

Ygor Amadeo Sartori Regados

EFEITOS DA DIFUSÃO MACROSCÓPICA NA FORMAÇÃO DA
MACROSSEGREGAÇÃO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO
DIRECIONAL

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino
Martorano.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

São Paulo
2011

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Ygor Amadeo Sartori Regados

EFEITOS DA DIFUSÃO MACROSCÓPICA NA FORMAÇÃO DA
MACROSSEGREGAÇÃO DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO
DIRECIONAL

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

São Paulo
2011

Resumo

A macrosegregação de elementos de liga é um efeito observado em ligas metálicas com estrutura bruta de solidificação. Frequentemente, ela surge como resultado de correntes convectivas durante o processo de solidificação. No entanto, sabe-se que a macrosegregação também pode ocorrer por efeito de transporte de soluto por difusão durante a solidificação com interface sólido-líquido plana, resultando no aparecimento de um transiente inicial e um final. O efeito deste transporte de soluto por difusão ao longo de distâncias perpendiculares à interface sólido-líquido não foi examinado até o momento no caso da macrosegregação de interfaces não-planas (dendrítica ou celular). Neste trabalho, desenvolveu-se um modelo matemático para observar o efeito desta difusão de soluto no líquido, chamada de difusão macroscópica ou macrodifusão, no perfil de macrosegregação após a solidificação dendrítica ou celular. Também se fez um conjunto de simulações paramétricas a fim de determinar as condições de processo e da liga metálica que possuem maior efeito sobre a macrosegregação induzida pela macrodifusão, com a identificação de fenômenos que podem reduzir ou acentuar a macrosegregação.

Palavras-chave: Solidificação. Ligas metálicas. Modelos matemáticos.

Abstract

The macrosegregation of alloying elements is frequently observed in the as-cast structure of metallic alloys. This segregation is frequently a result of convective currents that transport chemical species during solidification. Nevertheless, macrosegregation has also been observed after solidification through a planar solid-liquid interface as a result of the solute transport by diffusion in the liquid. The effects of this type of diffusion, referred to as macroscopic diffusion, on the macrosegregation after the solidification of a non-planar (cellular or dendritic) interface has never been studied. In the present work, a mathematical model has been developed to predict the effect of the liquid macroscopic diffusion on the macrosegregation profile observed after solidification through a non-planar solid-liquid interface. A series of simulations were carried out to analyze the effects of several variables on the macrosegregation induced by macroscopic solute diffusion, allowing the identification of the most important parameters for this phenomenon.

Keywords: Solidification. Metallic alloys. Mathematical modeling.

