

MODELO MATEMÁTICO UNIFICADO PARA MICRO- E MACROSSEGREGAÇÃO EM SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL PLANAR E CELULAR*

Ygor Amadeo Sartori Regados¹
Marcelo Aquino Martorano²
Moyses Leite Lima³
João Batista Ferreira Neto⁴

Resumo

Um modelo para prever a formação da macrossegregação em ligas metálicas binárias foi proposto e implantado a partir das equações macroscópicas de conservação de massa e espécies químicas, resolvidas numericamente em forma adimensionalizada através do Método dos Volumes Finitos para a realização de uma análise paramétrica, na qual se verificou o efeito de parâmetros de processo como o gradiente e a velocidade de solidificação, além de parâmetros do material como o coeficiente de partição de soluto. A análise paramétrica indicou condições nas quais a macrossegregação induzida pela macrodifusão se torna considerável, convergindo para sistemas com interface plana, enquanto altas velocidades de solidificação tornam esse efeito desprezível, aproximando o sistema do perfil de solidificação de Scheil para a fração de sólido. O efeito da reação eutética também foi avaliado, indicando sua influência na formação da segregação de soluto e na estabilidade da interface sólido-líquido planar.

Palavras-chave: Macrossegregação; Solidificação direcional; Estabilidade interfacial.

UNIFIED MATHEMATICAL MODEL OF MICRO AND MACROSEGREGATION FOR PLANAR/CELLULAR UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION

Abstract

A model to predict the formation of macrosegregation in binary metallic alloys was proposed and implemented using macroscopic conservation equations for mass and chemical species. The equations were solved with the Finite Volume Method using a scaled format prepared for a parametrical analysis, in which the effect of process parameters, such as the thermal gradient or solidification velocity, and material properties, like the solute partition coefficient, was evaluated. The analysis pointed conditions where diffusion-induced macrosegregation becomes important until converging to a planar-interface system, while high solidification velocities rendered it negligible, moving it towards the Scheil model. The eutectic reaction's effect was also checked, showing its influence in solute segregation and in the planar interface stability.

Keywords: Macrosegregation; Directional solidification; Interface stability.

¹ Engenheiro de Materiais, Estudante de doutorado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

² Professor livre-docente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

³ Pesquisador Assistente no Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Pesquisador no Laboratório de Processos Metalúrgicos, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, 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. A formação da macrossegregação na solidificação dendrítica é geralmente atribuída ao transporte convectivo de soluto no líquido ou à movimentação do sólido [1], mas, durante a solidificação direcional com interface sólido-líquido planar, a macrossegregação pode se formar apenas com o transporte difusivo de soluto [2-4]. Modelos matemáticos já foram propostos para descrever a macrossegregação induzida pelo transporte difusivo de soluto na interface sólido-líquido planar [5, 6, 3], nos quais a interface é assumida plana mesmo em condições de solidificação que resultariam em uma zona pastosa com células ou dendritas, o que poderia modificar completamente o perfil de macrossegregação observado [7]. Caso seja assumida a existência de uma zona pastosa, um conjunto diferente de equações é adotado para a solidificação direcional de ligas [8-11]. No entanto, nestes casos a macrossegregação formada apenas pela difusão de soluto ainda não foi analisada, sendo que ela se torna importante quando a solidificação direcional é conduzida em condições de baixas velocidades de solidificação e altos gradientes térmicos, que podem originar interfaces sólido-líquido celulares. Um exemplo de tal processo é a purificação de silício para células solares [3].

