

EFEITOS DA DIFUSÃO MACROSCÓPICA NA FORMAÇÃO DA MACROSEGREGAÇÃO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL¹

Ygor Amadeo Sartori Regados²
 Marcelo Aquino Martorano³

Resumo

Um modelo matemático para prever a formação da macrosegregação causada pela macrodifusão durante a solidificação direcional de ligas binárias foi proposto e implementado. As equações principais do modelo foram obtidas a partir da simplificação das equações gerais macroscópicas da conservação de massa e espécies químicas. Foi imposto ainda um perfil linear de temperatura, onde as isothermas apresentam uma velocidade constante. As equações diferenciais foram solucionadas pelo método dos volumes finitos e uma análise paramétrica do modelo foi realizada para se examinar o efeito do gradiente de temperatura e da velocidade de solidificação na formação da macrosegregação. A análise paramétrica indicou que um aumento do gradiente de temperatura e uma diminuição da velocidade de solidificação aumentam a macrosegregação induzida pela macrodifusão e aproximam a interface sólido-líquido não plana de uma interface plana. O aumento da velocidade de solidificação diminui o efeito da macrodifusão, resultando em um perfil de microsegregação local semelhante ao calculado pelo modelo de Scheil.

Palavras-chave: Macrosegregação; Solidificação; Modelagem matemática.

EFFECTS OF THE MACROSCOPIC DIFFUSION ON THE FORMATION OF MACROSEGREGATION DURING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

Abstract

A mathematical model to predict the formation of the macrosegregation caused by macroscopic diffusion during directional solidification of binary alloys has been proposed. The main equations of the model were derived from simplifications of the general macroscopic equations for mass and species conservation. A linear temperature profile with constant isotherm velocity was imposed on the system. The differential equations of the model were numerically solved by the finite volume method and a parametric analysis was carried out to examine the effects of temperature gradient and solidification velocity on the level of macrosegregation. The parametric analysis has shown that either an increase in the temperature gradient or a decrease in the solidification velocity increases the macrosegregation induced by the macroscopic diffusion and changes the non-planar solid-liquid interface to a planar interface. A larger solidification velocity also decreases the macrodiffusion effects and the local microsegregation profile reduces to that given by the Scheil model.

Key words: Macrosegregation; Solidification; Mathematical modeling.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Estudante de pós-graduação em mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

³ Professor livre-docente, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A estrutura bruta de solidificação pode apresentar macrossegregação, definida como variações significativas de composição em distâncias da ordem de alguns centímetros ou maior. Esta variação normalmente não pode ser eliminada a partir dos processos industriais de tratamento térmico.⁽¹⁾ A macrossegregação é uma consequência dos processos de solidificação e pode ter efeitos deletérios às propriedades do produto final. Sua causa mais comum é o transporte de massa por correntes convectivas no líquido, mas em casos como o da solidificação direcional utilizada em processos de refino, pode existir uma macrossegregação causada apenas pelo transporte difusivo.⁽²⁾ Quando a solidificação ocorre através de uma interface sólido-líquido não-plana, apresentando, por exemplo, as morfologias celular ou dendrítica, a macrossegregação causada estritamente pela difusão de soluto no líquido não foi analisada na literatura. Estudos que abordaram os efeitos deste tipo de difusão, chamada de macrodifusão no interior da zona pastosa, examinaram apenas a microssegregação, considerando a ausência de macrossegregação como hipótese inicial (implícita na hipótese de estado-estacionário).⁽³⁾ A macrodifusão, que se resume à difusão de soluto no líquido ao longo do gradiente macroscópico de concentração formado no interior da zona pastosa, tem efeitos frequentemente desprezíveis na macrossegregação. Entretanto, em condições de gradientes térmicos relativamente elevados e velocidades de solidificação relativamente pequenas, ela poderia resultar em um nível de macrossegregação significativo.

Neste trabalho, foi proposto e implementado um modelo matemático para prever a formação da macrossegregação de soluto durante a solidificação direcional de ligas metálicas binárias através de uma interface sólido-líquido não plana, considerando apenas o transporte de soluto por difusão (macrodifusão) no líquido. Os resultados do modelo foram comparados a modelos de transporte de massa disponíveis na literatura e o modelo foi posteriormente submetido a uma análise paramétrica para revelar as condições de solidificação importantes para a formação deste tipo de macrossegregação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O modelo matemático foi desenvolvido a partir das equações gerais macroscópicas de conservação, criadas através da média volumétrica em um volume elementar representativo.⁽⁴⁾ As equações gerais foram simplificadas utilizando-se as seguintes hipóteses: (a) a liga é binária; (b) as linhas *liquidus* e *solidus* são retas; (c) os fluxos de calor e massa (macrodifusão) são unidirecionais; (d) o perfil de temperatura é linear (gradiente térmico constante) e todas as isoterms têm velocidades iguais e constantes – como este perfil é imposto sobre o domínio, não é necessário solucionar a equação da energia; (e) o transporte de massa é causado apenas pela macrodifusão de soluto no líquido, não havendo transporte por convecção ou difusão no sólido; (f) a difusão de soluto no líquido foi assumida completa na escala microscópica, ou seja, o líquido tem composição uniforme na direção perpendicular à da extração de calor; (g) a densidade e o coeficiente de difusão no líquido são constantes; (h) admite-se equilíbrio local na interface sólido-líquido. Estas hipóteses resultam em condições de solidificação que se aproximam da solidificação em um forno do tipo Bridgman,⁽⁵⁾ onde a velocidade de solidificação e o gradiente de temperatura são impostos no sistema e controlados independentemente. O gradiente de temperatura, que foi definido como um dado de entrada do modelo,