Lista de figuras

Figura 3.1: Energia livre de um núcleo em formação em função do raio (KURZ; FISHER, 1990).	6
Figura 3.2: Variação da taxa de nucleação em função do grau de superresfriamento (SMALLMAN; BISHOP, 1999).	6
Figura 3.3: Esquema da nucleação heterogênea (SMALLMAN; BISHOP, 1999).	7
Figura 3.4: Perfil das 3 zonas de crescimento dendrítico presentes na solidificação de um lingote (KURZ; FISHER, 1990).	8
Figura 3.5: Crescimento dendrítico (a) e crescimento eutético (b).	9
Figura 3.6: Escalas dimensionais usadas na análise de processos de solidificação (STEFANESCU, 2008).	10
Figura 3.7: Perfil de macrossegregação em um lingote de aço (FLEMINGS, 1974).	13
Figura 3.8: Perfil de concentrações observado na solidificação com frente plana. À esquerda, observa-se o perfil de concentrações no estado estacionário. À direita, o perfil ao final da solidificação.	14
Figura 3.9: Resultados analíticos para o transiente inicial em ligas metálicas com vários coeficientes de partição de soluto (SMITH et al., 1955).	14
Figura 3.10: Exemplos de volumes representativos usados para as médias volumétricas das equações de conservação (NI; BECKERMANN, 1991).	15
Figura 4.1: Esquema dos volumes finitos utilizados para discretização.	26
Figura 5.1: Perfis de temperatura e fração de fase sólida primária (acima) e de concentração de soluto média local e na fase líquida (abaixo) 600s após o início do processo para as propriedades citadas na tabela 5.1 e na tabela 5.2.	33
Figura 5.2: Perfis de temperatura e fração de fase sólida primária (acima) e de concentração de soluto média local e na fase líquida (abaixo) 1000s após o início do processo para as propriedades citadas na tabela 5.1 e na tabela 5.2.	34
Figura 5.3: Resultados previstos após 600s de tempo computacional para fração volumétrica do sólido primário, temperatura e concentração de soluto média e da fase líquida previstos na tese (GUO, 2000) e o resultado simulado para verificação, usando $Dl = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	35
Figura 5.4: Diagrama de fase para uma liga binária Al-Si. Nota-se que, para concentrações fora do ponto eutético, a temperatura de fusão (linha liquidus) varia com a concentração do líquido na região, mas, no ponto eutético, torna-se invariante.	39
Figura 5.5: Quadro de evolução da temperatura (a) e da concentração de soluto na fase líquida (b).	39
Figura 5.6: Perfis de concentração e temperatura após 600s, com solidificação parcial.	40
Figura 5.7: Perfil de concentrações após 2000s, com solidificação completa. Nota-se um transiente inicial extremamente reduzido pela alta formação de precipitado eutético nessas condições.	40
Figura 5.8: Comparação dos resultados obtidos com o modelo de Scheil.	41
Figura 5.9: Perfil de concentrações médias locais de soluto e frações volumétricas do sólido com morfologia eutética ao final da solidificação para diferentes concentrações adimensionais do ponto eutético.	43
Figura 5.10: Perfil em solidificação parcial para $C_e = 11$, em $t = 0,001$. Nota-se a presença de um gradiente de composição no líquido, identificado pela linha preta. Entre as linhas verticais, tem-se a extensão da zona pastosa, visivelmente estreita	

(aproximadamente 1% da extensão do lingote). As linhas cinza verticais delimitam a zona pastosa e a linha cinza horizontal indica a concentração eutética.	44
Figura 5.11: Perfil de concentrações ao final da solidificação para diferentes velocidades isotérmicas.	45
Figura 5.12: Perfil em solidificação parcial para $V^* = 10$, em $t^* = 0,0026$. Nota-se a presença de um gradiente de composição no líquido, identificado pela linha preta. Entre as linhas verticais, tem-se a extensão da zona pastosa, visivelmente estreita (aproximadamente 1% da extensão do lingote). A zona com concentração no líquido além da zona pastosa apresenta fração de fase líquida considerada desprezível, não sendo, por isso, considerada.	46
Figura 5.13: Perfil em solidificação parcial para $V^* = 10$, em $t^* = 0,02064$. Nota-se que a zona pastosa, neste instante, já apresenta uma concentração próxima à do ponto eutético em toda a sua extensão, causando o predomínio da fase eutética observado.	46
Figura 5.14: Perfil de concentrações ao final da solidificação para diferentes gradientes térmicos adimensionais.	47
Figura 5.15: Perfil em solidificação parcial para $G^* = 9$, em $t^* = 0,00172$. Para este gradiente, nota-se uma zona pastosa bem alongada.	48
Figura 5.16: Perfil em solidificação parcial para $G^* = 45$, em $t^* = 0,00172$	48
Figura 5.17: Perfil em solidificação parcial para $G^* = 90$, em $t^* = 0,00172$	49
Figura 5.18: Perfil de concentrações ao final da solidificação para diferentes coeficientes de partição de soluto na interface sólido-líquido.	50
Figura 5.19: Perfil de microsegregação para diferentes valores de k_p nos primeiros 0,2% do lingote em comparação com as curvas previstas no modelo de Scheil (linhas tracejadas). Nota-se que os sólidos iniciais se formam com baixas concentrações, mas a macrodifusão, inexistente no caso de Scheil, retira soluto do volume, causando um desvio no sentido de reduzir a concentração.	51

