

MODELAGEM MATEMÁTICA DA SOLIDIFICAÇÃO EQUIAXIAL DE LIGAS BINÁRIAS¹

Davi Teves Aguiar²
Franco Alves Lavacchini Ramunno²
Juan Marcelo Rojas³
Marcelo Aquino Martorano⁴

Resumo

No presente trabalho, foi examinado criticamente um modelo matemático determinístico que possibilita a previsão da curva de resfriamento e tamanho final de grão obtidos na solidificação de ligas binárias. O estudo foi conduzido através de uma análise paramétrica e de comparações com resultados experimentais. A análise paramétrica mostrou que a taxa de resfriamento é a variável de processo que mais influencia o formato da curva de resfriamento e o tamanho de grão final. Os resultados do modelo determinístico utilizado foram comparados com dados da literatura para a solidificação de ligas binárias de Al-Si, com e sem adição de inoculantes. A partir do modelo foram calculadas a fração de eutético e o tamanho de grão final, cujos valores apresentaram-se próximos aos resultados experimentais.

Palavras-chave: Solidificação; Modelagem matemática; Ligas alumínio-silício; Inoculantes.

MATHEMATICAL MODELING OF EQUIAXED SOLIFICATION OF BINARY ALLOYS

Abstract

In the present work, a deterministic mathematic model to predict the cooling curves and the final grain size for the solidification of binary alloys was critically examined. This investigation was carried out through a parametric analysis and comparisons with experimental results. The parametric analysis has shown that the cooling rate is the process variable that most influences the shape of the cooling curve and the final grain size. The results of the deterministic model were compared to literature data for the solidification of binary Al-Si alloys, with and without addition of inoculants. Using the model, the eutectic volumetric fraction and the final grain size were calculated and the results were in close agreement with experimental measurements.

Key words: Solidification; Mathematical modeling; Aluminum-silicon alloys; Inoculants.

¹ *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

² *Mestrando do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica (Poli), Universidade de São Paulo (USP), Brasil.*

³ *Doutorando do Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP, Brasil.*

⁴ *Professor, Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas das peças produzidas nas ligas alumínio-silício dependem das variáveis do processo de fundição, tais como o superaquecimento do metal, tipo e composição da liga, taxa de resfriamento e adição de inoculantes.⁽¹⁾ O entendimento do efeito desses fatores sobre a estrutura bruta de solidificação é de extrema importância, pois esta possui uma forte relação com as propriedades do material. A influência destes parâmetros pode ser determinada por métodos empíricos ou por modelos matemáticos, sendo que os últimos podem apresentar uma melhor relação custo-benefício. Devido à complexidade da modelagem matemática, a maior parte dos modelos matemáticos determinísticos desenvolvidos atualmente não é capaz de modelar o crescimento individual dos grãos, mas usam valores médios.⁽²⁾ Em outros modelos,^(3,4) foi possível acompanhar o crescimento individual de cada grão, mas apenas nos instantes iniciais da solidificação. Contudo, mais recentemente, Aguiar⁽⁵⁾ desenvolveu um modelo determinístico capaz de simular todo o intervalo da solidificação e ainda considerar classes de grãos de diferentes tamanhos. No entanto, este modelo não foi suficientemente validado através de comparações com dados experimentais para que seja possível identificar as suas virtudes e limitações, possibilitando a sua evolução. Por outro lado, modelos probabilísticos, como os baseados na técnica do autômato celular,^(6,7) são capazes de simular o crescimento individual de cada grão durante toda a solidificação. O objetivo principal deste trabalho é analisar criticamente um dos modelos determinísticos mais completos disponíveis na literatura atualmente⁽⁵⁾ para prever a solidificação e a estrutura final de grãos. Pretende-se examinar este modelo a partir de uma análise paramétrica e de comparações com resultados experimentais disponíveis na literatura para as ligas Al-Si hipoeutéticas obtidas sem e com a adição do inoculante Al-3%Ti-1%B.

2 METODOLOGIA

No presente trabalho, foi avaliado o modelo matemático implementado por Aguiar⁽⁵⁾ para simular a solidificação de ligas do sistema alumínio-silício, sem e com adição de inoculantes. Neste item, serão apresentadas as hipóteses e equações do modelo de Aguiar.⁽⁵⁾ Uma das avaliações foi conduzida a partir de comparações de resultados do modelo com dados experimentais obtidos por Arango,⁽⁸⁾ cuja metodologia para obtenção dos dados será apresentada brevemente. Por fim, será indicado o procedimento realizado no presente trabalho para avaliar o modelo implementado por Aguiar.⁽⁵⁾

2.1 Descrição do Modelo Multifásico e Multigrãos

O modelo matemático desenvolvido por Aguiar⁽⁵⁾ para a solidificação de ligas binárias baseia-se nos conceitos de envelope de grão e de elemento de volume representativo (REV) (Figura 1). No interior de cada REV, definem-se quatro pseudofases: a fase sólido primário (s); a fase sólido eutético (e); a fase líquido interdendrítico (d - líquido interno ao envelope) e a fase líquido extradendrítico (l - líquido externo ao envelope). Nesse modelo, considera-se a nucleação dos grãos equiaxiais em diferentes super-resfriamentos. Devido a isso, é possível a existência de grãos de diferentes tamanhos no mesmo instante de tempo. Para isso, foram

definidas classes de grãos, cada uma nucleando em um super-resfriamento específico.