pode ser obtido através de uma base refrigerada a água ou através de uma zona fria mantida a temperaturas relativamente baixas utilizando serpentinas refrigeradas a água. Aplicações práticas da solidificação neste tipo de forno e das equações que serão obtidas podem ser encontradas na indústria de crescimento de cristais semicondutores.⁽⁶⁾

Utilizando estas hipóteses, as equações do modelo foram desenvolvidas. Em seguida, realizou-se uma análise paramétrica deste modelo. Esta análise torna-se mais ampla e consistente se as equações forem escritas na forma adimensional. Logo, estas equações foram adimensionalizadas através da definição das variáveis e parâmetros adimensionais apresentados na Tabela 1, resultando nas equações finais do modelo apresentadas da Tabela 2.

Tabela 1. Conjunto de variáveis e parâmetros adimensionais utilizados

Variáveis	Parâmetros de Processo	Propriedades do Material
$T^* = \frac{T}{T_l}$	$G^* = \frac{GL}{T_l}$	k_p
$\langle C_s \rangle^* = \frac{\langle C_s \rangle^s}{C_0}$	$V^* = \frac{VL}{D_l}$	$m_l^* = \frac{m_l C_0}{T_l}$
$\langle C_l \rangle^* = \frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$	-	$C_e^* = \frac{C_e}{C_0}$

Tabela 2. Equações diferenciais adimensionalizadas

	Equações
Massa	$\epsilon_l + \epsilon_s + \epsilon_e = 1$ (A)
	$\epsilon_l = 1, \epsilon_s = 0, \epsilon_e = 0$ para $t = 0$ (B)
Espécies Químicas	$\frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^*) = \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^*}{\partial z^*} \right) - k_p \langle C_l \rangle^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} - C_e^* \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t^*}$ (C)
	$\frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^*) = k_p \langle C_l \rangle^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*}$ (D)
	$\langle C_l \rangle^*(z^*, t^* = 0) = 1$ $\langle C_s \rangle^*(t^* = 0) = k_p$ (E)
	$\left. \frac{\partial \langle C_l \rangle^*}{\partial z^*} \right _{z^*=0} = 0$ $\left. \frac{\partial \langle C_l \rangle^*}{\partial z^*} \right _{z^*=1} = 0$ (F)
Temperatura	$T^* = 1 + G^* z^* - G^* V^* t^*$ (H)
Acoplamento	$T^* = 1 + m_l^* (\langle C_l \rangle^* - 1)$ (I)

Nesta tabela, $\langle C_l \rangle^l$, $\langle C_s \rangle^s$ e C_e são as concentrações mássicas médias locais de soluto nas fases líquida, sólida primária e sólida eutética, respectivamente; C_0 é a concentração de soluto média global; ϵ_l , ϵ_s e ϵ_e são as frações volumétricas de líquido, sólido primário e sólido eutético, respectivamente; T é a temperatura; t o tempo; z é a distância em relação ao contorno onde se inicia a solidificação; L é o tamanho do domínio, ou seja, o tamanho do lingote; T_l é a temperatura *liquidus* da liga; G , o gradiente térmico; V , a velocidade de avanço das isoterms; m_l , a inclinação da linha *liquidus*; k_p , o coeficiente de partição de soluto; e D_l , o coeficiente de difusão de soluto no líquido. As equações diferenciais da Tabela 2 foram solucionadas utilizando-se o método dos volumes finitos na formulação completamente implícita, usando uma malha numérica com 1.500 volumes finitos e um passo de tempo adimensional de $2 \cdot 10^{-9}$. Neste trabalho, analisou-se apenas a solidificação primária, ou seja, considerou-se que a solidificação eutética não ocorre na faixa de temperaturas testada, de forma que $\epsilon_e = 0$ para qualquer instante de

tempo. Os resultados foram comparados com a equação de Scheil e com o modelo de Bower et al.,⁽⁷⁾ apresentados abaixo, respectivamente:

$$\langle C_l \rangle^* = (1 - \epsilon_s)^{k_p - 1} \quad (J)$$

$$\langle C_l \rangle^* = \frac{a}{k_p - 1} + \left(1 - \frac{ak_p}{k_p - 1} \right) (1 - \epsilon_s)^{k_p - 1}, \quad a = \frac{G^*}{m_l^* V^*} \quad (K)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Simulação da Condição de Referência

Uma análise paramétrica foi realizada utilizando-se o modelo proposto. Esta análise foi conduzida definindo-se uma condição de referência e posteriormente alterando-se os valores de duas variáveis de processamento, a saber, o gradiente térmico e a velocidade das isothermas. Para definir a condição de referência e a faixa de valores para os parâmetros alterados na análise, foram utilizados dados da literatura para os processos de solidificação e ligas mais comumente utilizados (Tabela 3). Com base nesses valores, a condição de solidificação de referência (Tabela 4) e as condições da análise paramétrica foram definidas.