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Escalas de comprimento e métodos para simulação (STEFANESCU, 2008).	11
Tabela 4.1: Lista de grandezas obtidas pelo modelo e respectivas equações diferenciais. ...	24
Tabela 4.2: Variáveis adimensionais utilizadas.	25
Tabela 4.3: Conjunto de equações adimensionalizado.	25
Tabela 4.4: Parâmetros adimensionais.	26
Tabela 5.1: Propriedades da liga Pb-10%Sn.	31
Tabela 5.2: Condições iniciais do ensaio feito por Guo (GUO, 2000).	32
Tabela 5.3: Propriedades da liga Al-7% Si utilizada.	38
Tabela 5.4: Condições iniciais do ensaio com liga Al-Si.	38
Tabela 5.5: Parâmetros adimensionais para a liga Al-Si.	42

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Objetivos.....	3
3	Revisão bibliográfica	5
3.1	Solidificação	5
3.1.1	Fundamentos	5
3.1.2	Escalas de tamanho dos fenômenos da solidificação	9
3.2	Redistribuição de soluto e macrossegregação.....	11
3.2.1	Redistribuição de soluto em solidificação com interface plana.....	13
3.3	Teoremas da média volumétrica	15
4	Materiais e métodos.....	19
4.1	Desenvolvimento do modelo	19
4.2	Conservação de massa	20
4.3	Conservação das espécies químicas	21
4.3.1	Fase líquida	21
4.3.2	Fase sólida.....	22
4.4	Conservação de energia	23
4.5	Modelo ajustado para o teste paramétrico.....	24
4.6	Resolução numérica das equações diferenciais	26
4.6.1	Conservação de massa	26
4.6.2	Equação da conservação das espécies químicas (fase líquida).....	27
4.6.3	Equação de conservação de energia.....	28
4.6.4	Acoplamento numérico das equações.....	28
5	Resultados e discussão	31
5.1	Comparações com resultados da literatura	31
5.1.1	Solidificação da liga Pb-10% Sn.....	31
5.1.2	Solidificação da liga Al-7% Si.....	37
5.2	Estudo paramétrico	42
5.2.1	Efeito da Concentração do ponto eutético (C_e^*).....	42
5.2.2	Efeito da velocidade das Isotermas (V^*).....	44
5.2.3	Efeito do Gradiente Térmico (G^*).....	47
5.2.4	Efeito do Coeficiente de Partição de Soluto (k_p)	49
6	Conclusões	53
7	Bibliografia	55

1 Introdução

Os processos de solidificação são utilizados na obtenção da maioria dos produtos fabricados em ligas metálicas. A segregação de elementos de liga ao longo de distâncias macroscópicas, fenômeno conhecido como macrossegregação, é muitas vezes inevitável nesses processos, podendo causar um efeito negativo nas propriedades das ligas produzidas. Pesquisas na modelagem matemática dos processos de solidificação estão em amplo desenvolvimento por permitirem um menor custo de desenvolvimento em relação ao custo de ensaios experimentais, além de propiciarem uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. O desenvolvimento de modelos, antes limitado pela impossibilidade de realização das simulações, que requerem elevada quantidade de cálculos, hoje é ascendente pelo aumento da capacidade computacional.

A macrossegregação de elementos de liga observada em alguns produtos brutos de solidificação forma-se durante a redistribuição de soluto que ocorre no processo de solidificação. Sabe-se que esta macrossegregação é geralmente resultante das correntes de convecção do líquido no interior da zona pastosa, pois estas correntes causam o transporte de soluto em longas distâncias. Entretanto, no caso da solidificação através de interfaces sólido-líquido de morfologia plana, observa-se alguma macrossegregação causada apenas pelo transporte difusivo perpendicularmente à interface. Durante a solidificação direcional através de uma interface plana, sabe-se que existem três regiões associadas ao perfil de concentração final de soluto: (a) transiente inicial, (b) estado estacionário e (c) transiente final. Tanto o transiente inicial como o final podem estender-se ao longo de distâncias macroscópicas dependendo do coeficiente de partição de soluto, do coeficiente de difusão de soluto no líquido e da velocidade de solidificação. Estes transientes representam desvios da composição local em relação à composição média e, portanto, podem ser denominados de macrossegregação. Portanto, o transporte difusivo pode, em determinadas condições, resultar na macrossegregação quando a interface de solidificação tem morfologia plana.