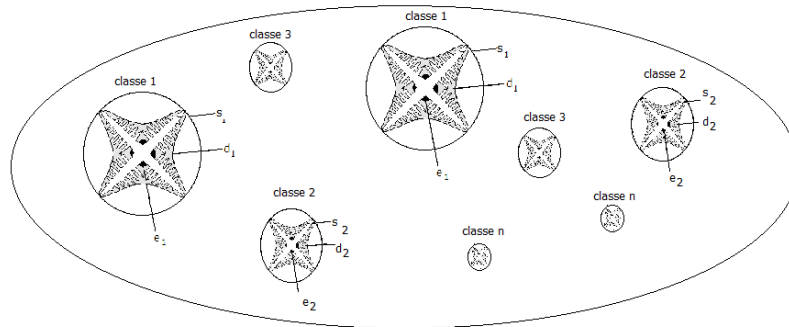


Figura 1. Desenho esquemático do elemento de volume representativo (domínio - V_0) indicando as classes de envelopes de grão e as pseudofases presentes: sólido, eutético, líquido interdendrítico imersas no líquido extradendrítico.

No desenvolvimento das equações de conservação, foram assumidas as seguintes hipóteses: (a) o elemento de volume representativo foi considerado um sistema fechado isotérmico, porém variável no tempo; (b) as densidades e calores específicos de todas as pseudofases são iguais e constantes; (c) os transportes de calor e massa por convecção são desprezíveis; (d) na fase líquida, considera-se a existência de partículas de substratos, cada uma com um super-resfriamento crítico para nucleação diferente, e sobre os quais pode ocorrer a nucleação de um único grão; (e) na existência de líquido interdendrítico, sua concentração é uniforme mas pode variar entre as classes de envelope; (f) o super-resfriamento para nucleação do eutético é nula; (g) a velocidade de crescimento do eutético em direção à fase sólida é nula; (h) existe equilíbrio termodinâmico local na interface sólido-líquido. Para desenvolvimento das equações macroscópicas de conservação de massa, espécies químicas e energia, foi utilizada a técnica da média volumétrica. A média volumétrica simples e a média volumétrica intrínseca de uma grandeza Ψ são definidas respectivamente pelas Equações 1 e 2.⁽⁹⁾

$$\langle \Psi_k \rangle = \frac{1}{V_0} \int_{V_k} \Psi_k dV \quad (1)$$

$$\langle \Psi_k \rangle^k = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \Psi_k dV \quad (2)$$

Onde V_0 é o volume do REV, que coincide com o domínio assumido no modelo, e V_k é o volume da fase k no interior do REV.

As equações de conservação de massa (Equações 3 a 8), de espécies químicas (Equações 9 a 11) e de energia (Equações 12 e 13) obtidas para os conjunto de hipóteses apresentadas são:

$$\frac{d\varepsilon_{e_i}}{dt} = S_{ed_i} \bar{w}_{ed} \quad (3)$$

$$\frac{d\varepsilon_{g_i}}{dt} = S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \quad (4)$$

$$\varepsilon_l = 1 - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{g_i} \quad (5)$$

$$\varepsilon_s = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{s_i} \quad (6)$$

$$\varepsilon_e = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{e_i} \quad (7)$$

$$\varepsilon_{d_i} = \varepsilon_{g_i} - \varepsilon_{s_i} - \varepsilon_{e_i} \quad (8)$$

$$\frac{d(\varepsilon_{s_i} \langle C_{s_i} \rangle^s)}{dt} = k_o \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\varepsilon_{s_i}}{dt} + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s) \quad (9)$$

$$\text{para } \varepsilon_{d_i} > 0$$

$$(1 - k_o) \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\varepsilon_{s_i}}{dt} = \varepsilon_{d_i} \frac{d\langle C_{d_i} \rangle^d}{dt} + \frac{S_{dl_i} D_l}{\delta_{dl_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l) + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s) \quad (10)$$

$$\text{para } \varepsilon_{d_i} = 0, \quad \varepsilon_{s_i} = \varepsilon_{g_i} - \varepsilon_{e_i}$$

$$\frac{d(\varepsilon_l \langle C_l \rangle^l)}{dt} = - \sum_{i=1}^N [\langle C_{d_i} \rangle^d S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i}] + \sum_{i=1}^N \left[\frac{S_{dl_i} D_l}{\delta_{dl_i}} (\langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle^l) \right] \quad (11)$$

$$\frac{\rho c_p}{\rho} \frac{dT}{dt} - \rho \Delta H_f \frac{d(\varepsilon_s + \varepsilon_e)}{dt} = \dot{Q} \quad (12)$$

$$\langle C_{d_i} \rangle^d = \frac{(T - T_{liq} + m_l C_0)}{m_l} + \left(\frac{2\Gamma}{m_l R_i} \right) \varphi \quad (13)$$

Onde ε_{ei} é a fração de eutético da classe i , S_{ed_i} é a concentração de área de interface entre o eutético e o líquido interdendrítico no interior dos grãos da classe i , \bar{w}_{ed} é a velocidade média desta interface, ε_{gi} é a fração de envelopes da classe i , S_{dl_i} é a concentração de área de interface entre os envelopes de grão da classe i e o líquido extradendrítico, \bar{w}_{dl_i} é a velocidade média desta interface, ε_l é a fração volumétrica da fase líquido extradendrítico, ε_{si} é a fração de sólido pertencente aos grãos da classe i , ε_{di} é a fração de líquido interdendrítico da classe i , $\langle C_{s_i} \rangle^s$ é a concentração média de soluto da pseudo fase sólido primário da classe i , $\langle C_{d_i} \rangle^d$ é a concentração média de soluto da pseudo fase líquido interdendrítico da classe i , k_o é o coeficiente de partição do soluto, S_{sd_i} é a concentração de área de interface entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior dos grãos da classe i , δ_{sd_i} é a espessura de difusão efetiva (teoria do filme fino) no sólido adjacente a esta interface, δ_{dl_i} é a espessura de difusão efetiva no líquido extradendrítico adjacente à interface entre o envelope e o líquido extradendrítico, D_s é o coeficiente de difusão no sólido, D_l é o coeficiente de difusão no líquido, $\langle C_l \rangle^l$ é a concentração média de