Tabela 3. Valores mais comuns para uma grande variedade de processos de solidificação e ligas

Grandeza	Faixa de Valores	Grandeza	Faixa de Valores
D_l [m^2/s]	10^{-9} a 10^{-8}	L [m]	0,01 a 0,5
k_p	10^{-6} a 0,5	T_l [$^{\circ}C$]	500 a 1700
G [K/m]	50 a 50000	C_0 [$wt\%$]	0,01 a 5
V [m/s]	10^{-6} a 10^{-4}	m_l [$K/wt\%$]	-1 a -100

Tabela 4. Parâmetros adimensionais e dimensionais para a condição de solidificação de referência

Grandeza Adimensional	Valor	Grandeza Dimensional	Valor
k_p	0,1	k_p	0,1
G^*	0,1	G [K/m]	$5 \cdot 10^2$
V^*	50	V [m/s]	$5 \cdot 10^{-6}$
m_l^*	-0,001	m_l [$K/wt\%$]	-5
		T_l [K]	800
		D_l [m^2/s]	$5 \cdot 10^{-9}$
		C_0 [$wt\%$]	0,16

Os perfis de concentração média local, definida como $C_m^* = \epsilon_l \langle C_l \rangle^* + \epsilon_s \langle C_s \rangle^*$, e de fração de sólido calculados pelo modelo proposto ao longo do lingote para diversos instantes de tempo estão apresentados na Figura 1. Os perfis de fração de sólido mostram que o tamanho da zona pastosa é inicialmente reduzido, mas aumenta com o passar do tempo, atingindo um regime estacionário para um referencial movendo-se com a velocidade das isothermas. O perfil de fração de sólido para o instante $t^* = 0,007$ foi comparado com o perfil de estado-estacionário calculado através do modelo de Bower et al.,⁽⁷⁾ mostrando uma excelente aderência. O perfil de fração fornecido pela equação de Scheil também está apresentado, indicando uma diferença em relação ao obtido pelo presente modelo. Este desvio é causado pela macrodifusão considerada no presente modelo, que altera a composição média em

um ponto no interior da zona pastosa e que não é considerada pelo modelo de Scheil. No modelo de Scheil assume-se uma composição constante.

Os perfis de concentração média local para os diferentes instantes de tempo (Figura 1) mostram a formação de um sólido inicial mais puro que a composição média, indicando um efeito de refino. Este perfil passa pela zona pastosa, onde se observa um aumento de concentração média causado pela existência de um líquido enriquecido em soluto. Apesar de não estar mostrado na figura, existe o perfil de concentração no líquido no interior da zona pastosa é linear decrescente, acompanhando o perfil de temperatura linear crescente. Desta forma, aparece um fluxo de soluto resultante da macrodifusão em direção ao líquido à frente da zona pastosa. Este fluxo resultou no perfil com decaimento exponencial observado neste líquido. Este perfil para o instante $t^* = 0,007$ foi comparado com o perfil de estado estacionário fornecido por Bower, Brody e Flemings,⁽⁷⁾ indicando uma excelente aderência.

Pelo critério do super-resfriamento constitucional, as condições de solidificação utilizadas preveem interface não-plana, o que resultará no crescimento de células ou dendritas que podem obstruir o fluxo de soluto. Com isso, nas regiões mais avançadas do lingote a macrodifusão torna-se desprezível e a redistribuição de soluto se aproximará do modelo de Scheil (Figura 2), para um ponto localizado em $z^* = 0,51$. Nessa região, a concentração média local se aproxima da concentração média global, ou seja, não há macrossegregação.