No caso da solidificação celular ou dendrítica, a difusão de soluto no líquido em uma direção perpendicular à interface sólido-líquido é chamada de difusão macroscópica ou macrodifusão. Nos processos mais comuns de solidificação, esta macrodifusão pode ser

desprezada. No entanto, nos processos onde se tem gradientes de temperatura relativamente altos e velocidades de solidificação relativamente baixas, esta macrodifusão poderia causar algum efeito de macrosegregação. Nestas condições de solidificação geralmente se tem uma interface sólido-líquido celular. Neste caso, existem modelos que têm como objetivo a previsão apenas da microsegregação de soluto, assumindo condições de estado-estacionário, nas quais a macrosegregação é inexistente. Desta forma, não há na literatura estudos de como a difusão macroscópica ao longo da zona pastosa podem afetar a macrosegregação de soluto.

2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é propor, implementar e examinar um modelo matemático para prever a formação da macrossegregação de soluto durante a solidificação direcional de ligas metálicas binárias considerando-se o efeito de difusão macroscópica (macrodifusão) no líquido. Utilizando o modelo construído, pretende-se também examinar as condições de solidificação nas quais a macrossegregação causada pela difusão macroscópica é importante.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Solidificação

3.1.1 Fundamentos

Processos de fundição são utilizados há milhares de anos, sendo amplamente usados até hoje por sua praticidade e versatilidade, pela possibilidade de se obter uma ampla gama de propriedades mecânicas e de geometrias de peças de difícil obtenção por outros métodos. Nestes processos, a solidificação é uma das etapas mais importantes (STEFANESCU, 2008). Mesmo após diversas etapas de processamento, a influência da solidificação é visível nos vestígios das estruturas fundidas e seus defeitos inerentes, difíceis de eliminar por processamento posterior. Além disso, processos de solidificação de metais de alta pureza ganharam grande importância, por exemplo, na produção de silício para a indústria eletrônica, que precisa de poli- ou monocristais relativamente grandes e com distribuições bem definidas de impurezas. Assim, a solidificação passou de um campo basicamente empírico para uma ciência (KURZ; FISHER, 1990).

Na solidificação, há extração de energia, aumentando a estabilidade termodinâmica das fases sólidas. As transformações de fase ocorrem quando há maior probabilidade dos átomos migrarem para a fase resultante, sendo necessária a presença de uma região cristalina para recebê-los. Pequenas variações térmicas podem criar núcleos cristalinos (KURZ; FISHER, 1990), mas a transformação, entretanto, só se iniciará quando a energia livre da fase sólida for igual ou menor que a da fase líquida. Entretanto, na formação do núcleo, haverá o surgimento de uma interface, causando um consumo extra de energia na sua formação. Assim, para a nucleação ocorrer, precisa-se que $\Delta G_v + \Delta G_s$ seja negativo, o que, considerando-se que $\Delta G_v = 0$ na temperatura de fusão em equilíbrio, resulta na necessidade de um grau de super-resfriamento. Como visto na figura 3.1, há um tamanho crítico dos núcleos acima do qual o crescimento poderá ocorrer com redução da energia livre. Esta pode ser calculada, resultando em um raio crítico e uma "energia de nucleação", dadas por (SMALLMAN; BISHOP, 1999):

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.1)$$

$$W = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3.2)$$

Como ΔG_v é proporcional ao super-resfriamento, nota-se que, quanto maior ele for menor será a barreira de ativação à nucleação, aumentando a taxa de nucleação. O processo, entretanto, será limitado em temperaturas mais reduzidas pela lentidão da movimentação dos átomos, como visto na figura 3.2 (SMALLMAN; BISHOP, 1999).