soluto da pseudo fase líquido extradendrítico, $\overline{\rho c_p}$ é o calor específico médio por unidade de volume, T é a temperatura instantânea, t é o tempo, T_{liq} é a temperatura *liquidus* da liga, ρ_k é a densidade da fase k, $-\Delta H_f$ é o calor latente de solidificação, ε_e é a fração volumétrica total de eutético, ε_s é a fração volumétrica total da fase sólido primário, \dot{Q} é o fluxo de calor por unidade de volume para o interior do elemento de volume representativo a partir do meio externo, C_0 é a fração em massa de soluto da liga, m_l é a inclinação da linha liquidus do diagrama de fases, Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, R_i é o raio dos envelopes dos grãos da classe e φ é um fator que indica o tipo de solidificação da classe i : dendrítica ($\varphi=0$), onde $\varepsilon_{d_i} > 0$, ou globulítica ($\varphi=1$), onde $\varepsilon_{d_i} = 0$.

Nas Equações 3 a 13, há o aparecimento dos parâmetros S_{ed_i} , S_{dl_i} , S_{sd_i} , \bar{w}_{ed} , \bar{w}_{dl_i} , δ_{sd_i} , δ_{dl_i} e R_i , que são modelados a partir das Equações 14 a 21.

$$S_{ed_i} = 2 \frac{\varepsilon_{g_i}}{S_{II_i}} \quad (14)$$

$$S_{dl_i} = \varepsilon_i n_i 4\pi R_i^2 \quad (15)$$

$$S_{sd_i} = \frac{2(\varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{d_i})}{S_{II_i}} \quad (16)$$

$$\bar{w}_{dl_i} = \frac{4\sigma^* D_l m_l (k-1) \langle C_{d_i} \rangle^d \left(0.4567 \left(\frac{\Omega_i}{1-\Omega_i} \right)^{1.195} \right)^2}{\Gamma} \quad (17)$$

$$\bar{w}_{ed} (m/s) = 1.81 \times 10^{-5} (\Delta T_E) \quad (18)$$

$$\delta_{sd_i} = \frac{\varepsilon_{s_i}}{6(\varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{d_i})} S_{II_i} \quad (19)$$

$$\frac{\delta_{dl_i}}{R_i} = \frac{3R_i e^{Pe}}{(R_f^3 - R_i^3)} \int_{R_i}^{R_f} \left(\int_{R_i}^r \frac{e^{-Pe \frac{r'}{R_i}}}{r'^2} dr' \right) r^2 dr \quad (20)$$

$$R_i = \left(\frac{3\varepsilon_{g_i}}{4\pi n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

Onde S_{II_i} é o espaçamento entre braços secundários de dendrita para os grãos da classe i , $\sigma^* \approx 1/(4\pi^2)$, I_V^{-1} é o inverso da função de Ivantsov, Ω_i é a supersaturação adimensional da classe de grãos i , $Pe_i = w_{dl_i} R_i / D_l$ é o número de Péclet para a classe de grãos i , R_f é a meia-distância de separação média entre os envelopes equiaxiais.

2.2 Nucleação Contínua

Assume-se que a nucleação de um novo grão ocorre heterogeneamente sobre uma partícula de substrato, cada um apresentando um super-resfriamento crítico distinto. Foi assumido que a densidade de número de núcleos ativados em função do super-resfriamento segue uma distribuição log-normal, representada pela Equação 22.⁽¹⁰⁾

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left(\frac{n_0}{\sigma_\phi \Delta T_n \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[- \left(\frac{\ln \Delta T - \ln \Delta T_n}{\sigma_\phi \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (22)$$

Onde n é densidade de núcleos, ΔT é o super-resfriamento, n_0 é a densidade máxima de número de núcleos, ΔT_n é o super-resfriamento médio da distribuição e σ_ϕ é o fator de forma da distribuição log-normal.

2.3 Coleta das Curvas de Resfriamento

Foram utilizadas ligas de composição nominal Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si (frações em peso), preparadas a partir de alumínio comercialmente puro (Al-CP 99,97% Al) e silício grau metalúrgico (Si-GM 99,6% Si). Nos ensaios realizados com inoculante, foi adicionado ao metal líquido inoculante na forma de uma liga-mãe Al-3%Ti-1%B, em formato de vareta, para se atingir o teor nominal de 0,05%Ti. As ligas metálicas foram preparadas a 760°C e então vazadas em um sistema de solidificação que consistiu em um molde cilíndrico com comprimento de 0,4 m e raio de 0,075 m de areia-resina contendo três termopares conectados a um sistema de aquisição de dados, esquematizado na Figura 2. Os termopares utilizados nos ensaios eram do tipo K e podem apresentar um erro padrão de $\pm 2,2^\circ\text{C}$ ou $\pm 0,75\%$ da temperatura medida, conforme norma ASTM E230.⁽¹¹⁾

