

# EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO DE NÚCLEOS E DA REJEIÇÃO DE SOLUTO NA SOLIDIFICAÇÃO EQUIAXIAL<sup>1</sup>

Francisco Lameiras Júnior<sup>2</sup>  
Marcelo Aquino Martorano<sup>3</sup>

## Resumo

Um modelo matemático multifásico para a solidificação equiaxial de ligas binárias capaz de prever o efeito da taxa de resfriamento na quantidade final de grãos presente na estrutura bruta de solidificação é proposto no presente trabalho. O modelo matemático foi desenvolvido através do conceito de envelope envolvendo os grãos equiaxiais, utilizando as equações de conservação de energia, massa e espécies químicas. O modelo de nucleação utilizado possibilitou o surgimento de novos núcleos durante todo o período de resfriamento. As equações diferenciais foram 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 foram comparados com resultados apresentados na literatura, mostrando uma aderência razoável. Posteriormente, duas simulações com taxas de resfriamento diferentes foram realizadas, mostrando que a maior taxa de resfriamento resulta em uma maior quantidade de grãos na estrutura final e, conseqüentemente, um menor tamanho de grão.

**Palavras-chave:** Solidificação equiaxial; Modelo multifásico; Nucleação contínua.

## EFFECT OF THE NUCLEI DISTRIBUTION AND SOLUTE REJECTION ON THE EQUIAXED SOLIDIFICATION

### Abstract

A multiphase mathematical model for the equiaxed solidification of binary alloys was proposed in the present work to predict the effects of the cooling rate on the number of grains observed in the as-cast macrostructure. The mathematical model was based on the concept of the grain envelope and on the conservation of energy, mass and chemical species. A nucleation model was adopted to consider the nucleation of new grains during the whole solidification time. The differential equations were derived from the volume average of conservation equations within a representative elementary volume that consisted of three pseudophases: solid, interdendritic liquid, and extradendritic liquid. First, results from the model were compared with those available in the literature, showing reasonable agreement. Second, simulations for two different cooling rates were carried out and showed that an increase in cooling rate increases the final number density of equiaxed grains and, consequently, decreases the final average grain size.

**Key words:** Equiaxed solidification; Multiphase model; Continuous nucleation.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Engenheiro de Produção Mecânica e aluno de mestrado do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-900.

<sup>3</sup> Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-900

## 1 INTRODUÇÃO

Os modelos matemáticos precursores utilizados na solidificação datam de mais de 100 anos.<sup>(1)</sup> Estes modelos, chamados de modelos de dois domínios<sup>(2)</sup> 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.<sup>(3)</sup>

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 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.<sup>(4)</sup> 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 envelopes. Rappaz e Thévoz<sup>(5)</sup> 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 considerado sempre possuir a concentração inicial.

Wang e Beckermann<sup>(6)</sup> 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<sup>(6)</sup> calcularam a evolução da concentração de soluto no líquido externo ao envelope, permitindo que o fluxo de soluto trocado com o envelope fosse calculado mais precisamente. Entretanto, neste modelo, assumiu-se que os grãos apareciam instantaneamente no líquido no momento em que o seu super-resfriamento ultrapassava um super-resfriamento crítico para a nucleação. Este modelo é denominado de nucleação instantânea.

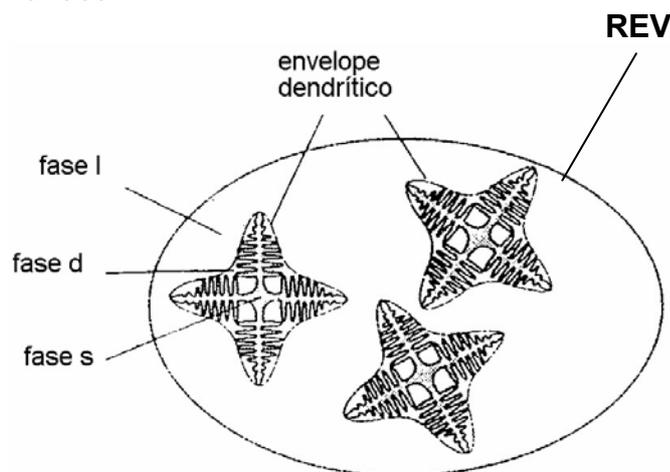
Modelos de nucleação mais precisos do que o de nucleação instantânea foram elaborados por diversos autores. Oldfield<sup>(7)</sup> propôs que a densidade do número de células eutéticas nucleadas era proporcional ao quadrado do super-resfriamento em relação à temperatura do eutético. Thévoz et al.<sup>(8)</sup> elaboraram um modelo para nucleação onde a densidade de distribuição era dada por uma Gaussiana. Apesar da existência de vários modelos, nota-se que não há um modelo multifásico capaz de prever o efeito da taxa de resfriamento e da concentração média de soluto no tamanho final de grão equiaxial, ou de prever a evolução com o tempo da fração de grãos e das concentrações de soluto nos líquidos inter e extradendrítico durante todo o período de solidificação. O presente trabalho visa preencher esta lacuna através da proposta de um modelo multifásico para a solidificação equiaxial onde o processo de nucleação é tratado mais precisamente.

