a representative elementary volume that consists of three pseudophases: solid, interdendritic liquid, and extradendritic liquid. First, results from the model are compared with those available in the literature, showing reasonable agreement. Second, simulations are carried out to show that an increase in the cooling rate increases the number density of equiaxed grains formed in the final structure.

Key words: equiaxed solidification, multiphase model, Gaussian nucleation.

1. Introdução

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

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

Os primeiros modelos de envelope, que foram desenvolvidos para a solidificação equiaxial, consideravam que envelopes perfeitamente esféricos envolviam os grãos equiaxiais. No caso da solidificação eutética equiaxial, os envelopes eram assumidos totalmente sólidos, o que facilitou o equacionamento matemático do problema (RAPPAZ et al., 1986). Posteriormente, modelos de envelope para a solidificação equiaxial dendrítica foram desenvolvidos nos quais foi considerada a existência de líquido internamente aos envelopes. Foi necessário, então, calcular a fração de líquido, ou de sólido, presente no interior destes envelo-

pes. Rappaz e Thévoz (1987) propuseram um modelo aproximado para o cálculo desta fração através de um balanço de soluto que envolveu o fluxo para fora do envelope dendrítico em direção ao líquido externo. No entanto, o líquido externo ao envelope ou foi assumido semi-infinito, ou foi considerado sempre possuir a concentração inicial.

Wang e Beckermann (1993a) propuseram um modelo multifásico para a solidificação equiaxial definindo três “pseudofases”, a saber: o sólido; o líquido interdendrítico, localizado internamente ao envelope; e o líquido extradendrítico, localizado externamente. Estes autores (WANG e BECKERMANN, 1993a) calcularam a evolução da concentração de soluto no líquido externo ao envelope, permitindo que o fluxo de soluto trocado com este envelope fosse calculado mais precisamente. Entretanto, neste modelo, assumiu-se que todos os grãos apareciam instantaneamente no líquido no momento em que o seu super-resfriamento ultrapassava um valor crítico para a nucleação. Este modelo foi denominado de modelo de nucleação instantânea. Segundo este modelo, para uma determinada densidade de número de substratos para a nucleação heterogênea, sempre surgirá o mesmo número de núcleos independentemente das condições de resfriamento. Portanto, este modelo não é capaz de prever, por exemplo, o efeito da taxa de resfriamento ou do teor de soluto no tamanho final de grão equiaxial.

Modelos de nucleação mais precisos do que o de nucleação instantânea foram elaborados por diversos autores. Oldfield (1966) propôs que a densidade do número de células eutéticas nucleadas era proporcional ao quadrado do super-resfriamento em relação à temperatura do eutético. Thévoz et al. (1989) elaboraram um modelo para nucleação considerando uma

densidade de distribuição de super-resfriamentos para a nucleação dada por uma Gaussiana. Recentemente, Greer et al. (2002) propuseram que o super-resfriamento para o crescimento livre de um grão já nucleado depende do tamanho do substrato sobre o qual este grão nucleou. Em algumas situações, a densidade de distribuição de tamanhos de substrato foi observada ser log-normal ou mesmo obedecer a uma equação exponencial. Desta forma, a distribuição de super-resfriamentos para que estes núcleos pudessem crescer e tornarem-se grãos também obedecia a uma equação exponencial ou log-normal.

Apesar da existência de vários modelos, nota-se que não há um modelo multifásico capaz de prever o efeito da taxa de resfriamento na quantidade final de grãos equiaxiais, considerando também a interação entre os campos de soluto ao redor destes grãos. O presente trabalho visa preencher esta lacuna através da proposta de um modelo multifásico para a evolução dos grãos equiaxiais durante a solidificação. Este modelo é inovador, pois utiliza uma distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação e considera a interação média entre os campos de soluto ao redor dos grãos equiaxiais. No próximo item, o modelo matemático proposto será descrito, enquanto nos Itens 3 e 4, os resultados serão apresentados e discutidos, finalizando-se com algumas conclusões.

2. Metodologia

O modelo matemático desenvolvido no presente trabalho foi baseado no modelo proposto por Wang e Beckermann (1993a). A principal modificação introduzida foi a utilização do modelo de nucleação Gaussiana, em lugar do modelo de nucleação instantânea adotado por estes autores. Utilizou-se a técnica da média volumétrica (NI e BECKERMANN, 1991) para a definição das equações macroscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas para cada fase presente no interior de um volume elementar representativo.

O modelo de nucleação Gaussiana foi introduzido no conjunto de equações definido por Wang e Beckermann (1993a), e a introdução desse modelo implicou na necessidade de se definir equações espe-

cíficas para o cálculo da evolução de aspectos geométricos dos chamados envelopes de grãos. Como exemplo, pode-se citar a evolução do raio médio do envelope e da concentração de área interfacial entre o envelope e o líquido externo.

2.1. Modelo de envelope para a solidificação equiaxial

No interior de um volume elementar representativo foram definidos envelopes ao redor dos grãos equiaxiais, conforme mostra a Figura 1. No presente trabalho o formato destes envelopes foi assumido esférico. Analogamente a Wang e Beckermann (1993a), as equações macroscópicas de conservação utilizadas foram obtidas integrando-se as equações microscópicas de conservação de massa, energia e espécies químicas, no interior das três pseudofases definidas no sistema. Estas pseudofases são: o sólido (s); o líquido interdendrítico (d) e o líquido extradendrítico (l). Assumiu-se que a pseudofase sólida faz contato apenas com o líquido interdendrítico, quando este está presente no interior do envelope. Caso contrário, ou seja, na ausência deste líquido, o sólido apresenta uma interface de contato esférica com o líquido extradendrítico.