Análises anteriores obtidas na literatura demonstram que, para o modelamento da solidificação direcional e da macrossegregação resultante quando a interface plana desestabiliza em uma zona pastosa, são necessários três conjuntos de equações para (1) prever a existência de uma zona pastosa ou de uma interface plana, (2) modelar o transporte de soluto no líquido, e (3) modelar o transporte de soluto na zona pastosa. O objetivo do trabalho atual é propor um modelo para a solidificação direcional com transporte de soluto por difusão para prever a macrossegregação formada com uma interface sólido-líquido planar ou com uma zona pastosa, além de prever de modo direto a transição entre um tipo de solidificação e o outro, através de um único conjunto de equações e sem critérios adicionais para a estabilidade da interface planar. Uma análise paramétrica do modelo também foi conduzida.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As equações do modelo foram desenvolvidas usando-se o método da média volumétrica [12,13] aplicado a um volume elementar representativo (VER). No interior do VER, assume-se equilíbrio térmico entre as frações constituintes: sólido primário (s), líquido (l) e eutético (e). O líquido tem mistura completa e composição uniforme, além de haver equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido. Além disso, adotou-se as seguintes hipóteses: (1) a difusão de soluto é considerável no líquido, mas desprezível no sólido primário e no eutético; (2) convecção no líquido e movimentação do sólido são desprezíveis; (3) o super-resfriamento para nucleação do sólido primário é desconsiderado; e (4) as densidades do líquido e do sólido são iguais e constantes.

A aplicação do método da média volumétrica nas equações de conservação de massa e soluto para os três constituintes anteriormente definidos, seguida por uma adimensionalização que permitirá maior clareza para a análise paramétrica, resulta nas equações (1) a (5):

$$\frac{\partial(\epsilon_l C_l^*)}{\partial t^*} = \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\epsilon_l \frac{\partial C_l^*}{\partial z^*} \right) - k C_l^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} - C_e^* \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t^*} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\epsilon_s C_s^*)}{\partial t^*} = k C_l^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} \quad (2)$$

$$\epsilon_s + \epsilon_l + \epsilon_e = 1 \quad (3)$$

$$C_s^* \epsilon_s + C_l^* \epsilon_l + C_e^* \epsilon_e = C_m^* \quad (4)$$

$$T^* = 1 - C_l^*, \text{ se } 0 < \epsilon_s < 1 \quad (5)$$

onde $C_l^* = \frac{C_l}{C_0}$, $C_s^* = \frac{C_s}{C_0}$, $C_e^* = \frac{C_e}{C_0}$, $C_m^* = \frac{C_m}{C_0}$, $T^* = \frac{T-T_l}{-m_l C_0}$, $z^* = \frac{zG}{-m_l C_0}$, $t^* = \frac{tDG^2}{m_l^2 C_0^2}$ e $Pe = -\frac{m_l C_0 V}{DG}$; t é o instante, z é a posição em relação a um sistema de coordenadas fixo

na extremidade do domínio onde se inicia a solidificação; ϵ_l , ϵ_s e ϵ_e são as frações volumétricas de líquido, sólido primário e sólido eutético, respectivamente; C_s , C_l e C_e são as concentrações médias em massa de soluto no sólido, líquido e eutético, respectivamente; C_m é a concentração média local em massa de soluto; k é o coeficiente de partição de soluto, assumido constante e menor que a unidade neste trabalho; D é o coeficiente de difusão no líquido, C_0 é a fração de massa de soluto média na liga, T é a temperatura, T_l é a temperatura da *liquidus* para a composição C_0 e m_l é a inclinação da *liquidus*, assumida como uma linha reta.

Para a análise paramétrica, o perfil térmico é assumido como um perfil linear constante em um dado passo de tempo, dado pela equação (6):

$$T^* = z^* - Pe t^* \quad (6)$$

O modelo foi resolvido através do método dos volumes finitos com formulação completamente implícita. A análise paramétrica foi feita analisando-se inicialmente apenas a solidificação primária, ou seja, $\epsilon_e = 0$, comparando os resultados aos dos modelos de Bower et al. [8] e Smith, Tiller e Rutter [5]. O efeito da transformação eutética foi analisado a seguir. A análise paramétrica foi feita para determinar o efeito de parâmetros de processo, como o gradiente térmico G e a velocidade das isothermas V , assim como parâmetros do material, como o coeficiente de partição k . Os efeitos de G e V foram avaliados a partir do parâmetro adimensional Pe . A solução utilizou como condições iniciais $C_l^* = 1$ e $\epsilon_s = 0$, e uma condição de sistema fechado ($\frac{\partial C_l^*}{\partial z^*} = 0$) como condições de contorno. Assumiu-se um domínio com extensão $z^* = 200$, de modo a garantir uma condição de domínio semi-infinito.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Paramétrica da Solidificação Primária