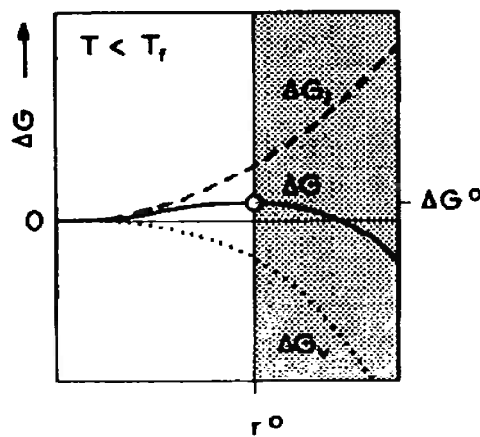


Figura 3.1: Energia livre de um núcleo em formação em função do raio (KURZ; FISHER, 1990).

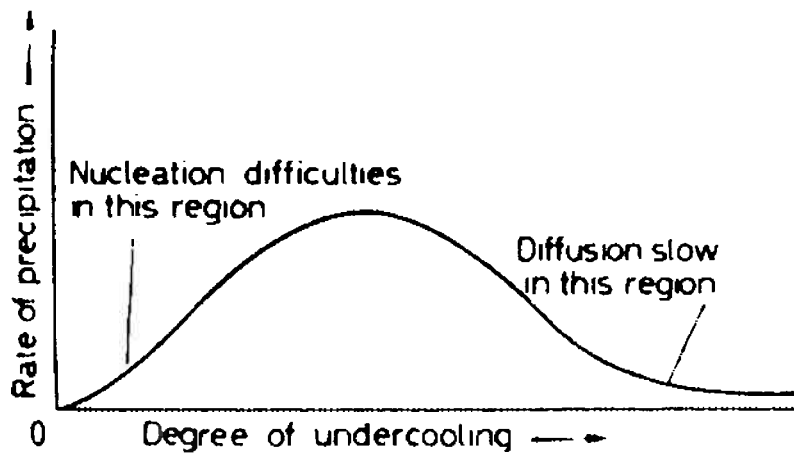


Figura 3.2: Variação da taxa de nucleação em função do grau de superresfriamento (SMALLMAN; BISHOP, 1999).

A nucleação citada, denominada homogênea por ocorrer em qualquer região do líquido, entretanto, dificilmente predomina. O caso mais comum é o de nucleação

heterogênea, que ocorre em paredes do molde ou sobre partículas sólidas presentes no banho. Isso ocorre devido a uma redução da energia total necessária para formação do núcleo crítico, facilitando a nucleação. A energia de nucleação necessária para a forma heterogênea pode ser calculada por:

$$W = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \left[\frac{(1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)}{4} \right] \quad (3.3)$$

Sendo θ o ângulo de molhamento visto na figura 3.3. Nota-se que, para molhamento completo ($\theta = 0$), a energia de nucleação tenderia a zero, enquanto a ausência de molhamento resultaria no mesmo valor da nucleação homogênea (SMALLMAN; BISHOP, 1999).

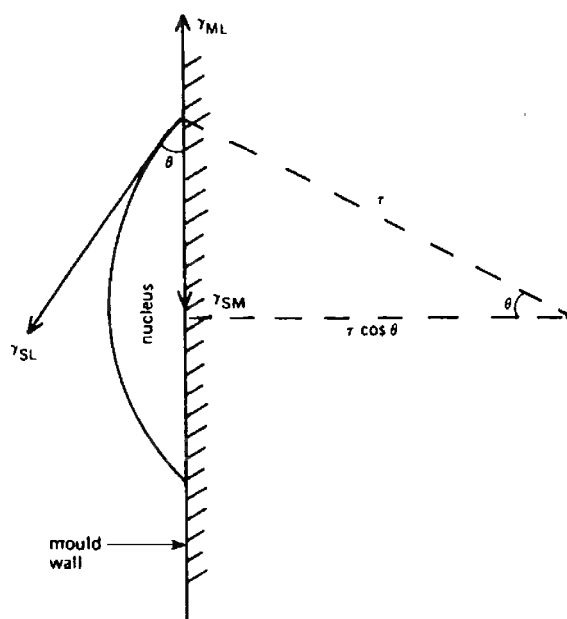


Figura 3.3: Esquema da nucleação heterogênea (SMALLMAN; BISHOP, 1999).