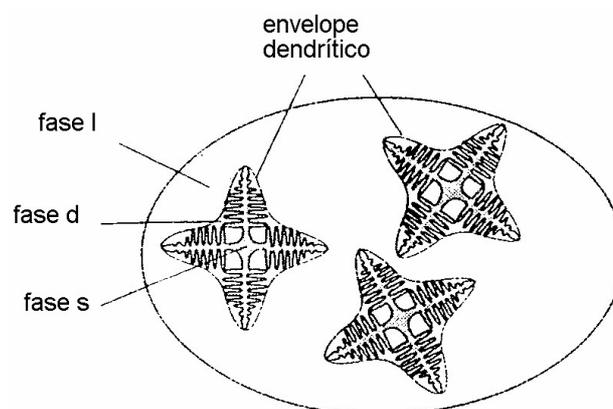


Figura 1 - Desenho esquemático do volume elementar representativo (REV) contendo alguns envelopes dendríticos envolvendo grãos equiaxiais em crescimento (WANG;BECKERMANN,1993b). A fase sólida (s), o líquido interdendrítico (d), localizado no interior dos envelopes, e o líquido extradendrítico (l), localizado externamente, também estão mostrados.

2.2. Equações macroscópicas de conservação

As equações microscópicas de conservação foram integradas no interior de cada uma das três pseudo-fases existentes no interior de um volume elementar representativo (REV) (Figura 1), proporcionando um conjunto de equações macroscópicas de conservação. Segundo essa técnica, denominada de média volumétrica (“volume averaging”), as integrais de volume das derivadas no tempo e no espaço são transformadas em derivadas da integral de volume da variável de campo. Detalhes sobre essa técnica podem ser encontrados no trabalho de Ni e Backermann (1991) ou Ganesan e Poirier (1990).

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

- a) O sistema estudado foi assumido solidificar com a formação apenas de grãos equiaxiais (grãos colunares não foram considerados);
- b) A temperatura é uniforme no sistema (sistema isotérmico), ou seja, não há gradientes de temperatura no seu interior, porém esta temperatura varia com o tempo;
- c) A média volumétrica de qualquer variável de campo é uniforme no interior do sistema;
- d) A composição média do sistema é constante, ou seja, não há troca de massa e soluto com o meio externo;
- e) A composição do líquido interdendrítico (fase d) é uniforme;
- f) Não há convecção no líquido;
- g) A fase sólida não se movimenta;
- h) A difusão de soluto no sólido é desprezível;
- i) Existe equilíbrio termodinâmico local na interface sólido-líquido;
- j) O calor específico e a densidade são constantes e têm o mesmo valor para as três pseudo-fases;
- k) Novos núcleos formam-se apenas no líquido extradendrítico e podem surgir continuamente durante toda a solidificação;
- l) No máximo um núcleo de sólido pode-se formar sobre uma partícula de inoculante.

Algumas das hipóteses descritas acima são consideradas em grande parte dos trabalhos relacionados à solidificação equiaxial existentes na literatura (RAPPAZ, 1989; WANG e BECKERMANN, 1993a). Assim, a adoção dessas hipóteses permite a comparação entre os resultados do presente trabalho e resultados publicados na literatura. É importante ressaltar que restrições como a de propriedades termofísicas constantes poderiam ser facilmente eliminadas caso necessário.

Estas hipóteses definem um modelo matemático que pode ser usado para simular diversas situações práticas, pois a estrutura de grãos de peças e outros produtos fundidos é geralmente composta parcialmente ou completamente de grãos equiaxiais. A hipótese de sistema isotérmico (hipótese b) pode parecer muito restritiva, porque os gradientes de temperatura estão sempre presentes nos processos de solidificação. Porém, sempre é possível definir um volume de controle de tamanho reduzido e com temperatura aproximadamente uniforme no interior de um sistema maior contendo gradientes de temperatura. Desde que este volume de tamanho reduzido contenha uma quantidade razoável de grãos equiaxiais, o modelo proposto no presente trabalho poderia ser utilizado para simular a solidificação no volume e prever o tamanho de grão no seu interior.

Através da utilização da técnica das médias volumétricas e considerando-se as hipóteses simplificadoras descritas, as seguintes equações macroscópicas de conservação foram obtidas (WANG e BECKERMANN, 1993a):

$$\frac{dT}{dt} = R + \frac{L_f}{c_p} \cdot \frac{d\varepsilon_s}{dt} \quad [1]$$

$$(1-k)C_d \frac{d\varepsilon_s}{dt} = \varepsilon_d \frac{dC_d}{dt} + S_e \frac{D_l}{\delta_e} (C_d - C_l) \quad [2]$$

$$\frac{d}{dt} (\varepsilon_l C_l) = C_d \frac{d\varepsilon_l}{dt} + S_e \frac{D_l}{\delta_e} (C_d - C_l) \quad [3]$$

$$\frac{d\varepsilon_l}{dt} = - S_e V \quad [4]$$

onde ε_s , ε_l e ε_d representam as frações volumétricas de cada fase; ρ , c_p e L_f são a densidade, o calor específico e o calor latente de fusão, respectivamente; T é a temperatura; t é o tempo; C_d é a concentração do líquido interdendrítico; C_l é a concentração do líquido extradendrítico; V é a velocidade de crescimento do envelope envolvendo o grão equiaxial; S_e é a concentração de área de interface entre o envelope e o líquido extradendrítico; k é o coeficiente de partição de soluto; D_l é o coeficiente de difusão de soluto no líquido; δ_e é a espessura efetiva de difusão de soluto ao redor dos envelopes dendríticos; \dot{R} é a taxa de resfriamento no sistema antes do início da solidificação. O princípio de conservação de massa para a fase líquido interdendrítico está implícito na relação constitutiva $\varepsilon_s + \varepsilon_l + \varepsilon_d = 1$.

Entre as hipóteses apresentadas anteriormente, considerou-se que o líquido interdendrítico possui uma concentração homogênea de soluto (hipótese e) e que este líquido está em equilíbrio termodinâmico com o sólido (hipótese i). Conseqüentemente, considerando que a linha liquidus do diagrama de fase seja uma reta, pode-se calcular a concentração do líquido interdendrítico através da equação $C_d = (T - T_f)/m_l$, onde T_f é a temperatura de fusão do metal puro e m_l é a inclinação da linha liquidus do diagrama de fases.