Um conjunto de três valores de Pe foram escolhidos, mantendo-se $k = 0,1$. Os valores foram escolhidos de forma a identificar os três desenvolvimentos possíveis para a interface, a seguir [8]: (1) se $Pe \frac{1-k}{k} \leq 1$, o sistema deverá manter a interface planar estável ao longo da solidificação; (2) se $Pe \frac{1-k}{k} \geq 1$ e $Pe(1-k) \leq 1$, a solidificação inicia-se com interface planar, que posteriormente desestabilizará, originando uma zona pastosa; e (3) se $Pe(1-k) \geq 1$, a solidificação apresentará uma zona pastosa em todo o domínio. Os perfis finais de concentração média podem ser vistos na figura 1.

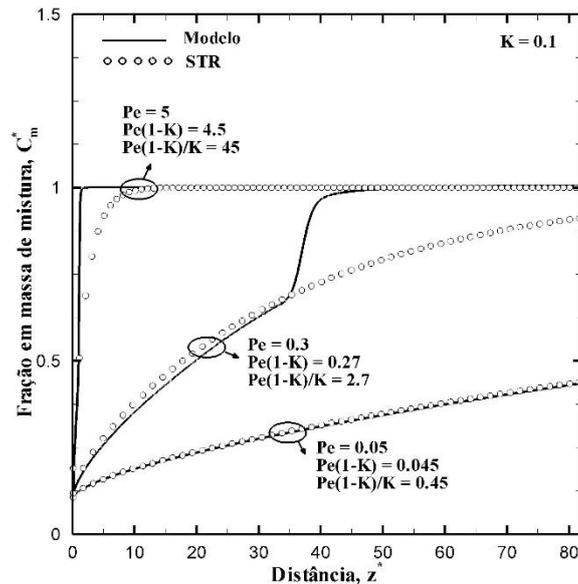


Figura 1. Perfil final de macrossegregação no sólido calculado com o presente modelo, adotando-se $k = 0,1$ e diferentes valores de Pe . A solução analítica proposta por Smith, Tiller e Rutter [5], identificada por STR, também é apresentada.

A evolução da fração de sólido e da concentração de soluto ao longo do tempo para os três valores de Pe é apresentada na figura 2, onde se pode ver que, para $Pe = 5$ e $t^* = 1$ (figura 2-c), o sistema já apresenta uma zona pastosa desenvolvida ao longo de toda a parte solidificada, caracterizada pela falta de solidificação completa e, em $t^* = 7$, observa-se boa concordância com os modelos de Bower, Brody e Flemings [8] e Scheil (para fração de sólido). A boa aderência ao modelo de Scheil é consistente com as hipóteses de difusão sólida desprezível e indica que a difusão macroscópica na zona pastosa, nesse caso, é desprezível, já que o rápido desenvolvimento da zona pastosa dificulta a difusão no líquido, causando um rápido acúmulo de soluto e eliminando a macrossegregação.

Para $Pe = 0,05$ (figura 2-a), uma interface planar (súbita variação da fração de sólido de 0 para 1) foi mantida estável ao longo de todo o domínio, além de se observar uma boa aderência ao modelo de Smith, Tiller e Rutter [5] no transiente inicial visto na figura 1. O perfil de concentração do líquido à frente da interface sólido-líquido apresentou uma pequena divergência quando comparado ao modelo proposto por Smith, Tiller e Rutter [5] causada pela hipótese de velocidade de avanço interfacial constante ao longo de todo o tempo, o que não ocorre neste trabalho. Assim, confirma-se que o modelo foi capaz de avaliar a interface sólido-líquido plana.