## 2 METODOLOGIA

O modelo matemático desenvolvido no presente trabalho foi baseado no modelo proposto por Wang e Beckermann<sup>(6)</sup>. A principal modificação introduzida foi a utilização do modelo de nucleação contínua, ao invés do modelo de nucleação instantânea. Utilizou-se a técnica da média volumétrica<sup>(9)</sup> 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.

### 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<sup>(6)</sup>, 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.<sup>(10)</sup>

### 2.2 Equações Macroscópicas de Conservação

As equações microscópicas de conservação foram integradas no interior de cada uma das três pseudofases existentes no interior de um volume elementar representativo de volume  $V_0$  (Figura 1), proporcionando um conjunto de equações macroscópicas de conservação. Essa técnica, definida como técnica da média volumétrica (“volume averaging”), transforma as integrais de volume das derivadas no tempo e no espaço em derivadas da integral de volume da variável de campo. Detalhes sobre essa técnica podem ser encontrados no trabalho de Ni e Beckermann<sup>(9)</sup> ou no trabalho de Ganesan e Poirier.<sup>(11)</sup>

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) O sistema é isotérmico, porém a sua 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 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 local na interface sólido-líquido;
- j) O calor específico e a densidade são constantes e têm o mesmo valor para as três pseudoases;
- 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.

Através da utilização da técnica das médias volumétricas, em conjunto com algumas manipulações realizadas por Wang e Beckermann,<sup>(6)</sup> e considerando-se as hipóteses simplificadoras descritas, as seguintes equações macroscópicas de conservação foram obtidas:

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

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

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

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

onde  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_l$  e  $\varepsilon_d$  representam as frações volumétricas de cada fase;  $\rho$ ,  $c_p$  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 e  $S_e$  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;  $\delta_e$  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 e que este líquido está em equilíbrio termodinâmico com o sólido. Conseqüentemente, considerando que a linha liquidus do diagrama de fase seja uma linha 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

### 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. 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 na composição do líquido extradendrítico, ou seja,  $T_{liq} = T_f + m_l C_l$ . 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.<sup>(8)</sup> Neste caso, a função densidade de distribuição é calculada como<sup>(8)</sup>

$$\frac{d(n/\varepsilon_l)}{d(\Delta T)} = \frac{n_0}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left[-\frac{(\Delta T - \Delta T_n)^2}{2\Delta T_\sigma^2}\right] \quad [6]$$

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;  $\Delta T_n$  é o super-resfriamento médio para nucleação e  $\Delta T_\sigma$  é o desvio padrão da distribuição. Dessa forma, a função de distribuição acumulada (ou função repartição) é obtida a partir da densidade de distribuição através da integração da equação [6].

A equação proposta por Thévoz et al.<sup>(8)</sup> difere da Eq. [6], porque a fração de líquido extradendrítico,  $\varepsilon_l$ , não está presente ao lado esquerdo da equação. Apesar desta diferença não alterar significativamente os resultados, pois  $\varepsilon_l \approx 1$  durante praticamente todo o período de nucleação, a Eq. [6] representa com maior precisão o sistema físico porque o surgimento de novos núcleos ocorre apenas no líquido extradendrítico.