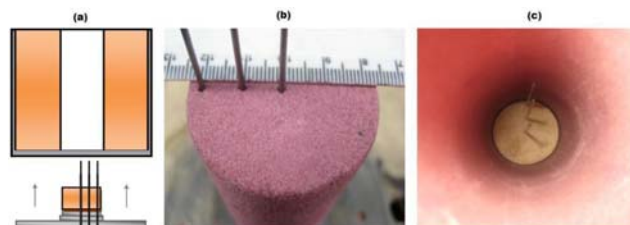


Figura 2. Molde com o sistema de termopares utilizado nos ensaios: (a) Representação gráfica da cavidade cilíndrica e base do molde, (b) Posição dos termopares na base do molde e (c) Cavidade cilíndrica e base contendo os termopares.⁽⁸⁾

2.4 Simulações Realizadas

Primeiramente, a solidificação de uma liga Al-7%Si foi simulada a partir do modelo determinístico implementado por Aguiar⁽⁵⁾ com o intuito de verificar as potencialidades desse modelo em calcular a curva de resfriamento; a evolução da fração de sólidos; a evolução da densidade de núcleos ativados que, por sua vez, está associado ao tamanho de grão final; e a evolução da distribuição de diâmetros dos grãos nos instantes iniciais da solidificação. Em seguida, foi realizada uma análise paramétrica do presente modelo, de modo a avaliar o efeito de algumas variáveis de processo e do tipo de inoculante. Por fim, foram realizadas comparações entre os dados calculados pelo modelo determinístico utilizado e os obtidos experimentalmente por Arango.⁽⁸⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Qualitativa

Resultados da simulação da solidificação da liga Al-7%Si são apresentados neste item. Os parâmetros utilizados para estas simulações foram: $R_{liq} = 1K/s$; $C_o = 6,3\%$ peso; $D_l = 3,0 \times 10^{-9} m^2/s$; $D_s = 0,0$; $\Gamma = 1,96 \times 10^{-7} m.K$; $m_l = -6,5 K/\%$ peso; $k_o = 0,13$; $T_L = 891 K$; $T_E = 850 K$; $\Delta H_f = 9,50 \times 10^8 J/m^3$; $\Delta H_{f, eut} = 1,31 \times 10^9 J/m^3$; $\rho C_p = 2,35 \times 10^6 J.m^{-3}.K^{-1}$; $\Delta T_n = 8,0 K$; $\sigma_\phi = 1,0$; $n_0 = 4,0 \times 10^7 m^{-3}$; $N =$ número de classes de grãos = 1000; $\Delta t =$ passo de tempo = 0,001 s. A Figura 3 mostra os resultados das simulações para estes parâmetros.