Para o caso com $Pe = 0,3$ (figura 2-b), observa-se que a região inicial com macrossegregação aparente, vista em $t^* = 50$, apresenta solidificação planar, enquanto que, em $t^* = 100$, uma zona pastosa se forma e se alonga nos instantes seguintes. O perfil de concentração média no do líquido na ponta apresentou boa aderência ao modelo analítico apresentado por Smith, Tiller e Rutter [5], substituindo-se a concentração na ponta pela apresentada no modelo de Bower, Brody e Flemings [8]. A região inicial apresentou boa concordância com o modelo de Smith, Tiller e Rutter [5] para o transiente inicial, como visto na figura 1, até $z^* = 35$, quando a zona pastosa se torna extensa o suficiente para bloquear a macrodifusão no interior do líquido interdendrítico. A fração de sólido calculada também apresentou boa concordância com o caso de Bower, Brody e Flemings [8], apresentado na figura 2(b), além da maior discrepância em relação ao modelo de Scheil, indicando que, para esse caso, a macrodifusão é considerável.

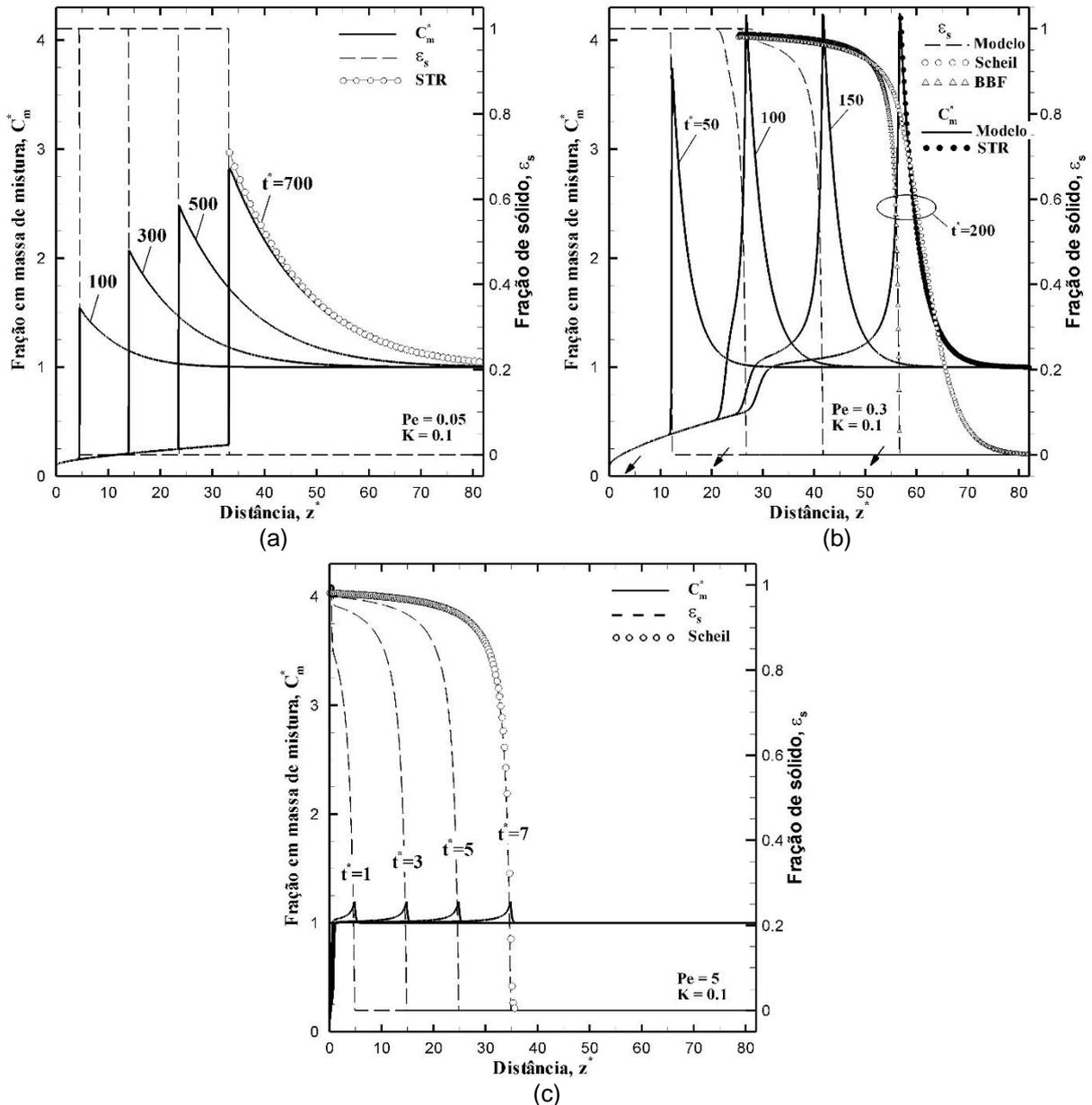