### Crescimento dos envelopes dos grãos equiaxiais

Como assumido em outros modelos de solidificação equiaxial,<sup>(6,10)</sup> a velocidade de crescimento do envelope foi considerada igual à da ponta dos braços dendríticos, dada por Lipton et al.<sup>(12)</sup>

$$V = \frac{D_l m_l (k-1) C_d}{\pi^2 \Gamma} (Iv^{-1}(\Omega))^2 \quad [7]$$

onde  $\Omega$  é a supersaturação adimensional de soluto;  $Iv^{-1}(\Omega)$  é o inverso da função Ivantsov<sup>(2)</sup> e  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson. A supersaturação  $\Omega$ , que representa a força motriz para o crescimento do envelope dendrítico, é definida por

$$\Omega = \frac{C_d - C_l}{C_d(1-k)} \quad [8]$$

### Evolução da concentração de área interfacial de envelope

Assumindo que todos os envelopes possuem a mesma velocidade de crescimento no instante  $t$ , a equação para o cálculo da evolução da concentração de área interfacial de envelope com o tempo pode ser calculada por

$$\frac{dS_{e\_est}}{dt} = 8\pi V n \bar{R}_{e\_est} \quad [9]$$

$$\frac{d(n \bar{R}_{e\_est})}{dt} = V n \quad [10]$$

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. A concentração real de interface de envelope é calculada a partir de  $S_e = \varepsilon_l S_{e\_est}$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Comparação com o Modelo de Wang e Beckermann

Os resultados do modelo proposto no presente trabalho foram comparados com os resultados obtidos por Wang e Beckermann.<sup>(6)</sup> As propriedades da liga Al-Si utilizada 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. As demais condições de simulação estão apresentadas na Tabela 2.

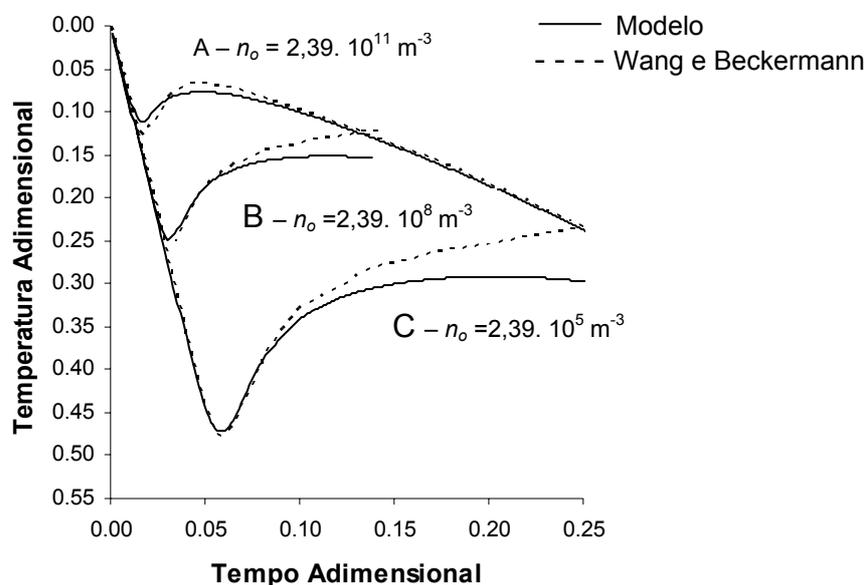
Tabela 1. Propriedades físicas da liga Al – Si .

Propriedade	Valor
$T_f(K)$	933
$L_f(J/kg)$	$3,72 \times 10^5$
$c_p(J/kg.K)$	921,5
$\rho(kg/m^3)$	2550,0
$m_l(K/\% peso)$	-7,7
$k(-)$	0,117
$\Gamma(m.K)$	$9 \times 10^{-8}$
$T_{eut}(K)$	850
$D_e(m^2/s)$	$3 \times 10^{-9}$

**Tabela 2.** Condições de simulação para a comparação com o modelo de Wang e Beckermann<sup>(6)</sup>

Parâmetro	Valor
$T_0 = T_{liq} (K)$	894,5
$C_{l,0} (\% \text{ peso})$	5
$\Delta T_N (K)$	$10^{-2}$
$\Delta T_\sigma (K)$	$10^{-4}$
$\Delta t (s)$	$10^{-3}$
$\dot{R} (K/s)$	45

A Figura 2 mostra as curvas de resfriamento obtidas através do modelo proposto no presente trabalho e aquelas apresentadas por Wang e Beckermann.<sup>(6)</sup> Observa-se que, de modo geral, os resultados dos dois modelos estão próximos, porém se nota uma discrepância durante a recalescência para as simulações B e C. Essa diferença deve-se a uma correção utilizada no presente trabalho, a qual não foi considerada no modelo de Wang e Beckermann,<sup>(6)</sup> referente à sobreposição dos grãos, dada pela relação  $S_e = \varepsilon_l S_{e\_est}$ . Wang e Beckermann<sup>(6)</sup> utilizaram a concentração estendida,  $S_{e\_est}$ , sem a correção.