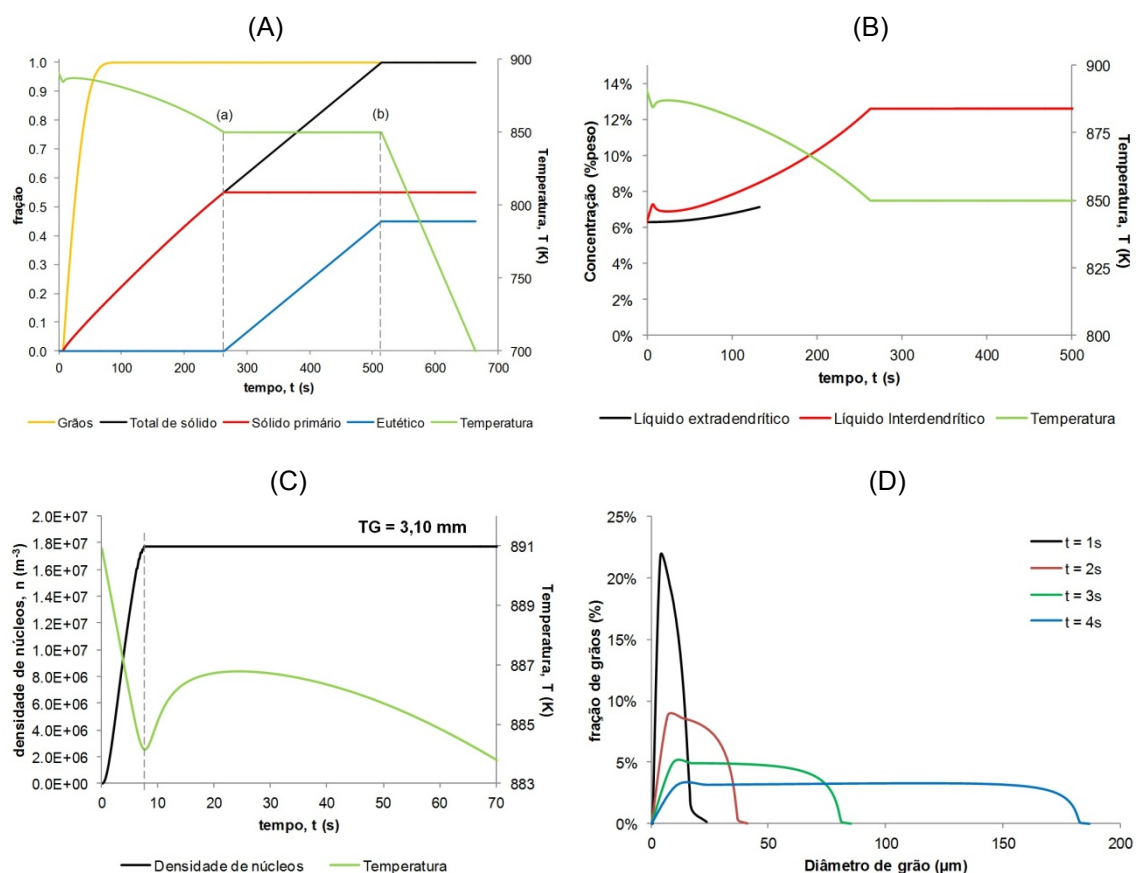


Figura 3. (A) evolução das frações de grãos, sólido total, sólido primário e eutético; as linhas tracejadas verticais marcam o início (a) e término (b) da solidificação do eutético. (B) Evolução das concentrações de silício no líquido extradendrítico e interdendrítico. (C) Evolução da densidade de núcleos e tamanho médio de grão final; a linha tracejada marca a temperatura mínima da recalescência. (D) evolução da distribuição de diâmetros de grão com o tempo para instantes iniciais da solidificação.

A Figura 3a apresenta a curva de resfriamento associada à evolução das frações de grãos, de sólido primário e de eutético em função do tempo. Quando a fração de grãos atinge o valor unitário, todo o sistema será composto por sólido (primário e eutético) e líquido interdendrítico. Esse valor é atingido rapidamente, lembrando que foi aplicada a correção de Avrami para corrigir a sobreposição e encontro (*impingement*) entre os envelopes de grão. O resultado do presente modelo também indica que todo o sólido formado a partir do instante (a) é eutético, uma vez que a fração de sólido primário mantém-se constante. A Figura 3b ilustra a evolução da

concentração de soluto nos líquidos inter e extradendrítico. A curva referente ao líquido extradendrítico foi interrompida no momento em que a fração deste líquido torna-se nula, ou seja, quando todos os grãos tornam-se coesos. Nos instantes iniciais da curva referente ao líquido interdendrítico, há um pico de concentração, que está associado à recalescência na curva de resfriamento, uma vez que foi assumido equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido interdendrítico. Já na Figura 3c, verifica-se que ocorre ativação dos núcleos apenas antes da temperatura mínima na recalescência. Após este instante, a rejeição de soluto diminui o super-resfriamento do líquido, impedindo a ativação de novos núcleos. A Figura 3d mostra a possibilidade de acompanhar evolução do diâmetro de grão nos instantes iniciais (quando a sobreposição de grãos é desprezível), que só é possível com a introdução das classes de grãos, proposta por este modelo.

3.2 Análise Paramétrica

Resultados da análise paramétrica para a liga Al-7%Si são mostrados neste item. Os parâmetros que não foram alterados durante as simulações foram mantidos nos valores utilizados para a simulação do item anterior, definido como uma condição de referência. Foram avaliados os efeitos de variáveis de processo (taxa de resfriamento e quantidade de inoculante) e do tipo de inoculante (super-resfriamento médio e fator de forma da distribuição log-normal). A Figura 4a mostra a curva de resfriamento em toda a sua extensão para as taxas iguais a 0,1 K/s, 1 K/s e 10 K/s, enquanto a Figura 4b mostra detalhe das curvas de resfriamento na região da recalescência e a evolução da densidade de núcleos ativados. Observa-se que, com o aumento da taxa de resfriamento, o máximo super-resfriamento atingido antes da recalescência é maior, fazendo com que um número maior de núcleos seja ativado. Em virtude disso, o tamanho de grão final diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Este resultado é consistente com observações experimentais, pois sabe-se que um aumento da taxa de resfriamento leva a estruturas de grão mais refinadas.

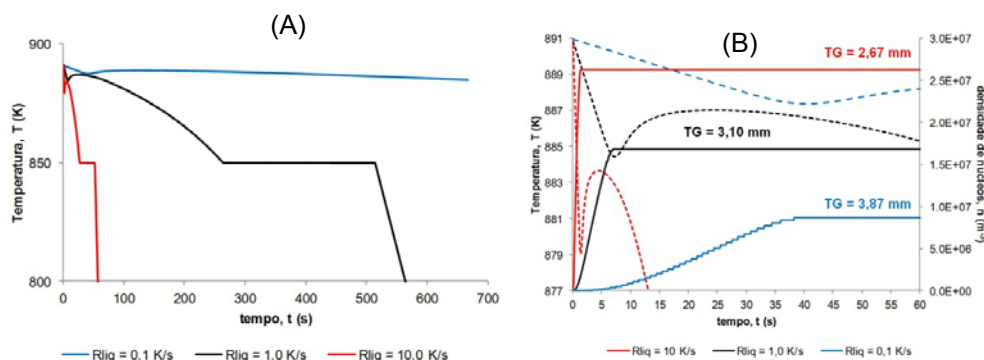


Figura 4. (A) curvas de resfriamento calculadas para diferentes valores de taxa de resfriamento (R_{liq}); (B) evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes valores de taxa de resfriamento.

A Figura 5a mostra detalhes das curvas de resfriamento obtidas para valores de n_0 iguais a $4,0 \times 10^5$, $4,0 \times 10^7$ e $4,0 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$. Pode-se verificar que o aumento da adição de inoculante (simulada através de um aumento de n_0) levou a recalescência a ocorrer mais cedo e em uma temperatura maior. Isto ocorre porque a adição de inoculantes faz com que um maior número de núcleos seja ativado para um mesmo super-resfriamento (Figura 5b). Esses núcleos passam a crescer e a fração de sólido

evolui mais rapidamente quando comparado com níveis menores de adição de inoculante, pois existe uma maior quantidade de grãos no sistema contendo sólido, resultando em uma fração de sólido maior. Desta forma, o calor latente é liberado em taxas maiores em instantes anteriores, causando o aumento da temperatura e, portanto, a formação da recalescência mais cedo.