Figura 2. Perfis transientes de concentração média local e fração de sólido, obtidos com o presente modelo. A solução exata para o estado estacionário proposta por Bower, Brody e Flemings [8] e o perfil de fração de sólido do modelo de Scheil são apresentados para comparação.

O efeito do coeficiente de partição de soluto k para $Pe = 0,3$ mantido constante nos perfis de macrossegregação finais é apresentado na figura 3-a. Para $k = 0,5$, a solidificação inicia-se com interface plana e se mantém assim (figura 3-b). Observa-se o estado estacionário para interface plana sendo atingido, com um sólido primário de concentração $C_s^* = C_m^* = 1$. O perfil de soluto no líquido apresenta boa concordância com o perfil de estado estacionário apresentado por Smith, Tiller e Rutter [5]. Para os demais casos, observa-se que a desestabilização e consequente aumento de concentração ocorre, aproximadamente, na mesma posição.

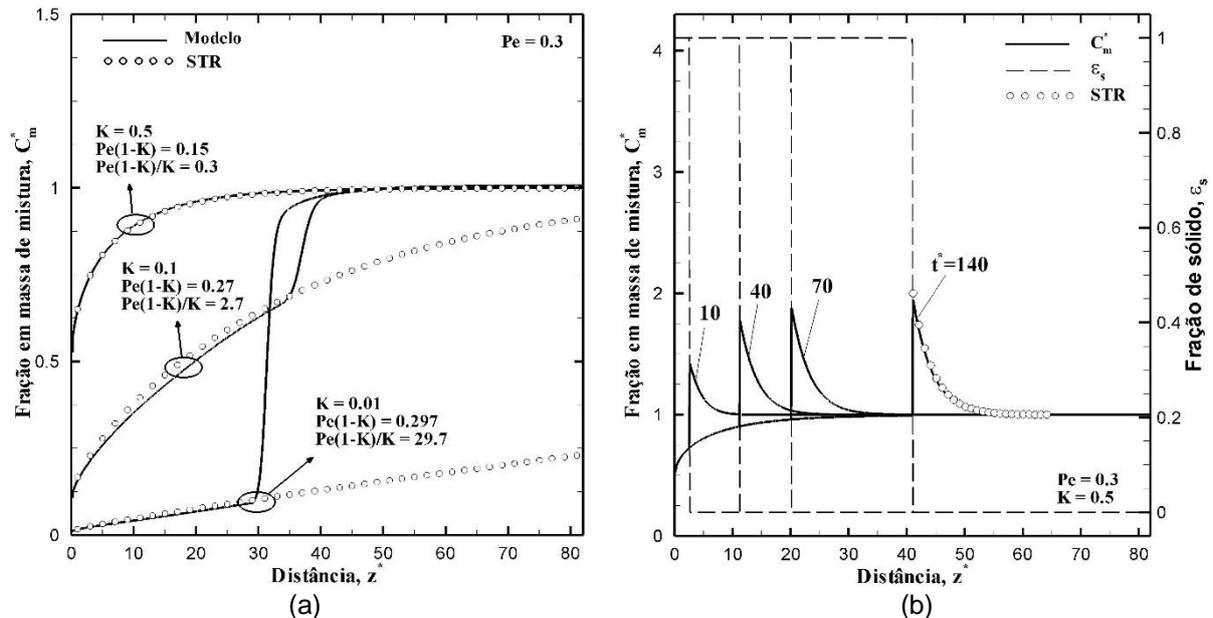


Figura 3. Perfis de macrosegregação calculados com o presente modelo para $Pe = 0,3$. (a) perfil final de concentração média local para diferentes valores de k ; (b) perfis transientes de C_m^* e ϵ_s para $k = 0,5$. A solução analítica de Smith, Tiller e Rutter [5] é apresentada.