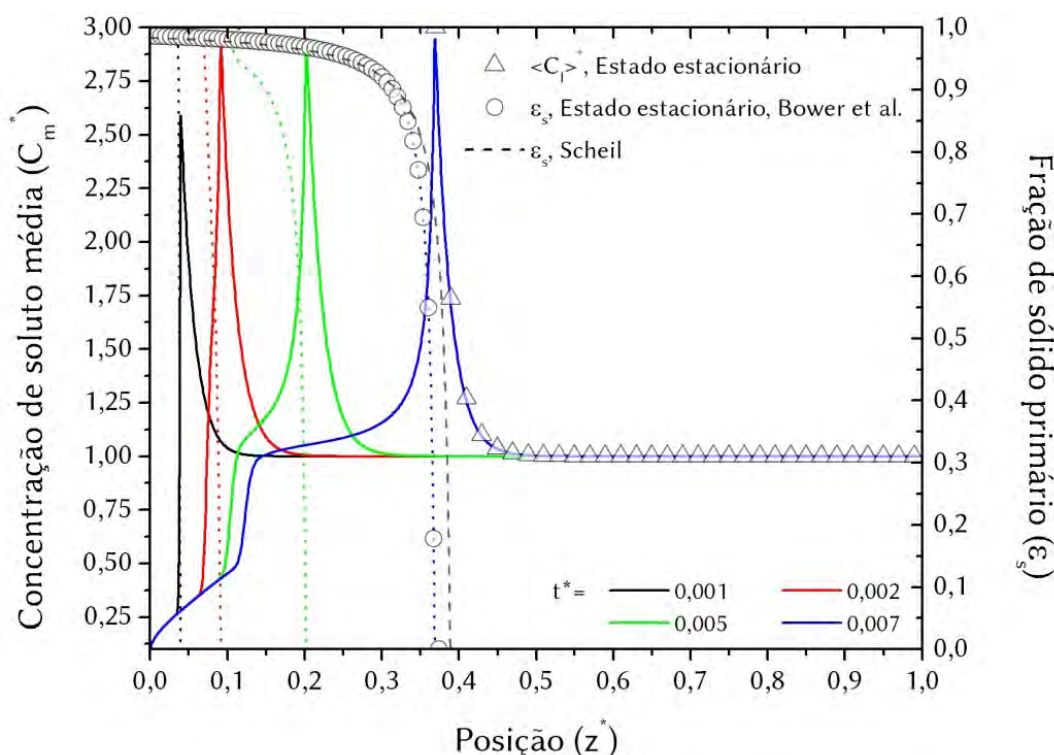


Figura 1. Concentração média local e fração de sólido ao longo do lingote em diferentes instantes de tempo t^* comparada com a fração calculada pelo modelo de Bower, Brody e Fleming.⁽⁷⁾ e de Scheil para o caso de referência.

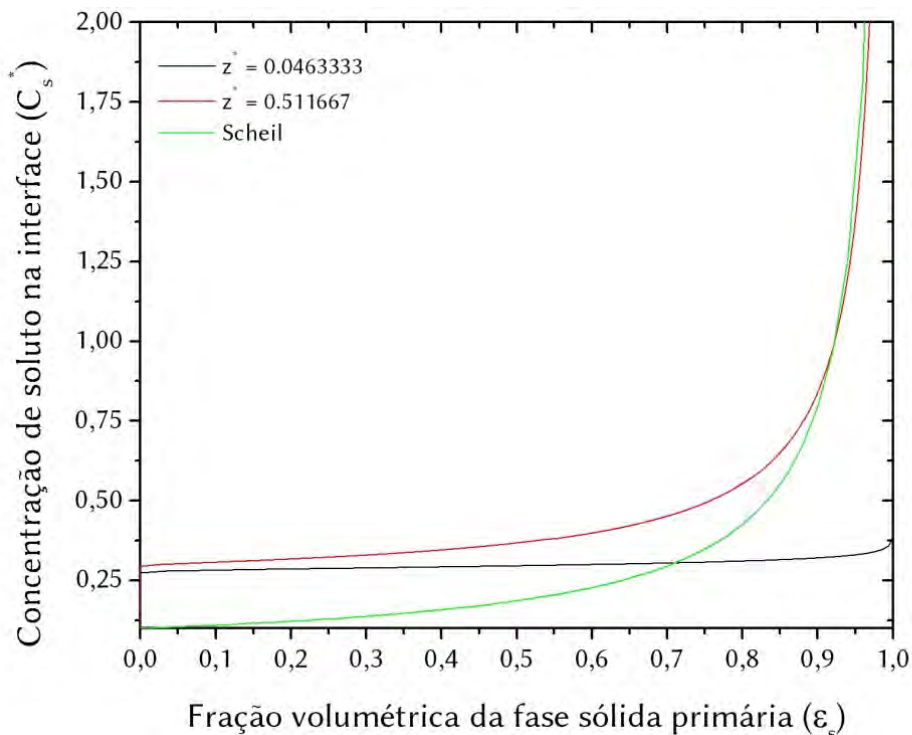


Figura 2. Concentração de soluto na fase sólida junto à interface sólido-líquido em um ponto fixo z^* em função da fração de sólido durante a solidificação do caso de referência. Observa-se, para o ponto mais avançado ($z^* = 0,51$), a evolução da concentração ocorre próximo do caso de Scheil para maiores frações de sólido.

Notou-se também a ocorrência de instabilidades numéricas na solução ao final da solidificação, após a ocorrência de interações com o extremo do domínio. Essas instabilidades, que não estão mostradas na figura, não representam um fenômeno físico, mas apenas um artefato numérico.

3.2 Análise Paramétrica

As Figuras 3 e 4 mostram o perfil de macrossegregação ao longo do lingote, ou seja, o perfil de concentração local média, calculado pelo modelo proposto para três diferentes gradientes de temperatura. Neles, observa-se que o aumento do gradiente resulta em um aumento da região do sólido com concentração menor do que a concentração média, apresentando um efeito de purificação. Nessas, também foi inserido o perfil de concentração obtido a partir do modelo de Smith, Tiller e Ruitter,⁽²⁾ aqui denominado STR. Este modelo foi desenvolvido para prever o perfil de concentração ao longo do sólido quando a solidificação ocorre através de uma interface plana. Nota-se que o perfil calculado pelo presente modelo tende a este perfil para a interface plana quando o gradiente de temperatura aumenta. Desta forma, o modelo mostra que a solidificação não-plana tende à solidificação plana quando o gradiente de temperatura aumenta.