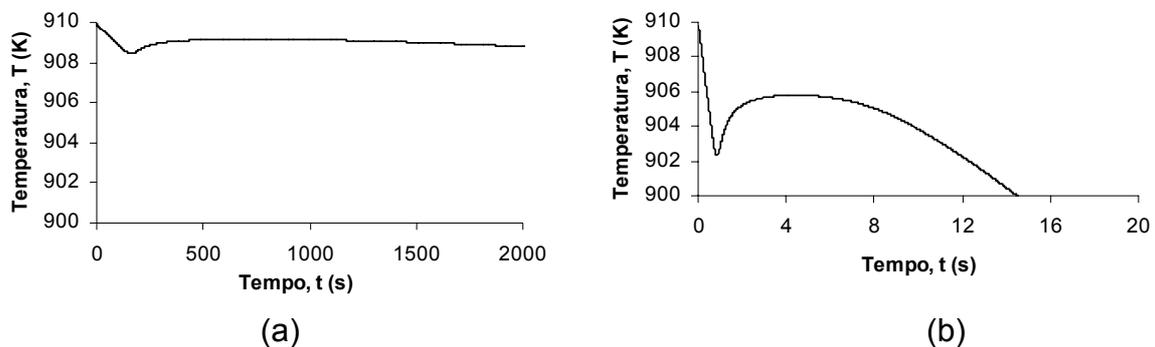
**Figura 2.** Curvas de resfriamento obtidas através do presente modelo e apresentadas por Wang e Beckermann<sup>(6)</sup> para três densidades de número de partículas inoculantes,  $n_0$ .

## Efeito da Taxa de Resfriamento

Inicialmente, definiu-se uma determinada condição de simulação, apresentada na Tabela 3, como sendo a condição de referência. Posteriormente, o efeito da alteração da taxa de resfriamento foi analisado, mantendo as outras variáveis constantes. A Figura 3 mostra as curvas de resfriamento obtidas para as taxas de 0,01 e 10 K/s. Percebe-se claramente que, para maiores taxas de resfriamento, a temperatura diminui mais rapidamente e a recalescência é atingida após um super-resfriamento 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 a temperatura começa a aumentar eliminando o super-resfriamento 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 está diretamente relacionada ao tamanho final de grão. Assim, como a temperatura mínima é menor em maiores taxas de resfriamento, uma maior quantidade de núcleos é formada, resultando em uma maior densidade final de número de grãos.

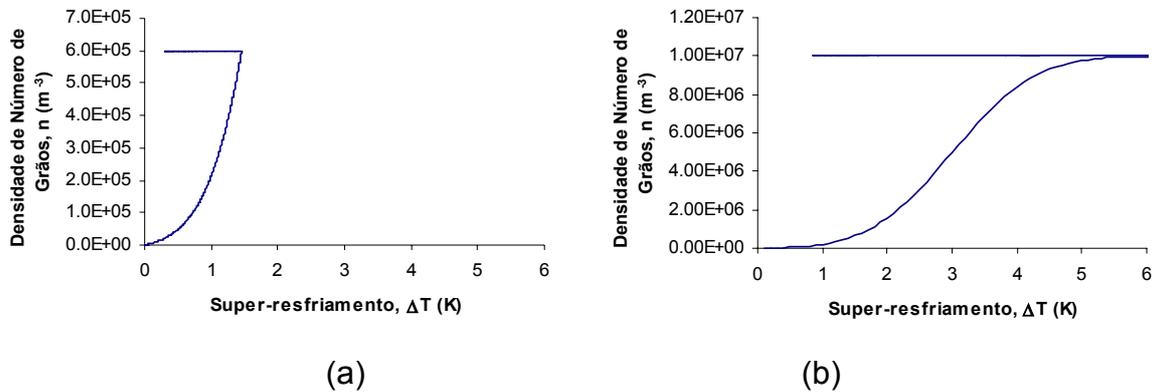
**Tabela 3.** Condições utilizadas na simulação de referência