3.2 Efeito da Reação Eutética

A reação eutética foi incluída no equacionamento usado anteriormente assumindo-se que, após a temperatura da transformação eutética ser atingida, o líquido restante no volume é instantaneamente transformado em sólido eutético, com concentração média C_e^* . Para verificação do efeito, os resultados foram comparados com um estudo de solidificação eutética em interface plana apresentado por Ramarao, Wilcox e Briggs [14]. O resultado, apresentado na figura 4 com os eixos transformados como apresentado no trabalho citado e adaptados para a forma adimensionalizada utilizada neste trabalho, apresentou boa aderência. Os diferentes estágios observados nas curvas foram descritos por Mollard e Flemings [15], onde se observa: (1) uma região transiente inicial com solidificação primária, que se estende até o líquido adjacente à interface atingir a concentração C_e^* (estágio I); e (2) um segundo transiente causado pelo crescimento acoplado das duas fases (estágio II), que prossegue até a formação de um estado estacionário com concentração média igual à concentração média global, sem macrosegregação posterior.

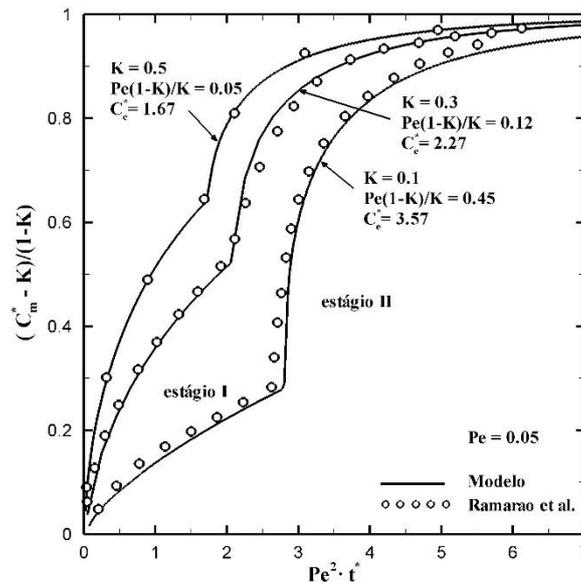


Figura 4. Perfil de concentração adimensional ajustado em função de um tempo adimensional ajustado, comparados com os resultados de Ramarao, Wilcox e Briggs [14] para diferentes valores de k e C_e^* .

O efeito da reação eutética foi avaliado para os casos utilizados na análise paramétrica adotando-se $C_e^* = 3,5$, com as mesmas condições utilizadas na figura 1. Os perfis finais foram comparados, com o resultado visto na figura 5. Para os casos com $Pe = 0,3$ e $Pe = 0,05$, observou-se claramente os estágios I e II da solidificação, apresentados na figura 4. No caso com $Pe = 0,05$, a solidificação sem eutético manteve-se igual ao resultado de Smith, Tiller e Rutter [5] até o estado estacionário. No entanto, a inclusão do eutético causou uma rápida elevação após o início da precipitação da segunda fase enriquecida, identificada na figura 5 como sendo imediatamente após a formação do líquido com composição eutética.

Para o caso com $Pe = 0,3$, a elevação da concentração média local, caracterizada pelo início da formação da zona pastosa, inicia-se quando $Pe(1 - k)C_l^* > 1$, ou seja, para $C_l^* > 3,7$. Para a concentração eutética avaliada, entretanto, a reação se inicia com $C_l^* = 3,5$, antes da formação da zona pastosa, o que resulta na manutenção da interface planar nesse sistema (figura 6(a)). Assim, o equacionamento deste modelo implicará que a estabilidade da interface plana será mantida quando $Pe(1 - k)C_e^* > 1$, tal como proposto por Mollard e Flemings [15].

Para $Pe = 5$, a zona pastosa forma-se no início da solidificação. Com isso, o acúmulo de soluto é causado pela formação da zona pastosa, que dificulta a difusão macroscópica de soluto em direção ao líquido externo às dendritas. Como visto na figura 6(b), a elevação súbita da fração de sólido, resultante da transformação eutética instantânea, ocorre no interior da zona pastosa, indicando um caso de solidificação celular/dendrítica com precipitação de sólido eutético no interior dos braços.