2.3. Modelos microscópicos

2.3.1. Modelo de nucleação

No modelo de nucleação empregado, considerou-se que os núcleos poderiam surgir no líquido extradendrítico em diferentes temperaturas, durante todo o seu período de resfriamento. Este modelo é diferente daquele utilizado por Wang e Beckermann (1993a), denominado de nucleação instantânea, onde se assumiu que todos os núcleos surgiam a uma mesma temperatura. No presente trabalho, a nucleação de novos grãos depende do super-resfriamento no líquido extradendrítico, definido como

$$\Delta T = (T_{liq} - T) \quad [5]$$

onde T_{liq} é a temperatura liquidus do líquido extradendrítico de composição C_l e T é a temperatura instantânea do sistema. Nos modelos de solidificação equiaxial propostos na literatura, utilizou-se a temperatura liquidus calculada para a concentração inicial de

soluto no líquido (THÉVOZ, DESBIOLLES e RAPPAZ, 1989), C_0 , ou seja, $T_{liq} = T_f + m_L C_0$. No presente trabalho, entretanto, no cálculo do super-resfriamento utilizou-se a temperatura liquidus do líquido extradendrítico, ou seja, calculada com base na concentração C_l com o auxílio da seguinte equação

$$T_{liq} = T_f + m_l C_l \quad [6]$$

O aparecimento de novos núcleos com o aumento do super-resfriamento foi simulado utilizando-se uma distribuição de super-resfriamentos críticos para nucleação que obedece a uma distribuição Gaussiana como a adotada por Thévoz, Desbiolles e Rappaz (1989). Neste caso, a função densidade de distribuição de super-resfriamentos para nucleação, ΔT , foi calculada como

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \frac{\varepsilon_l n_0}{\sqrt{2\pi} \Delta T_\sigma} \exp \left[-\frac{(\Delta T - \Delta T_n)^2}{2\Delta T_\sigma^2} \right] \quad [7]$$

onde n é a densidade de número de núcleos ou grãos no sistema; n_0 é a máxima densidade possível de número de núcleos ou grãos (assumida igual à densidade de número de substratos devido à hipótese l); ΔT_n é o super-resfriamento médio para nucleação e ΔT_σ é o desvio padrão da distribuição. Dessa forma, a função de distribuição acumulada (ou função repartição) é obtida a partir da integração da equação [7].

A equação proposta por Thévoz et al. (1989) difere da equação [7], porque a fração de líquido extradendrítico, ε_l , não está presente ao lado direito da equação. Apesar desta diferença não alterar significativamente os resultados, pois $\varepsilon_l \approx 1$ durante praticamente todo o período de nucleação, a Eq. [7] representa com maior precisão o sistema físico, porque o surgimento de novos núcleos ocorre apenas no líquido extradendrítico, que é onde existe super-resfriamento.

2.3.2 Crescimento dos grãos equiaxiais

Como assumido em outros modelos de solidificação equiaxial (WANG e BECKERMANN, 1993a, 1993b), quando o grão equiaxial é dendrítico a velocidade de crescimento do envelope é considerada igual à da ponta dos braços dendríticos, dada por (LIPTON et al., 1984)

$$V = \frac{D_l m_l (k-1) C_d}{\pi^2 \Gamma} \left(I_v^{-1}(\Omega) \right)^2 \quad [8]$$

onde Ω é a supersaturação adimensional de soluto; $I_v^{-1}(\Omega)$ é o inverso da função de Ivantsov (KURZ e FISHER, 1989) e Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson. A supersaturação Ω , que representa a força motriz para o crescimento do envelope dendrítico, é definida por

$$\Omega = \frac{C_d - C_l}{C_d (1-k)} \quad [9]$$

Quando o grão equiaxial é uma esfera sólida (não é dendrítico), ou seja, não há líquido interdendrítico no interior de seu envelope, a equação [8] não pode ser utilizada para calcular a sua velocidade de crescimento. Neste caso, a velocidade será obtida diretamente da taxa de variação da fração de sólido com o tempo através de

$$V = \frac{1}{S_e} \cdot \frac{d\varepsilon_s}{dt} \quad [10]$$

Nos trabalhos de Martorano, Beckermann e Gandin (2003), e Wang e Beckermann (1994), a velocidade de crescimento de cada envelope foi sempre calculada através da Eq. [10], mesmo quando este era totalmente sólido, não representando precisamente este tipo de crescimento.

2.3.3. Evolução da concentração de área interfacial de envelope

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

Assumindo que todos os envelopes possuem a mesma velocidade de crescimento no instante t , o cálculo da evolução da concentração de área interfacial de envelope com o tempo pode ser feito através das equações abaixo

$$\frac{dS_{e_est}}{dt} = 8\pi V n \bar{R}_{e_est} \quad [11]$$

$$\frac{d(n\bar{R}_{e_est})}{dt} = V n \quad [12]$$

onde S_{e_est} e \bar{R}_{e_est} representam a concentração de área estendida de envelope e o raio estendido médio dos envelopes. Estes valores estendidos são aqueles que os envelopes apresentariam caso não houvesse sobreposição durante o crescimento. Entretanto, a sobreposição afeta consideravelmente a concentração de área verdadeira, S_e , a partir de um estágio intermediário da solidificação até o seu final, quando S_e deve ser nulo. No presente trabalho foi assumido que os envelopes estão posicionados aleatoriamente no interior do volume do sistema. Dessa forma, a correção de Avrami foi utilizada para considerar a sobreposição dos envelopes equiaxiais (BRADLEY, 1993; CHARBON e RAPPAZ, 1992), resultando em

$$S_e = \varepsilon_l S_{e_est} \quad [13]$$

No início da solidificação $\varepsilon_l \rightarrow 1$, portanto a correção é desprezível, mas no seu estágio final, $\varepsilon_l \rightarrow 0$ e, portanto $S_e \rightarrow 0$, como esperado.