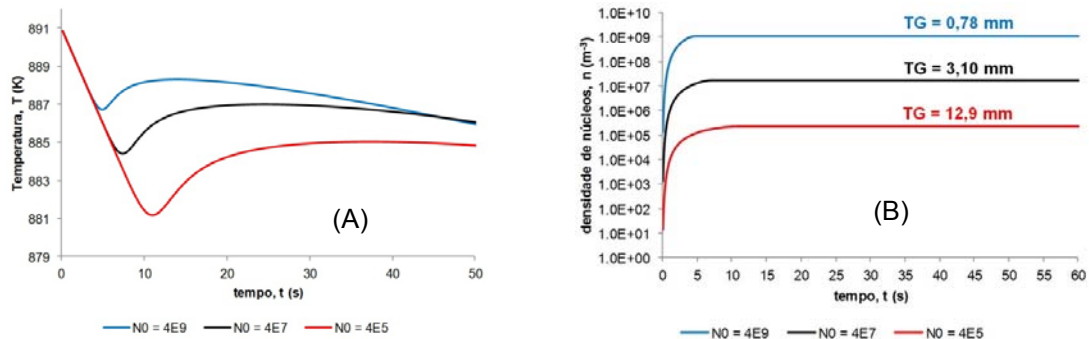


Figura 5. (A) Detalhe da região da recalescência para diferentes densidades máximas de núcleos; (B) Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes densidade máximas.

O efeito da variação do tipo de inoculante, especificamente do super-resfriamento para a nucleação (ΔT_n) e do fator de forma da distribuição de super-resfriamento (σ_ϕ), sobre o formato da recalescência na curva de resfriamento é bem menos pronunciado que o da variação da quantidade de inoculante (Figura 6).

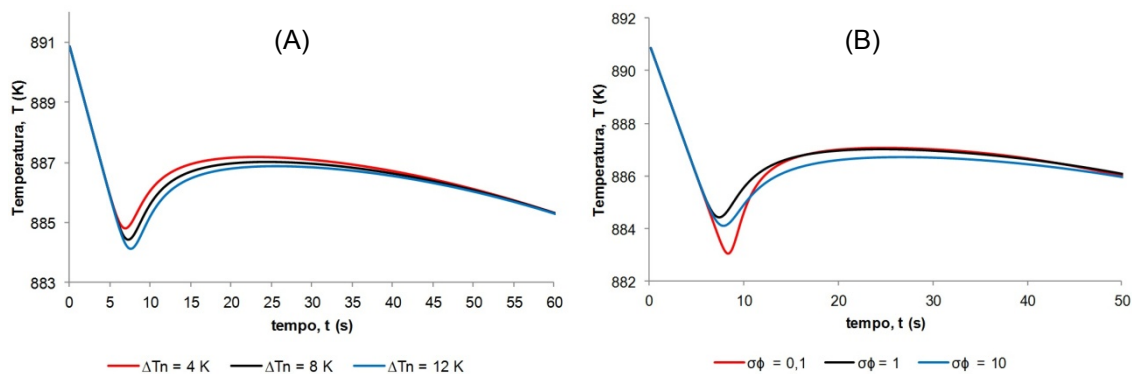


Figura 6. (A) Detalhe da região da recalescência para diferentes super-resfriamentos médios; (B) Detalhe da região da recalescência para diferentes fatores de forma.

3.3 Comparação com Dados Experimentais

Neste subitem, foram realizadas comparações entre os dados calculados pelo modelo determinístico utilizado e os obtidos experimentalmente por Arango.⁽⁸⁾ A partir dos valores experimentais obtidos com os três termopares, calculou-se o fluxo de extração de calor de três diferentes maneiras: interpolação linear entre T_0 (termopar mais interno) e T_1 , interpolação linear entre T_0 e T_2 (termopar mais externo) e regressão linear dos três termopares. Foi assumido também fluxo de calor constante. As curvas calculadas a partir dessas quatro abordagens são apresentadas na Figura 7a. Como pode ser visto na Figura 7, a curva que forneceu melhor aderência aos dados experimentais foi aquela na qual considerou-se que o fluxo de calor extraído pelo molde é constante no decorrer do tempo e igual ao fluxo imediatamente antes da solidificação, apesar de isto não ocorrer de fato, já que, com o decorrer do tempo o fluxo de extração de calor diminui. Exatamente por este

motivo, procurou-se calcular um fluxo de calor variável a partir das temperaturas obtidas experimentalmente pelos termopares. Entretanto, a incerteza da medida de temperatura pelo termopar chega a ser mais de 19 vezes maior que a diferença entre os valores de temperatura em dois termopares no mesmo instante, como mostrado na Figura 7b. Provavelmente devido a essas incertezas, o gradiente de temperatura calculado para se obter o fluxo, em alguns casos, foi até positivo, o que é incoerente com o fato de o processo ocorrer com extração de calor pelo molde. Este erro de medição também explica porque o patamar eutético na Figura 7a apresenta temperaturas diferentes, cuja diferença é da ordem de 2 K, menor, portanto, que a incerteza da temperatura medida pelo termopar.