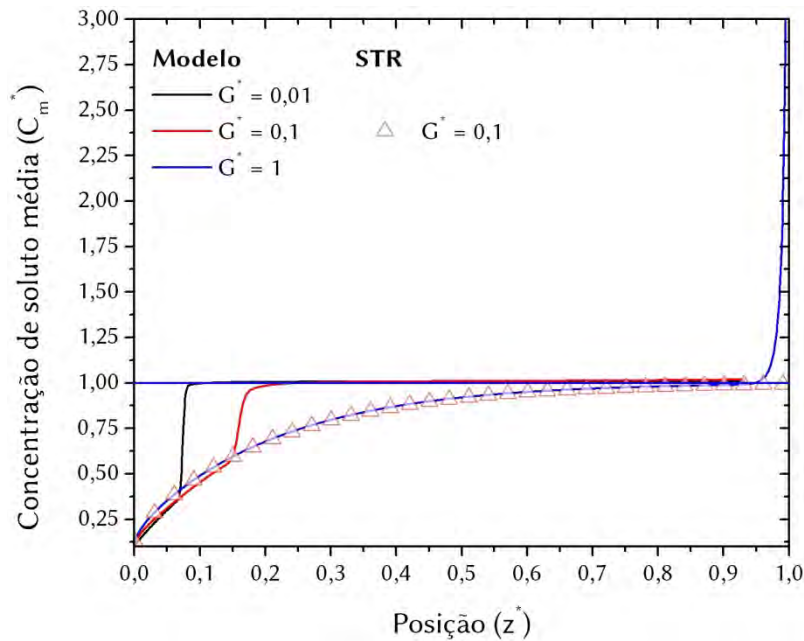


Figura 3. Perfis de concentração média local ao longo do lingote após a solidificação para diferentes gradientes de temperatura (G^*), comparados com o resultado esperado pelo modelo de Smith, Tiller e Ruitter.⁽²⁾ Como o modelo independe do gradiente térmico, foi marcado apenas o valor para a curva de referência.

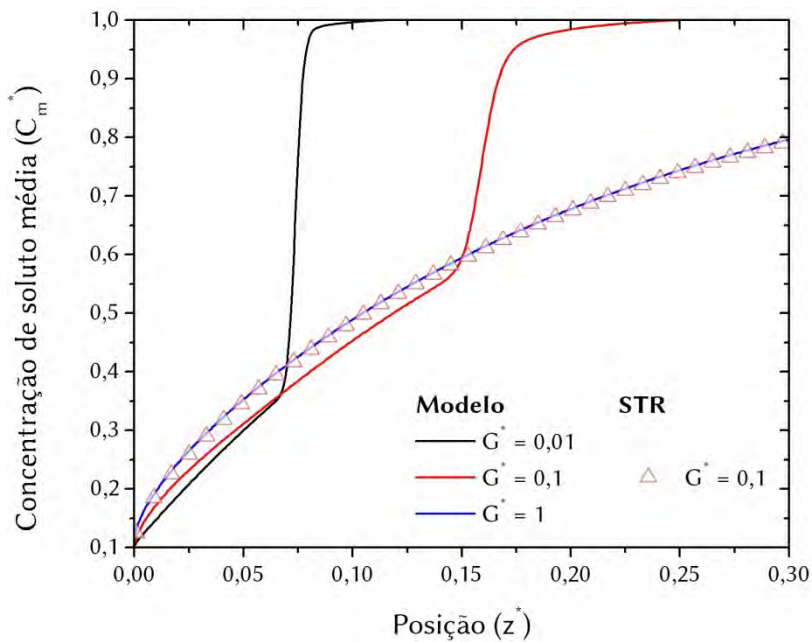


Figura 4. Ampliação da região onde a solidificação se iniciou para diferentes valores de G^* .

Nas Figuras 5 e 6, observou-se também que, para o estado estacionário, há boa concordância com os resultados analíticos previstos na solução de Bower, Brody e Flemings,⁽⁷⁾ mas há um desvio em relação ao modelo de Scheil, que é causado pela macrodifusão.