3. Resultados e discussão

3.1. Verificação do modelo proposto

Os resultados do modelo proposto no presente trabalho foram comparados com os resultados obtidos por Wang e Beckermann (1993b). O modelo implementado foi baseado no modelo proposto por estes autores, que assumiram que a nucleação ocorreria em um único instante, ou seja, todos os núcleos apareceriam instantaneamente no momento em que um dado superresfriamento crítico fosse atingido. Além disso, este modelo considera que todos os núcleos surgem a uma

temperatura imediatamente abaixo da temperatura *liquidus*, isto é, considera que o super-resfriamento para nucleação é igual a zero. Essas limitações foram eliminadas no presente modelo com a utilização de uma distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação, definida pela Eq [7].

As propriedades da liga Al-5%Si utilizadas para as simulações estão apresentadas na Tabela 1. Realizaram-se três simulações, cada uma considerando uma densidade de número de partículas de inoculante (n_0) diferente: $n_0=2,39.10^{11}m^{-3}$, $n_0=2,39.10^8m^{-3}$ e $n_0=2,39.10^5m^{-3}$. As demais condições de simulação estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1 - Propriedades da liga Al-5%Si utilizadas nas simulações, onde T_{eut} é a temperatura do eutético e os outros símbolos foram apresentados no texto .

Propriedade	Valor
T_f (K)	933
L_f (J/kg)	$3,72 \times 10^5$
c_p (J/kg.K)	921,5
ρ (Kg/m ³)	2550,0
m_i (K/% peso)	-7,7
k (-)	0,117
Γ (mK)	9×10^{-8}
T_{eut} (K)	850
D_i (m ² /s)	3×10^{-9}

Tabela 2 - Condições de simulação para a comparação com o modelo de Wang e Beckermann (1993b), onde T_0 é a temperatura inicial, C_0 é a concentração média de soluto no sistema e Δt é o passo de tempo empregado na solução numérica.

Parâmetro	Valor
T_0 (K)	894,5
C_0 (%peso)	5
ΔT_N (K)	10^{-2}
ΔT_σ (K)	10^{-4}
Δt (s)	10^{-3}
\dot{R} (K/s)	45

A Figura 2(a) mostra as curvas de resfriamento obtidas através do modelo proposto no presente trabalho e aquelas apresentadas por Wang e Beckermann (1993b). Observa-se que, de modo geral, os resultados dos dois modelos estão bem próximos, porém nota-se uma discrepância durante a recalescência para as simulações B e C. Essa diferença entre os resultados dos dois modelos deve-se a uma correção utilizada no presente trabalho, que não foi considerada no modelo de Wang e Beckermann (1993b), referente à sobreposição dos grãos (Eq. [13]). Wang e Beckermann (1993b) utilizaram a concentração estendida, S_{e_est} , sem a correção de Avrami.

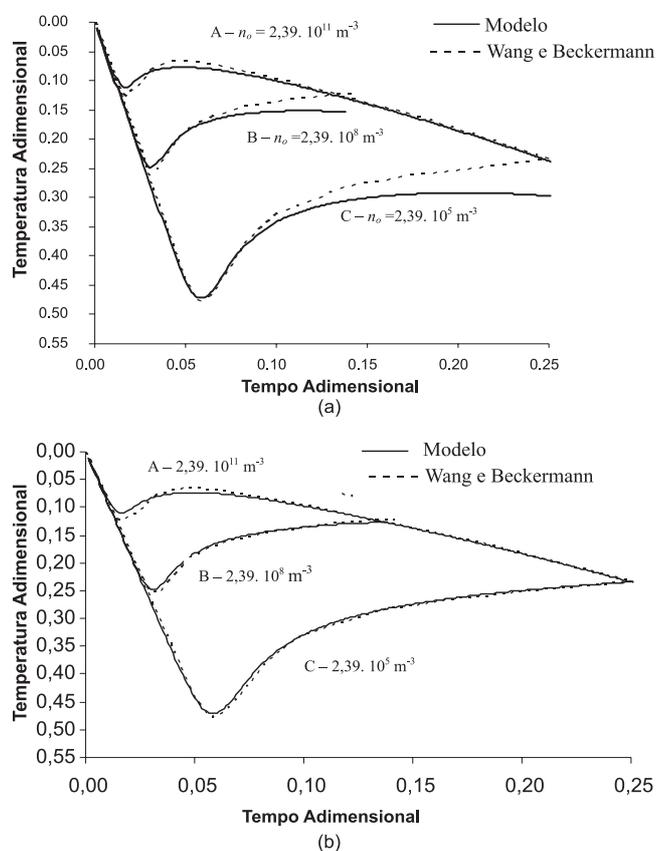


Figura 2 - Curvas de resfriamento obtidas através do presente modelo e apresentadas por Wang e Beckermann (1993b) para três densidades de número de partículas inoculantes, n_0 . Duas situações são apresentadas: (a) com e (b) sem a correção de Avrami. Tempo Adimensional = $c_p \cdot \dot{R} \cdot t / L_f$; Temperatura Adimensional = $(T_0 - T) / (T_0 - T_{eut})$.

Em uma segunda verificação, o presente modelo foi adaptado para também não considerar a correção

da sobreposição dos grãos, ou seja, a correção de Avrami (BRADLEY, 1993). Quando a correção não é realizada, a discrepância observada na Figura 2(a) desaparece como mostra a Figura 2(b). Assim, verifica-se que os resultados apresentados pelo presente modelo estão em pleno acordo com os resultados obtidos por Wang e Beckermann (1993b).