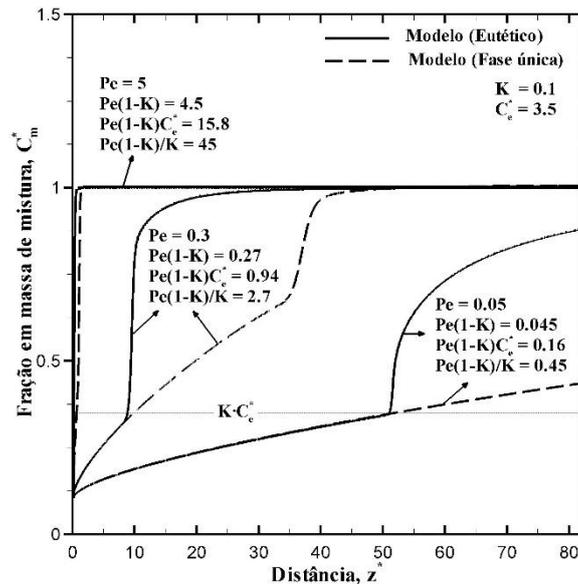


Figura 5. Perfis finais de macrosegregação no sólido para $k = 0,1$ e diferentes valores de Pe . Apresentados valores com solidificação eutética ($C_e^* = 3,5$) e os valores sem eutético para comparação.

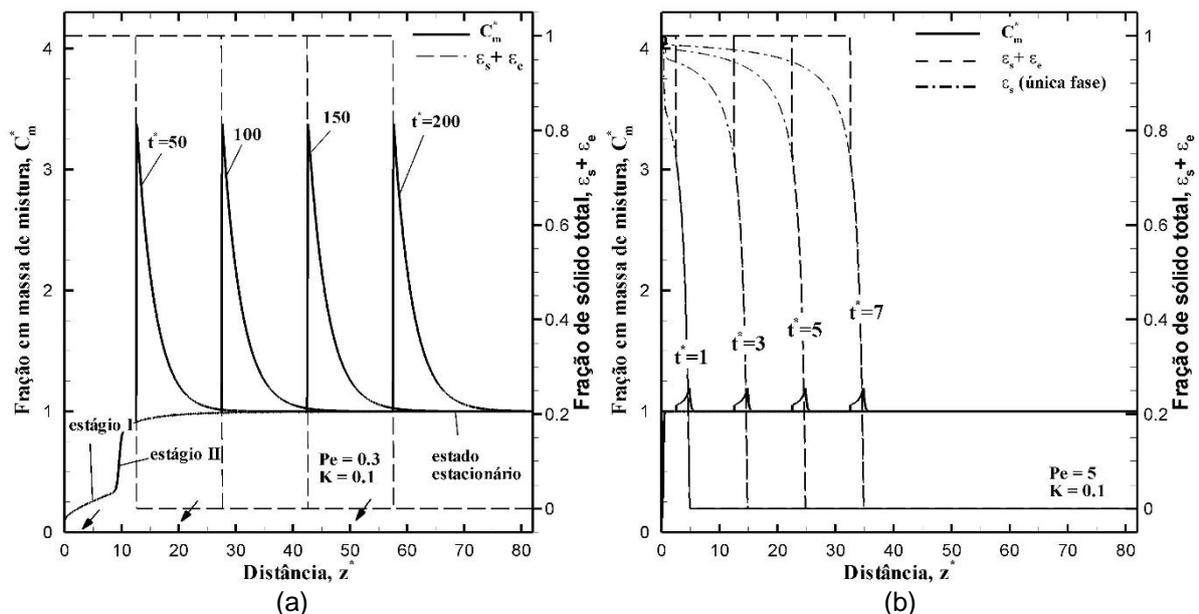


Figura 6. Perfis transientes de concentração média local (C_m^*) e fração de sólido total ($\epsilon_s + \epsilon_e$) calculados com o atual modelo para $k = 0,1$, $C_e^* = 3,5$ para diversos instantes e (a) $Pe = 0,3$ e (b) $Pe = 5$. Na figura (b), o perfil de fração de sólido para o caso sem solidificação eutética é apresentado para comparação.