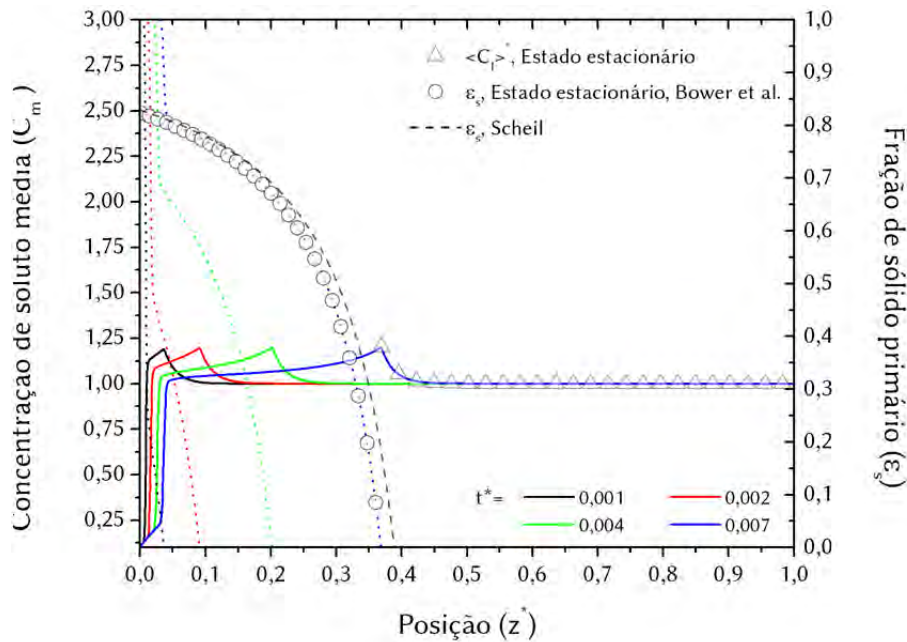


Figura 5. Perfis de fração de sólido (linhas pontilhadas) e concentração média local (linhas contínuas) ao longo do sistema em diferentes instantes de tempo para uma velocidade $V^* = 50$ e $G^* = 0,01$. Os perfis analíticos foram obtidos pelos modelos de Bower *et al.*⁽⁷⁾ e Scheil.

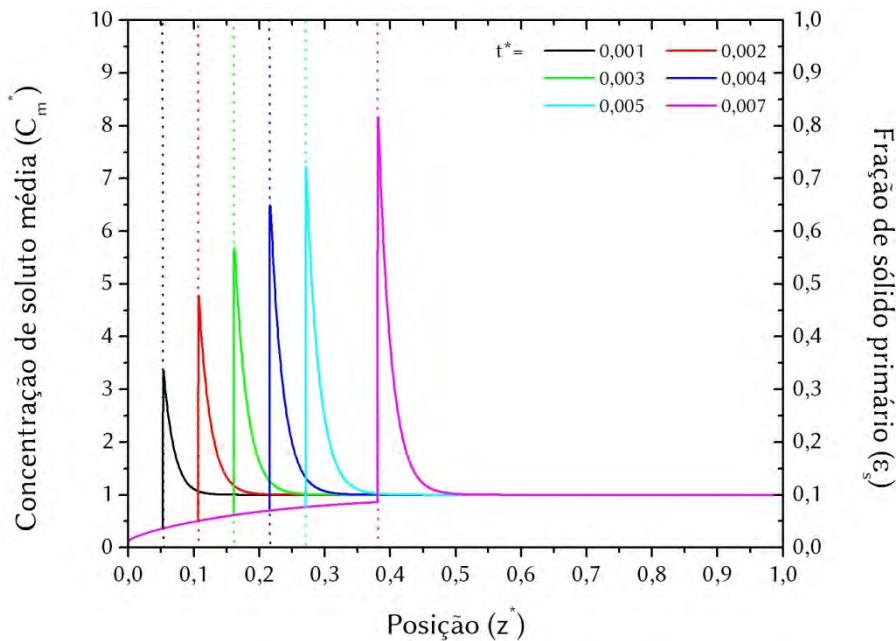


Figura 6. Perfis de fração de sólido (linhas pontilhadas) e concentração média local (linhas contínuas) ao longo do sistema em diferentes instantes de tempo para uma velocidade $V^* = 50$ e $G^* = 1$. Não foram colocados valores analíticos porque o sistema não chegou ao estado estacionário.

As Figuras 7 e 8 mostram o efeito da velocidade das isoterma, que representa aproximadamente a velocidade de solidificação. Nota-se que uma diminuição da velocidade aumenta o trecho de sólido inicial onde a concentração é menor do que a média, em um efeito semelhante ao do aumento de gradiente de temperatura, porém mais acentuado. Analogamente, a diminuição da velocidade causa também uma diminuição do tamanho da zona pastosa, tendendo-se a uma interface plana, o que pode ser observado comparando-se as Figuras 9 e 10. Este aspecto é confirmado quando se compara com o perfil calculado pelo modelo de Smith, Tiller e Ruitter,⁽²⁾

(STR) para interface plana. Na Figura 10, o perfil de fração de sólido aproximou-se ao do modelo de Scheil, mostrando que, em altas velocidades, o efeito da macrodifusão torna-se desprezível, pois há menos tempo para esta ocorrer.