Na proximidade da parede, a nucleação dos cristais é bastante rápida, resultando no aparecimento de uma grande quantidade de cristais pequenos, resultando no aparecimento da chamada zona coquilhada. A taxa de nucleação é rapidamente limitada pela baixa velocidade de difusão de soluto, bloqueando a formação de novos grãos, que rapidamente começam a apresentar crescimento dendrítico. Com isso, os grãos, de orientação aleatória, tendem a apresentar crescimento preferencial numa direção paralela à extração de calor,

passando esses a dominar a microestrutura local, resultando no surgimento da zona colunar, com grãos paralelos (KURZ; FISHER, 1990).

Frequentemente se observa o surgimento de uma zona equiaxial no centro dos lingotes em decorrência do crescimento de braços dendríticos separados, com tendência ao crescimento radial decorrente da extração do calor latente pelo contato com o líquido superresfriado ao redor ao invés do contato com a parede. A transição para esta zona a partir da zona colunar é influenciada, principalmente, por fluxos convectivos no líquido. Um esquema para estas zonas pode ser visto na figura 3.4.

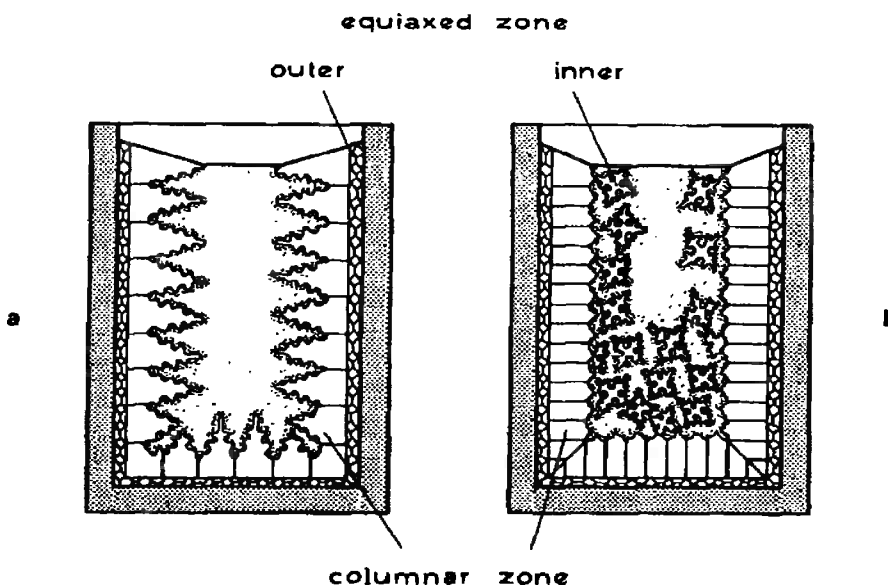


Figura 3.4: Perfil das 3 zonas de crescimento dendrítico presentes na solidificação de um lingote (KURZ; FISHER, 1990).

A morfologia da solidificação dependerá das condições de solidificação e da composição da liga fundida. Duas morfologias existem: a dendrítica e a eutética, vistas na figura 3.5, havendo geralmente uma mistura, com a precipitação de um sólido com morfologia eutética nos espaços interdendríticos.