Propriedade	Valor
$T_0 = T_{liq} (K)$	909,9
$C_{l,0} (\% \text{ peso})$	3
$\Delta T_N (K)$	3
$\Delta T_\sigma (K)$	1
$n_0 (m^{-3})$	$10^7$
$\Delta t (s)$	$10^{-3}$



**Figura 3.** Curvas de temperatura em função do tempo para diferentes taxas de resfriamento: (a)  $R = 0,01$  K/s, e (b)  $R = 10$  K/s.

Através da Figura 4(a), percebe-se que a densidade final de número de grãos atinge um limite máximo de  $6 \times 10^5 \text{ m}^{-3}$ , para um super-resfriamento máximo atingido de aproximadamente 1,4 K. Entretanto, para uma taxa de resfriamento de 10 K/s (Figura 4(b)), uma maior super-resfriamento foi atingido ( $\approx 6\text{K}$ ), resultando em uma maior densidade final de número de grãos  $n \approx 10^7 \text{ m}^{-3}$  que é praticamente o valor máximo possível. Desta forma, na taxa de resfriamento de 10 K/s, todos os substratos para nucleação heterogênea foram ativados.



**Figura 4.** Densidade de número de grãos em função do super-resfriamento do líquido extradendrítico para diferentes taxas de resfriamento: (a)  $R = 0,01 \text{ K/s}$ , e (b)  $R = 10,0 \text{ K/s}$ .

## 4 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram obtidas para as simulações realizadas no presente trabalho:

- 1 – Os resultados obtidos no presente modelo estão próximos dos resultados de Wang e Beckermann;<sup>(6)</sup> alguma discrepância é observada porque estes autores não consideraram a sobreposição dos grãos em crescimento;
- 2 – Um aumento da taxa de resfriamento causa uma diminuição da temperatura mínima atingida antes do início da recalescência;
- 3 - A densidade final do número de grãos aumenta com o aumento da taxa de resfriamento e atinge o seu valor máximo para uma taxa de aproximadamente 10 K/s.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento através do projeto Jovem Pesquisador, proc. 03/08576-7.

## REFERÊNCIAS

- 1 CRANK, John. Free and **Moving Boundary Problems**. Oxford, Clarendon Press, 1984.
- 2 KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of Solidification**. Trans Tech Publications, Switzerland, 1989.
- 3 CLYNE, T.W. Numerical Modelling of Directional Solidification of Metallic Alloys. **Metal Science**, v. 16, p. 441-450, 1982.
- 4 RAPPAZ, M. et al. Micro-Macroscopic Modelling of Equiaxed Solidification. Strasbourg, p. 277-285, 1986.
- 5 RAPPAZ, M.; THÉVOZ, Ph. Solute Diffusion Model for Equiaxed Dendritic Growth: Analytical Solution. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 12, p. 2929-2933, 1987.
- 6 WANG, C.Y; BECKERMANN, C. A Multiphase Solute Diffusion Model for Dendritic Alloy Solidification. **Metallurgical Transactions A**, v. 24A, p. 2787-2802, 1993.
- 7 OLDFIELD, W. A Quantitative Approach to Casting Solidification: freezing of Cast Iron. **Transactions of the ASM**, v. 59, p. 945-961, 1966.
- 8 THÉVOZ, Ph.; DESBIOLLES, J.L.; RAPPAZ, M. Modeling of Equiaxed Microstructure Formation in Casting. **Metallurgical Transactions A**, v. 20A, p. 311-322, 1989.
- 9 NI, J.; BECKERMANN, C. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena During Solidification. **Metallurgical Transactions B**, v. 22B, p. 349-361, 1991.
- 10 WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. A Unified Solute Diffusion Model for Columnar and Equiaxed Dendritic Alloy Solidification. **Materials Science and Engineering**, p. 199-211, 1993.
- 11 GANESAN, S.; POIRIER, D.R. Conservation of Mass and Momentum for the Flow of Interdendritic Liquid During Solidification. **Metallurgical Transactions B**, p. 173-181, 1990
- 12 LIPTON; GLICKSMAN, M.E; KURZ. **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 57-63, 1984.