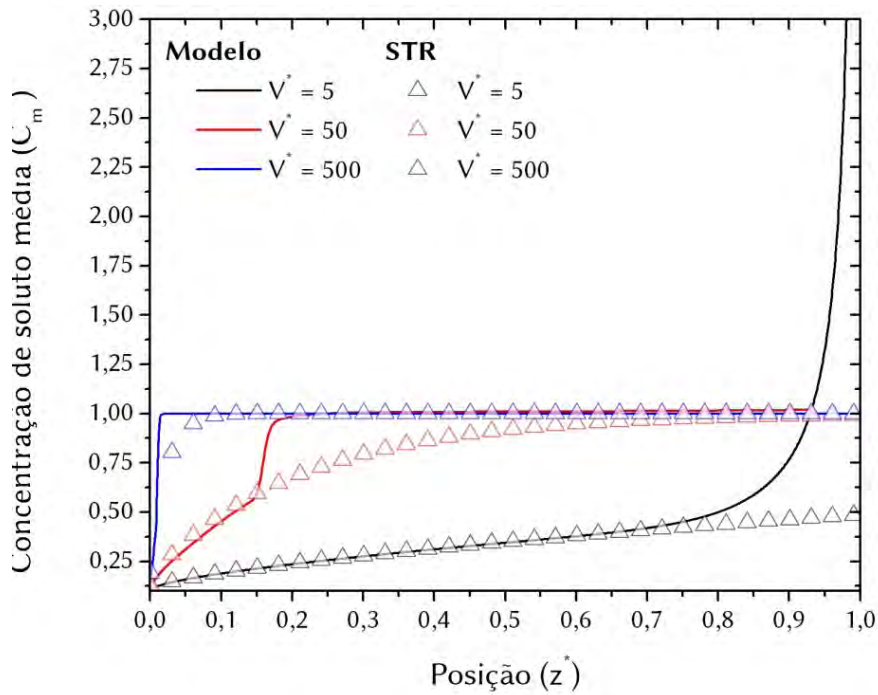


Figura 7. Perfis de concentração média local ao longo do lingote após a solidificação para diferentes velocidades das isotermas (V^*).

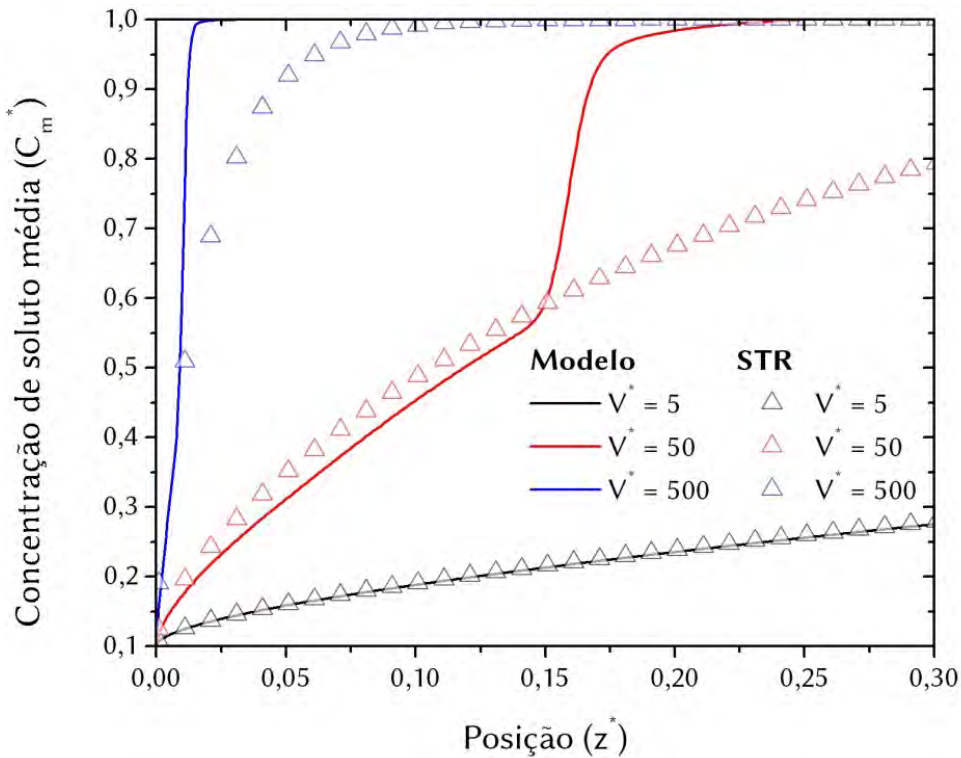


Figura 8. Ampliação da região onde a solidificação se iniciou para diferentes valores de V^* .