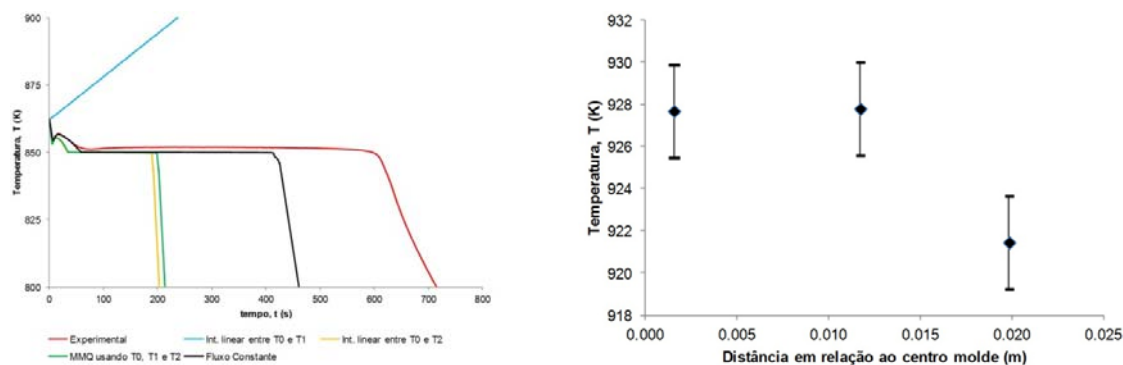


Figura 7. (A) curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango⁽⁸⁾ para a liga Al-11%Si com adição de inoculante; os parâmetros utilizados para esta simulação foram: $R_{liq} = 1,29\text{K/s}$; $C_o = 10,9\%$ peso; $D_s = 2,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; $m_l = -7,0 \text{ K}/\%$ peso; $k_o = 0,14$; $T_L = 862 \text{ K}$; $\Delta T_n = 1,15 \text{ K}$; $\sigma_\phi = 0,876$; $n_o = 1,23 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$. (B) perfil de temperatura em função do raio para o instante $t = 0,1 \text{ s}$ da solidificação da liga Al-11%Si com adição de inoculante.

A partir dos resultados para fluxo de calor constante, comparou-se a fração de eutético calculada pelo modelo determinístico com os valores obtidos experimentalmente, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Fração volumétrica de eutético (Vv), comparada com as frações calculadas pela análise térmica (Vv Fourier), pelo modelo de Scheil (Vv Scheil), pela regra das alavancas (Vv RA) e pelo modelo determinístico utilizado (Vv modelo). O asterisco (*) denota a adição de inoculante

Composição Nominal	3%Si	3%Si*	7%Si	7%Si*	11%Si	11%Si*
Teor de Si ⁽⁸⁾	2,7	2,4	7,4	8,0	11,9	12,1
Teor de Si modelo	1,8	1,6	6,9	6,5	10,5	10,9
Vv Fourier (%)	15	15	50	52	85	90
Vv (%) ⁽⁸⁾	16 ± 2	13 ± 2	42 ± 6	41 ± 5	94 ± 5	82 ± 4
Vv modelo (%)	10	9	49	46	81	84
Vv Scheil (%)	11	10	50	47	81	84
Vv RA (%)	2	1	48	44	81	84

As frações calculadas pelo modelo estão mais próximas dos valores previstos pelo modelo de Scheil, que assume desprezível a difusão de soluto no sólido. Como esperado, a fração fornecida pela regra das alavancas, principalmente para valores menores de teores de silício, é muito menor que a fração de Scheil.⁽¹²⁾ Os valores calculados pelo modelo apresentaram boa aderência às frações medidas experimentalmente. Para teores mais baixos de silício, a aderência foi pior em virtude da maior diferença entre os teores de silício medidos experimentalmente e os utilizados como dado de entrada para as simulações. Essa maior diferença é decorrente do fato da inclinação da linha *liquidus* ser menor para teores mais baixos. Dessa forma, para alterar a temperatura *liquidus* a fim de melhor ajustar a curva de

resfriamento, é necessário variar mais o teor de silício, afastando-se dos valores experimentais, afetando o teor de eutético final. O último parâmetro utilizado para validação do presente modelo foi a comparação entre o tamanho de grão medido por Arango⁽⁸⁾ através do método do intercepto circular e o calculado a partir da densidade de núcleos ativados ao final da solidificação através da equação representada na Equação 23.

$$TG_{médio} = \left(\frac{0,5}{n}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

Tabela 2. Tamanho de grão calculado a partir do modelo, comparado com o medido através do método do intercepto circular. O teor de titânio absorvido pela liga ao final da solidificação também é apresentado. O asterisco (*) denota a adição de inoculante

	3%Si	3%Si*	7%Si	7%Si*	11%Si	11%Si*
n_0 (m ⁻³)	2,6x10 ⁸	5,5x10 ¹¹	4,0x10 ⁷	4,0x10 ⁸	1,5x10 ⁷	1,23 x10 ⁸
$n_{ativados}$ (m ⁻³)	1,1x10 ⁸	1,4 x10 ¹¹	1,8x10 ⁷	3,8x10 ⁸	6,5x10 ⁶	1,21 x10 ⁸
$n_0/n_{ativados}$ (%)	42	25	45	95	43	98
TG modelo (mm)	1,7	0,15	3,06	1,1	4,2	1,60
TG experimental (mm) ⁽⁸⁾	1,6 ± 0,1	0,14 ± 0,1	3,03 ± 0,4	1,1 ± 0,1	4,4 ± 0,4	1,6 ± 0,1
Teor de Ti (%) ⁽⁸⁾	-	0,072	-	0,048	-	0,055