3.2. Análise paramétrica

Algumas variáveis de processamento fundamentais para a solidificação equiaxial da liga Al-Si foram selecionadas para uma análise paramétrica do modelo matemático construído. Essas variáveis são: a densidade de número de partículas de inoculante (n_0), a taxa de resfriamento (R), o teor médio de soluto (C_0), o super-resfriamento médio para nucleação (ΔT_n) e o desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos (ΔT_σ). Inicialmente, definiu-se uma determinada condição de simulação, apresentada na Tabela 3, como sendo a condição de referência. Posteriormente, o efeito da alteração de apenas uma das variáveis mencionadas anteriormente foi analisado. Esta análise está apresentada nos próximos subitens.

Tabela 3 - Condições utilizadas na simulação de referência da solidificação equiaxial da liga Al-Si.

Propriedade	Valor
T_0 (K)	909,9
C_0 (% peso)	3
ΔT_n (K)	3
ΔT_σ (K)	1
N_0 (m^{-3})	10^7
Δt (s)	10^{-3}

3.2.1. Efeito da quantidade de inoculante

A densidade de número de partículas inoculantes, n_0 , representa a máxima densidade final de número de grãos possível, porque foi assumido que no máximo um núcleo de sólido pode-se formar sobre uma partícula de inoculante (hipótese I).

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

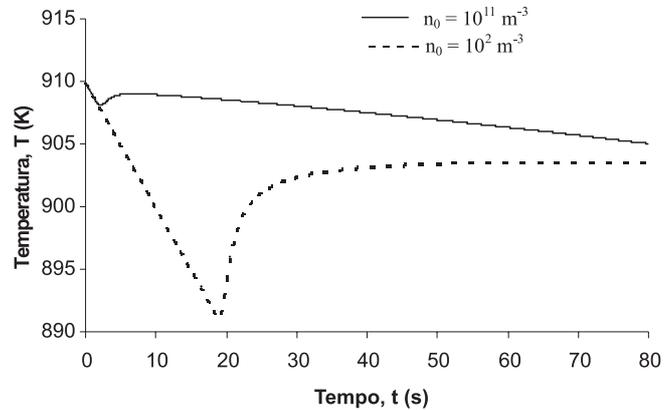


Figura 3 - Curvas de resfriamento para duas densidades de número de partículas de inoculante, n_0 .

Percebe-se através da Figura 3 que, para $n_0 = 10^2 m^{-3}$, a recalescência tem início em aproximadamente 20 segundos e à temperatura de 891 K. Entretanto, para uma quantidade bem superior de partículas de inoculante, isto é, para $n_0 = 10^{11} m^{-3}$, a recalescência ocorre em um tempo inferior a 3 segundos e em uma temperatura maior, de aproximadamente 908 K. Portanto, os resultados exibidos no presente trabalho mostram que quanto maior a quantidade de inoculante maior será a temperatura em que o fenômeno da recalescência tem início. Esses resultados estão de acordo com os resultados calculados por Rappaz e Thévoz (1987) e com resultados experimentais de análise térmica.

Na realidade, para maiores quantidades de inoculante, observou-se que a fração volumétrica de sólido começa a crescer significativamente em um instante de tempo menor, influenciando diretamente a curva de resfriamento através da liberação do calor latente. A Eq. [1] mostra que o calor latente liberado é diretamente proporcional à taxa de variação de fração de sólido com o tempo, $\partial \epsilon_s / \partial t$. A Figura 4 mostra a evolução da fração de sólido para as duas densidades de número de grãos utilizadas.

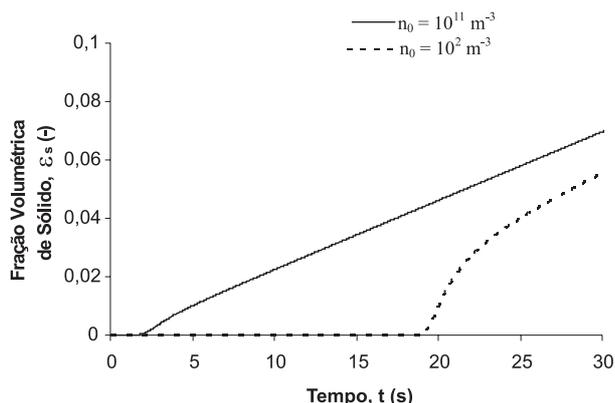


Figura 4 - Evolução da fração volumétrica de sólido com o tempo para duas densidades de número de partículas de inoculante, n_0 .

Observa-se que a fração de sólido começa a crescer exatamente no mesmo instante em que se observa o início da recalescência na Figura 3, confirmando, dessa forma, a influência direta da fração volumétrica de sólido sobre a temperatura, e conseqüentemente, justificando os efeitos da quantidade de inoculante sobre a curva de resfriamento.

3.2.2. Efeito da taxa de resfriamento

A Figura 5 mostra as curvas de resfriamento obtidas para as taxas de resfriamento de 0,01 e 10 K/s. Percebe-se claramente que, para a maior taxa de resfriamento (Figura 5b), a temperatura diminui mais rapidamente e a recalescência é atingida após um superresfriamento maior. Deve-se notar que, conforme a temperatura decresce a partir do valor inicial, ocorre continuamente o aparecimento de novos grãos através da nucleação. Entretanto, no início da recalescência, após o ponto de mínimo na curva de resfriamento, a temperatura começa a aumentar eliminando o superresfriamento existente e, portanto, parando o processo de nucleação. Logo, a densidade de número de grãos existentes no instante da mínima temperatura antes da recalescência será a densidade final e estará diretamente relacionada ao tamanho final de grão. Assim, como a temperatura mínima será menor em maiores taxas de resfriamento, uma maior quantidade de nú-

cleos será formada, resultando em uma maior densidade final de número de grãos e em um menor tamanho de grão.