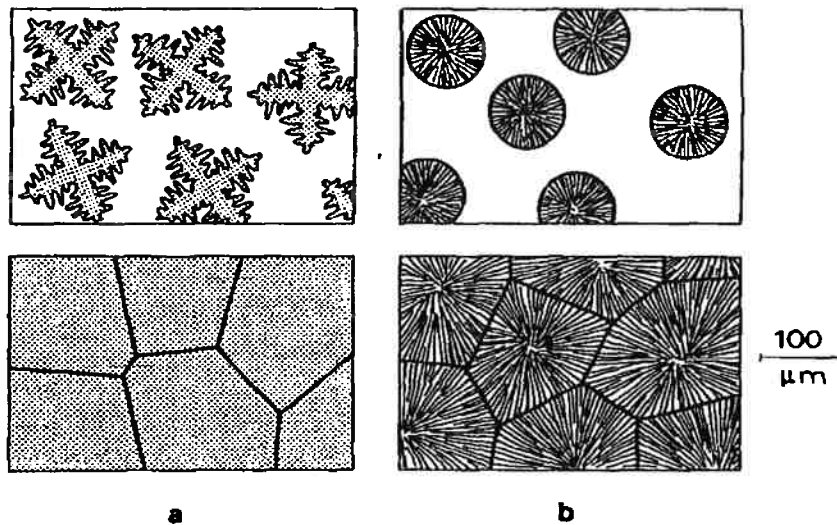


Figura 3.5: Crescimento dendritico (a) e crescimento eutético (b).

3.1.2 Escalas de tamanho dos fenômenos da solidificação

A evolução das pesquisas relacionadas aos processos de solidificação visa a sua melhor compreensão e aprimoramento, sendo a ciência da solidificação base de inúmeros desenvolvimentos que muitas vezes se afastam do universo da fundição convencional (STEFANESCU, 2008). Processos de fundição podem produzir peças de poucos milímetros a muitos metros, sendo muitos fenômenos de interesse descritos nessa dimensão. Além disso, uma análise microestrutural também é de interesse para a determinação das propriedades resultantes da peça. Modelos de solidificação, frequentemente, usam uma escala intermediária, que permite uma determinação aproximada das propriedades macroscópicas e microscópicas. A figura 3.6 mostra as diversas escalas de comprimento utilizadas nos estudos e modelos matemáticos da solidificação (STEFANESCU, 2008).