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2. Em primeiro lugar, deve-se destacar que o tamanho de grão previsto pelo modelo apresentou ótima aderência aos resultados experimentais. Quando o efeito da adição de inoculante sobre o tamanho de grão é analisado, nota-se que, para a liga Al-3%Si, houve uma redução de aproximadamente 88% (de 1,7 mm para 0,15 mm). Já para as ligas Al-7%Si (de 3,03 mm para 1,1 mm) e Al-11%Si (4,4 mm para 1,6 mm), a redução foi de cerca de 64%. A diminuição do percentual de redução do tamanho de grão (de 88% para 64%) com o aumento do teor de silício caracteriza o envenenamento do inoculante pelo silício. Esse envenenamento pode ser explicado pela formação de uma camada sobre as partículas de inoculante, reduzindo a eficiência para inoculação.⁽¹³⁾ Esse efeito pode ser modelado matematicamente pela variação da densidade de substratos, n_0 . Em relação aos ensaios sem adição de inoculante, nota-se que o percentual de núcleos ativados é similar nos três casos, sendo próximo de 45%. Contudo, foi necessário assumir um número máximo de substratos cada vez menor com o aumento do teor de silício. Isto seria um indício de que o aumento do teor de silício dificulta a nucleação mesmo sem a adição de inoculante, visto que o tamanho de grão aumenta com o aumento do teor de silício. Este aumento poderia estar relacionado com um possível efeito do silício sobre a tensão interfacial do alumínio, já que silício sólido (a temperatura de fusão do silício é de 1.685 K) está dissolvido no banho de alumínio líquido nas temperaturas iniciais do ensaio (iguais a temperatura de fusão do alumínio - 933 K). Com um aumento da tensão interfacial, a energia necessária para formação do núcleo (que possui uma parcela associada a formação da interface sólido-líquido) aumentaria, provocando um aumento do super-resfriamento necessário para nucleação e reduzindo o número de núcleos formados. Como este efeito sobre a tensão superficial não é levado em consideração no presente modelo, é necessário alterar o dado de entrada, ou seja, o valor de n_0 .

4 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados apresentados:

- o modelo matemático analisado pode ser utilizado durante todo o período da solidificação e tem a capacidade de prever tanto o tamanho médio de grão quanto a fração volumétrica de eutético ao final da solidificação;
- os resultados da análise paramétrica mostram que o efeito da taxa de resfriamento, dentre os parâmetros analisados, é o mais pronunciado sobre o formato da curva de resfriamento e sobre o tamanho de grão final;
- os parâmetros referentes ao inoculante (quantidade, super-resfriamento médio para nucleação, fator de forma da distribuição) alteram muito pouco o formato da curva de resfriamento. O super-resfriamento médio e o fator de forma também afetam muito pouco o tamanho de grão final;
- as incertezas associadas à medição da temperatura inviabilizam o uso de medidas experimentais para o cálculo do fluxo de extração de calor pelo molde através da estimativa do gradiente de temperatura no metal;
- para as simulações com fluxo de calor constante, os resultados obtidos pelo modelo para a fração volumétrica de eutético e tamanho médio de grão apresentaram boa aderência aos dados experimentais durante a solidificação de ligas de alumínio-silício; e
- o modelo reproduz a redução da eficiência do inoculante com aumento do teor de soluto, efeito conhecido como envenenamento do inoculante.

REFERÊNCIAS

- 1 Casting. ASM International, 1992.
- 2 WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. A unified solute diffusion-model for columnar and equiaxed dendritic alloy solidification. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 171, n. 1-2, p. 199-211, 1993.
- 3 GREER, A.L.; BUNN, A.M.; TRONCHE, A.; EVANS, P.V.; BRISTOW, D.J. Modelling of inoculation of metallic melts: Application to grain refinement of aluminium by al-ti-b. *Acta Materialia*, v. 48, n. 11, p. 2823-2835, 2000.
- 4 QUESTED, T.E.; GREER, A.L. The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys. *Acta Materialia*, v. 52, n. 13, p. 3859-3868, 2004.
- 5 AGUIAR, D.T.D. Modelo matemático multigrãos e multifásico para previsão da solidificação equiaxial. São Paulo, 2011. 125 p. Tese (Dissertação de Mestrado), Universidade de São Paulo.
- 6 GANDIN, C.A.; RAPPAZ, M. A coupled finite-element cellular-automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes. *Acta Metallurgica Et Materialia*, v. 42, n. 7, p. 2233-2246, 1994.
- 7 GANDIN, C.A.; RAPPAZ, M. A 3d cellular automaton algorithm for the prediction of dendritic grain growth. *Acta Materialia*, v. 45, n. 5, p. 2187-2195, 1997.
- 8 ARANGO, J.M.R. Análise térmica de ligas al-si com adição de inoculante. São Paulo, 2009. 103 p. Tese (Mestrado), Universidade de São Paulo.
- 9 NI, J.; BECKERMANN, C. A volume-averaged 2-phase model for transport phenomena during solidification. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*, v. 22, n. 3, p. 349-361, 1991.
- 10 MARTORANO, M.A.; BISCUOLA, V.B. Predicting the columnar-to-equiaxed transition for a distribution of nucleation undercoolings. *Acta Materialia*, v. 57, n. 2, p. 607-615, 2009.

- 11 Standart specification and temperature-electromotive force (emf) tables for standadized thermocouples. ASTM E230/E230M-11, 2011.
- 12 KURZ, W.; FISHER, D.J. Fundamentals of solidification. 4^a edição Trans Tech Publications Ltd, 1998.
- 13 SPITTLE, J.A. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys. International Journal of Cast Metals Research, v. 19, n. 4, p. 210-222, 2006.