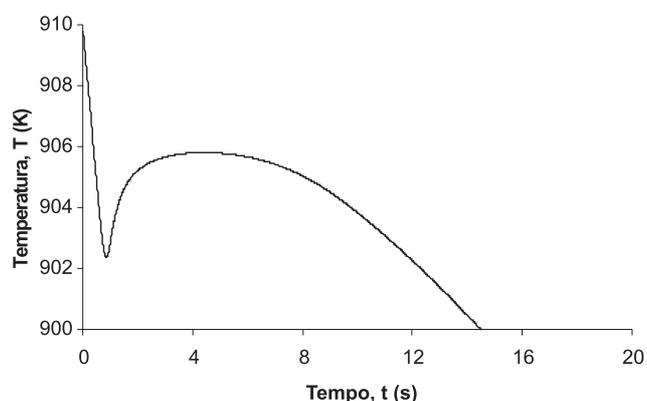
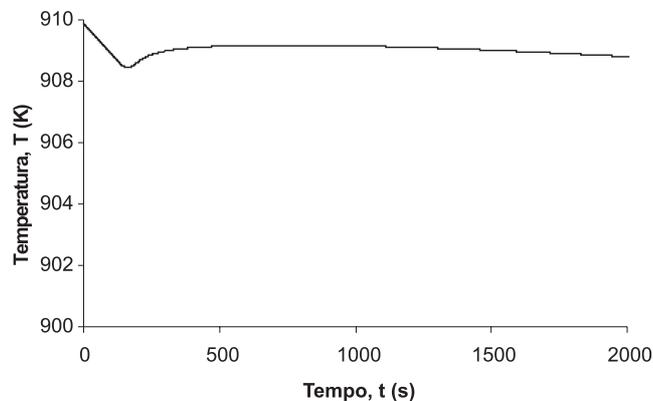


Figura 5 - Curvas de resfriamento para diferentes taxas de resfriamento \dot{R} : (a) 0,01 K/s e (b) 10 K/s.

A Figura 6 mostra como a densidade de número de grãos no líquido extradendrítico varia com o tempo durante a simulação da solidificação. Na Figura 6(a), onde a taxa de resfriamento é de 0,01 K/s, a densidade de número de grãos atinge um limite máximo de $6 \times 10^5 \text{ m}^{-3}$. Entretanto, para uma taxa de resfriamento de 10 K/s (Figura 6(b)), observa-se uma maior densidade final de número de grãos, $n \approx 10^7 \text{ m}^{-3}$, que é praticamente o valor máximo possível (n_0). Desta forma, na taxa de resfriamento de 10 K/s, todos os substratos para nucleação heterogênea foram ativados e contribuíram para a nucleação dos grãos.

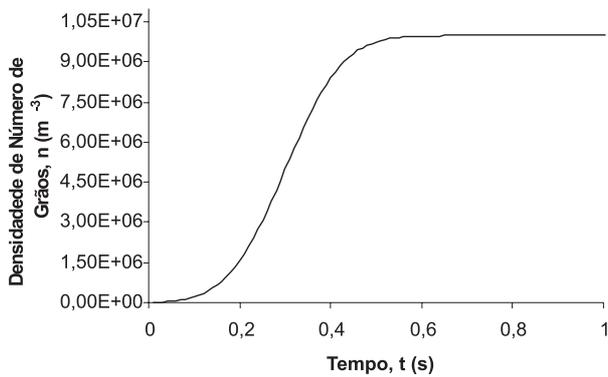
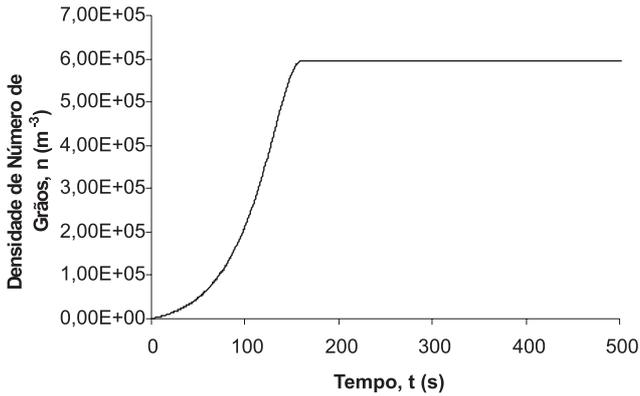


Figura 6 - Densidade de número de grãos em função do tempo para diferentes taxas de resfriamento \dot{R} : (a) 0,01 K/s e (b) 10 K/s.

3.2.3. Influência do teor de soluto

Observa-se experimentalmente que um aumento na concentração média de soluto (C_0) em ligas binárias promove um refinamento da estrutura, ou seja, uma diminuição no tamanho de grão final médio (TG). Essa influência do teor de soluto normalmente é medida pelo fator de restrição de crescimento, GRF (“Growth Restriction Factor”), o qual está diretamente relacionado com C_0 através da relação $GRF = (k - 1)m_l C_0$ (JOHNSON, 1994). Para a obtenção de resultados que comprovem esse efeito, foram feitas simulações para dois teores médios de soluto diferentes: $C_0 = 0,5\%$ e $C_0 = 6\%$. As demais condições foram mantidas iguais às da simulação de referência.

A Figura 7 exhibe a evolução da densidade de número de grãos em função do tempo para as duas concentrações mencionadas acima. Percebe-se que, para uma concentração de 6,0%, a densidade final de

número de grãos praticamente atinge o valor máximo possível, ou seja, $n_0 = 10^7 \text{ m}^{-3}$, equivalente a um tamanho de grão final de $\approx 4 \text{ mm}$. Entretanto, para uma concentração inicial de 0,5%, a densidade final atinge um valor menor, próximo de $1,5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-3}$, representando um tamanho de grão de $\approx 7 \text{ mm}$. Como é observado experimentalmente, o modelo mostra que o aumento da concentração de soluto causa um aumento da densidade final de grãos e, portanto, uma diminuição do tamanho de grão final.