4 CONCLUSÃO

O modelo proposto pelo trabalho pôde avaliar tanto casos com interface sólido-líquido planares quanto interfaces celulares ou dendrítica sem a necessidade de condicionantes ou equacionamentos adicionais para cada caso. A macrosegregação induzida pela macrodifusão será considerável em casos com gradientes térmicos elevados e/ou velocidades de solidificação reduzidas, que resultarão em $Pe = -\frac{m_l C_0 V}{DG}$ reduzido, sendo que altas velocidades de solidificação tornam o efeito da macrodifusão na macrosegregação desprezível, tendendo ao

caso de Scheil. Uma solidificação com baixo Pe , por sua vez, pode convergir para uma interface sólido-líquido plana, onde ocorrerá a máxima extensão das regiões segregadas. Caso a macrossegregação seja desejada, como em processos de refino metalúrgico, é possível a obtenção de algum refino mesmo com interface não-plana, mas há uma redução de rendimento do processo causada pelo início da formação de zona pastosa ou o início da reação eutética.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (FIPT), pelas bolsas de estudo; ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela cessão da infraestrutura necessária aos testes; e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro (processos 310923/2011-5, 474019/2011-0, 311206/2014-0).

REFERÊNCIAS

- 1 Beckermann C. Modelling of macrosegregation: applications and future needs. *Int Mater Rev* [Internet]. 2002 Oct 1 [cited 2012 Sep 3];47(5):243–61.
- 2 Weinberg F. Solute distributions in directionally solidified rods of dilute Sn-Ag alloys. *Trans Metall Soc AIME* [Internet]. 1963 [cited 2012 Dec 19];227(February):231–8.
- 3 Martorano MA, Ferreira Neto JB, Oliveira TS, Tsubaki TO. Macroseggregation of Impurities in Directionally Solidified Silicon. *Metall Mater Trans A* [Internet]. 2010 Dec 17 [cited 2012 Dec 17];42(7):1870–86.
- 4 Martorano MA, Ferreira Neto JB, Oliveira TS, Tsubaki TO. Refining of metallurgical silicon by directional solidification. *Mater Sci Eng B* [Internet]. 2011 Feb [cited 2014 Aug 14];176(3):217–26.
- 5 Smith VG, Tiller WA, Rutter JW. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. *Can J Phys*. 1955;33:723–45.
- 6 Favier JJ. Macroseggregation—I unified analysis during non-steady state solidification. *Acta Metall*. 1981;29(1):197–204.
- 7 Dean F V., Kerr JR, Hellawell A. Factors Affecting the Solute Distribution During the Normal Freezing of Lead-Antimony. *J Inst Met*. 1961;90:234–7.
- 8 Bower TF, Brody HD, Flemings MC. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification. *Trans Metall Soc AIME. The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Incorporated*; 1966;236(May):624–33.
- 9 Worster MG. Solidification of an alloy from a cooled boundary. *J Fluid Mech* [Internet]. Cambridge University Press; 2006 Apr 21 [cited 2015 Mar 6];167(-1):481.
- 10 Wang CY, Beckermann C. Prediction of Columnar to Equiaxed Transition during Diffusion-Controlled Dendritic Alloy Solidification. *Metall Mater Trans A*. 1994;25(5):1081–93.
- 11 Martorano MA, Beckermann C, Gandin C-A. A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. p. 1915–1915.
- 12 Ni J, Beckermann C. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena during Solidification. *Metall Trans B*. 1991 Jun;22B(3):349–61.
- 13 Whitaker S. *The Method of Volume Averaging (Theory and Applications of Transport in Porous Media)*. Springer; 1998.
- 14 Ramarao B V., Wilcox WR, Briggs WL. Stage II initial transient in off-eutectic solidification. *J Cryst Growth*. 1982;59:557–62.
- 15 Mollard FR, Flemings MC. Growth of Composites from the Melt - Part I. *Trans Metall Soc AIME*. 1967;239(October):1526–33.