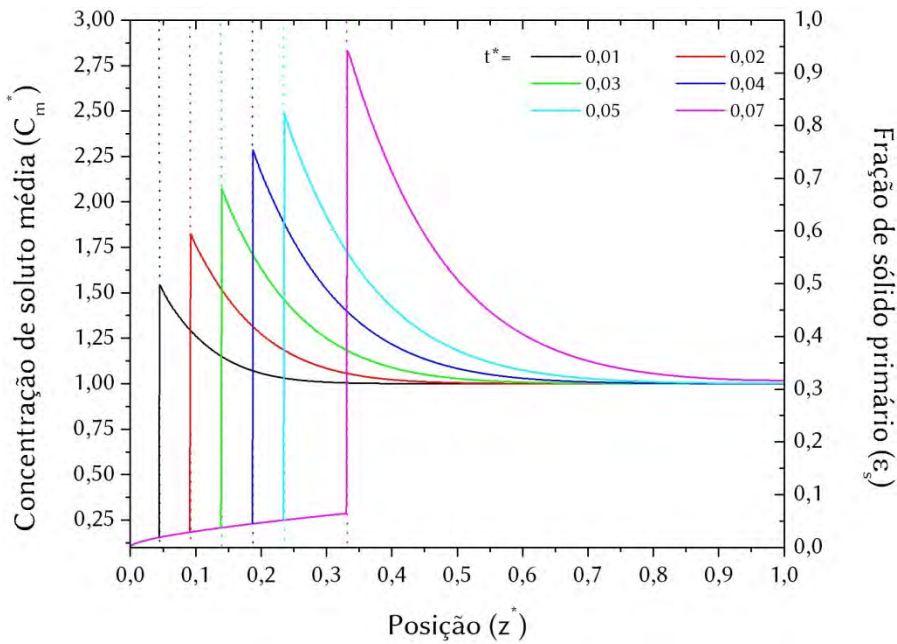


Figura 9. Perfis de fração de sólido (linhas pontilhadas) e concentração média local (linhas contínuas) ao longo do sistema em diferentes instantes de tempo para um gradiente $G^* = 0,1$ e velocidade de isotermas $V^* = 5$. Não foram colocados valores analíticos porque o sistema não chegou ao estado estacionário. Nota-se um comportamento típico de um sistema com solidificação plana.

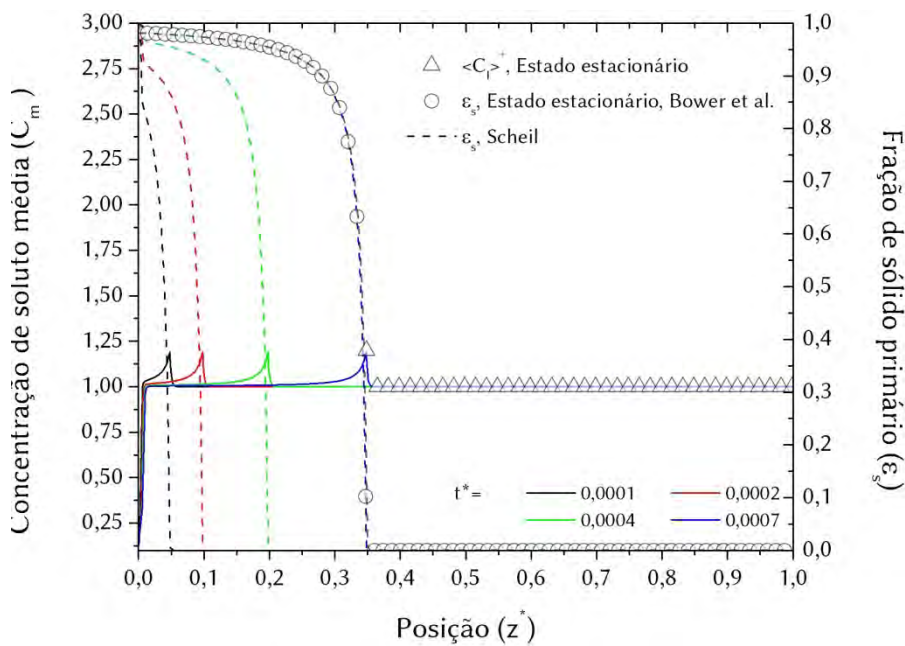


Figura 10. Perfis de fração de sólido (linhas pontilhadas) e concentração média local (linhas contínuas) ao longo do sistema em diferentes instantes de tempo para um gradiente $G^* = 0,1$ e $V^* = 500$. Os perfis analíticos são para os modelos de Bower, Brody e Flemings.⁽⁷⁾ e Scheil.

4 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser obtidas a partir dos resultados apresentados no presente trabalho: (a) a macrossegregação formada na solidificação direcional torna-se mais significativa à medida que o gradiente de temperatura aumenta e a velocidade de solidificação diminui; (b) o modelo mostra que um aumento do gradiente de temperatura ou uma diminuição da velocidade de solidificação impõe a

morfologia plana para a interface sólido líquido; (c) quando se aumenta a velocidade de solidificação, a macrossegregação é reduzida devido à menor intensidade da macrodifusão e o perfil de microssegregação tende àquele dado pelo modelo clássico de Scheil.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado e ao CNPq (processo 474019/2011-0) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Sixth Edition**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1999.
- 2 SMITH, V. G.; TILLER, W. A.; RUTTER, J. W. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. **Canadian Journal of Physics**, v. 33, p. 723-745, 1955.
- 3 FLEMINGS, M. C. **Solidification Processing**. [s.l.] Mcgraw-Hill College, 1974.
- 4 NI, J.; BECKERMANN, C. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena during Solidification. **Metallurgical Transactions B**, v. 22B, n. 3, p. 349-361, jun. 1991.
- 5 KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification**. [s.l.] Trans Tech Publications, 1990.
- 6 MARTORANO, M. A. *et al.* Macrosegregation of Impurities in Directionally Solidified Silicon. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 7, p. 1870-1886, 17 dez. 2010.
- 7 BOWER, T. F.; BRODY, H. D.; FLEMINGS, M. C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 236, n. May, p. 624-633, 1966.