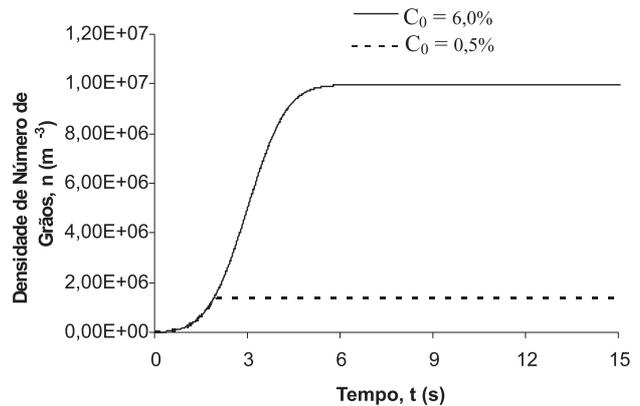


Figura 7 - Evolução da densidade de número de grãos com o tempo para dois teores médios de soluto, C_0 .

3.2.4. Influência do tipo de inoculante

Algumas simulações foram realizadas para se examinar o efeito do tipo de inoculante na solidificação equiaxial. O tipo de inoculante é definido através da sua distribuição de super-resfriamentos para nucleação, fornecida pela Eq. [7], que apresenta dois parâmetros importantes: o super-resfriamento médio para nucleação, ΔT_n , e o desvio-padrão da distribuição, ΔT_σ . Estes parâmetros foram alterados separadamente, enquanto todas as outras condições foram mantidas iguais às da condição de referência (Tabela 3). Na análise do super-resfriamento médio, foram adotados $\Delta T_n = 1 \text{ K}$ e $\Delta T_n = 9 \text{ K}$. A Figura 8 mostra as curvas de resfriamento obtidas para os dois casos. Percebe-se que, para um maior valor de ΔT_n , a temperatura onde ocorre o início da recalescência é menor. Observa-se ainda que valores maiores de ΔT_n retardam o início da nucleação e diminuem a densidade final de núcleos, como mostra a Figura 9.

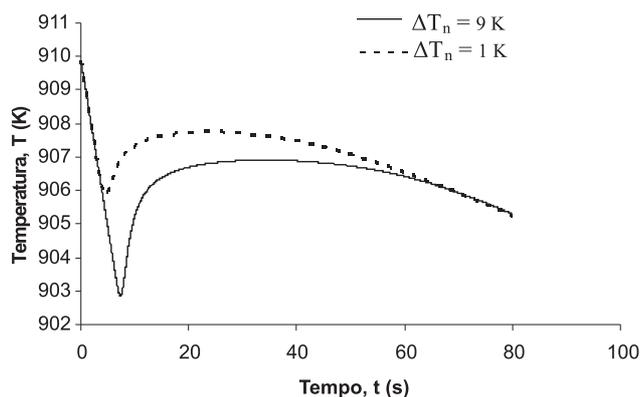


Figura 8 - Curvas de resfriamento para dois valores de super-resfriamento médio para nucleação, ΔT_n .

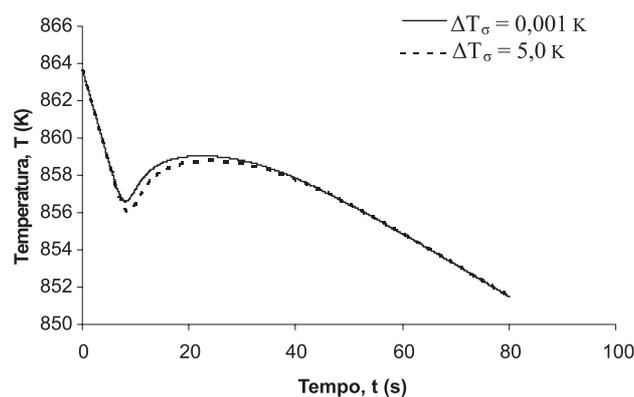


Figura 10 - Curvas de resfriamento para dois valores de desvio padrão da densidade de distribuição de super-resfriamentos críticos para a nucleação, ΔT_σ .

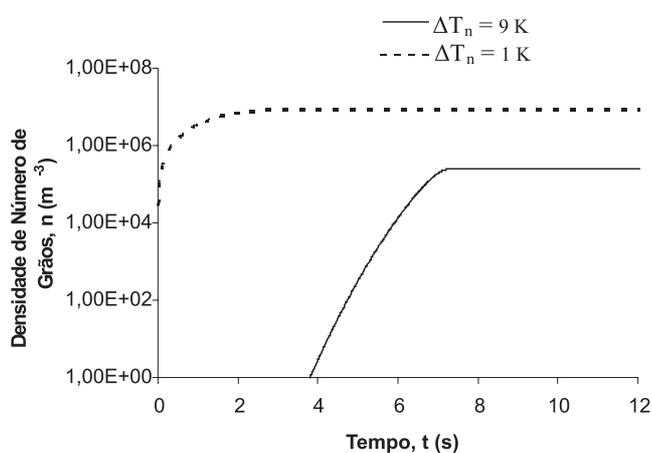


Figura 9 - Densidade de número de grãos em função do tempo para dois valores de super-resfriamento médio para nucleação, ΔT_n .

Outra simulação foi realizada com a intenção de analisar os efeitos do desvio padrão (ΔT_σ) da distribuição de super-resfriamentos críticos. Foram considerados $\Delta T_\sigma = 0,001$ K e $\Delta T_\sigma = 5,0$ K. Os resultados estão apresentados na Figura 10. Observa-se que praticamente não há mudança na curva de resfriamento, inclusive na recalescência. Dessa forma, conclui-se que o parâmetro ΔT_σ não exerce influência significativa sobre a curva de resfriamento para a faixa de valores examinados.

A Figura 11 mostra a evolução da densidade de número de grãos com o tempo. Nota-se que, para $\Delta T_\sigma = 0,001$ K, praticamente todos os núcleos são ativados no mesmo instante, aproximando-se das condições do modelo instantâneo de nucleação.

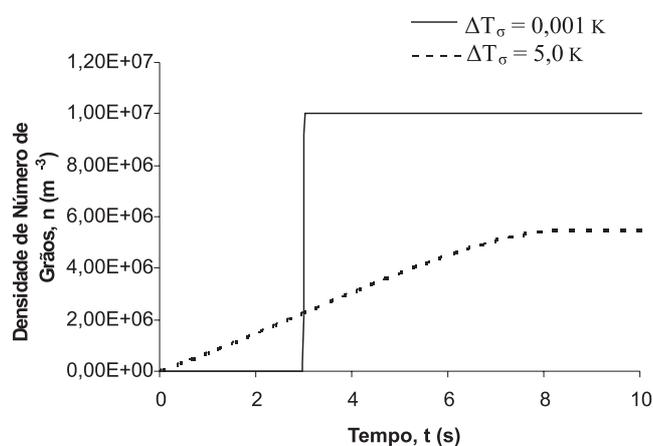


Figura 11 - Evolução da densidade de número de núcleos em função do tempo para dois valores de desvio padrão ΔT_σ da distribuição Gaussiana de super-resfriamentos para nucleação.

Conclusões

Um modelo matemático para a previsão da formação de grãos equiaxiais durante a solidificação de ligas binárias está sendo proposto. O modelo utiliza o conceito de envelope dendrítico e assume, como uma de suas principais hipóteses, que o sistema apresenta temperatura uniforme, porém variável no tempo. Desta forma, o modelo poderia representar a solidificação de um volume de controle de tamanho reduzido, definido no interior de uma região com gradientes de temperatura.

Inicialmente, o modelo foi utilizado para simular a solidificação nas condições impostas por Wang e Beckermann (1993), mostrando uma excelente aderência às curvas de resfriamento calculadas por estes autores quando o efeito da sobreposição dos grãos (correção de Avrami) não era considerado. Posteriormente, foi realizada uma análise paramétrica do modelo implementado. Esta análise mostrou que a densidade final do número de grãos equiaxiais aumenta com: (a) o aumento do número de substratos para a nucleação heterogênea (n_0); (b) o aumento da taxa de resfriamento (R); (c) o aumento no teor médio de soluto (C_0) e (d) a diminuição do super-resfriamento médio para a nucleação (DT_n). Observa-se também que um acréscimo na densidade de número de substratos aumenta os valores de temperatura nas quais ocorre a recalescência. Finalmente notou-se que o desvio padrão da densidade de distribuição de super-resfriamentos para a nucleação (ΔT_σ) possui um efeito desprezível nas curvas de resfriamento para as faixas estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio através do Projeto Jovem Pesquisador (Processo no. 03/08576-7).

REFERÊNCIAS

- BRADLEY, F.J. A Stereological Formulation for the Source Term in Micromodels of Equiaxed Eutectic Solidification. **Metallurgical Transactions B**, v. 24, p. 539-542, 1993.
- CHARBON, Ch; RAPPAZ, M. 3D Probabilistic Modeling of Equiaxed Eutectic Solidification. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v.1, p. 455-466, 1993.
- CLYNE, T.W. Numerical Modelling of Directional Solidification of Metallic Alloys. **Metal Science**, v. 16, p. 441-450, 1982.
- CRANK, John. Free and Moving Boundary Problems. Oxford, Clarendon Press, 1984.
- GANESAN, S.; POIRIER, D.R. Conservation of Mass and Momentum for the Flow of Interdendritic Liquid During Solidification. **Metallurgical Transactions B**, v. 21, p. 173-181, 1990
- GREER et al. Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2823-2835, 2000.
- GREER et al. The Variable Potency of TiB Nucleant Particles in the Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B Additions. **Materials Science Forum**, v. 396-402, p. 53-58, 2002.
- JOHNSSON, Mats. Influence of Si and Fe on the Grain Refinement of Aluminium. **Zeitschrift for Metallkunde**, v. 85. p. 781-785, 1994.
- KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of Solidification**. Third Edition, 1989.
- LIPTON; GLICKSMAN, M.E; KURZ. **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 57-63, 1984.
- MARTORANO, M.A.; BECKERMANN, C.; GANDIN, A. A Solutal Interaction Mechanism for the Columnar-to-Equiaxed Transition in Alloy Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1657-1674, 2003.
- NI, J.; BECKERMANN, C. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena During Solidification. **Metallurgical Transactions B**, v. 22B, p. 349-361, 1991.
- OLDFIELD, W. A Quantitative Approach to Casting Solidification: freezing of Cast Iron. **Transactions of the ASM**, v. 59, p. 945-961, 1966.
- RAPPAZ, M. et al. Micro-Macroscopic Modelling of Equiaxed Solidification. In: FREDRIKSSON, H. State of the Art of Computer Simulation of Casting and Solidification Processes. Strasbourg, p. 277-285, 1986.
- RAPPAZ, M.; THÉVOZ, Ph. Solute Diffusion Model for Equiaxed Dendritic Growth: Analytical Solution. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 12, p. 2929-2933, 1987.
- RAPPAZ, M. Modelling of Microstructure Formation in Solidification Processes. **International Materials Reviews**, v. 34, n. 3, p. 93-122, 1989.
- THÉVOZ, Ph.; DESBIOLLES, J.L.; RAPPAZ, M. Modeling of Equiaxed Microstructure Formation in Casting. **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, p. 311-322, 1989.
- WANG, C.Y; BECKERMANN, C. A Multiphase Solute Diffusion Model for Dendritic Alloy Solidification. **Metallurgica Transactions A**, v. 24A, p. 2787-2802, 1993a.

19. WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. A Unified Solute Diffusion Model for Columnar and Equiaxed Dendritic Alloy Solidification. **Materials Science and Engineering A**, v. 171, p. 199-211, 1993.

20. WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. Prediction of Columnar to Equiaxed Transition During Diffusion-Controlled Dendritic Alloy Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25A, p. 1081-1093, 1994.