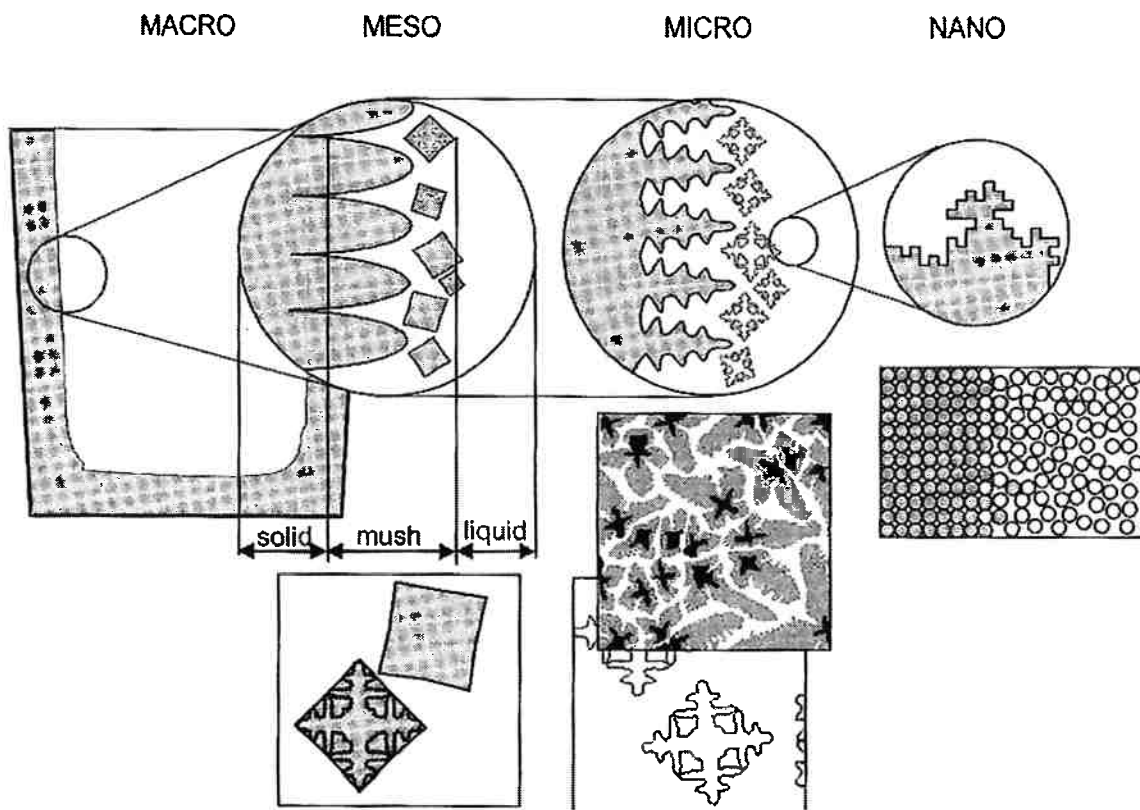


Figura 3.6: Escalas dimensionais usadas na análise de processos de solidificação (STEFANESCU, 2008).

Na escala macroscópica, da ordem de 1 mm a 1m, têm-se os fenômenos de rechupes, zonas não-preenchidas, macrossegregação, trincas e acabamento superficial. Estes fenômenos podem influir enormemente no produto final e, eventualmente, definir a conformidade do mesmo. Nesta escala, modelos matemáticos computacionais presumem apenas a existência de duas fases, sendo usadas as equações de conservação de massa, energia, espécies químicas e momento. Como resultado destes modelos determina-se basicamente os campos de temperatura, composição (úteis para avaliar a macrossegregação), velocidades do fluido e pressão, podendo também incluir previsão das tensões residuais resultantes.

A modelagem matemática dos processos de solidificação tem sido um grande foco das pesquisas, tanto na área acadêmica quanto na industrial, visando possibilidades de previsão das propriedades dos materiais e de suas condições de processamento com custos reduzidos. Mesmo assim, o problema ainda não apresenta uma solução completa devido ao grande número de fenômenos envolvidos e conseqüente requisito computacional. A tabela

3.1 apresenta as diversas escalas e técnicas frequentemente utilizadas para a resolução dos modelos.

Tabela 3.1: Escalas de comprimento e métodos para simulação (STEFANESCU, 2008).

Escala (m)	Métodos para simulação	Aplicações
$10^{-10} - 10^{-6}$	Monte Carlo Dinâmica molecular	Termodinâmica, difusão, ordenamento estrutural, dinâmica de defeitos cristalinos
$10^{-10} - 10^0$	Autômato celular	Recristalização, transformações de fase, solidificação e crescimento de grão, fluidodinâmica, resolução média das equações diferenciais em escala macroscópica
$10^{-5} - 10^0$	Volumes finitos Diferenças finitas Iterações lineares Elementos de contorno	
$10^{-6} - 10^0$	Elementos finitos ou diferenças finitas com leis considerando a microestrutura	Solidificação, evolução microestrutural de ligas, mecânica da fratura

A estrutura formada imediatamente após a solidificação determinará as propriedades finais, seja num produto fundido em sua forma definitiva, seja em produtos a serem trabalhados posteriormente para a produção de chapas, fios ou forjados. Isto ocorre porque, apesar de determinados defeitos desaparecerem durante a conformação ou tratamentos termomecânicos, muitos ainda persistem no produto final. As características mecânicas dependem de tamanhos de grão, espaçamentos entre braços dendríticos, heterogeneidades composicionais (macro- e microsegregação), etc. Todas essas propriedades estão relacionadas ao tipo de liga e às condições da solidificação (GARCIA, 2001).

3.2 Redistribuição de soluto e macrosegregação

Na maioria dos materiais metálicos, durante a solidificação, observam-se condições de equilíbrio junto à interface sólido líquido. Assim, nesta interface, a concentração de soluto no sólido e líquido adjacentes pode ser definida pelos diagramas de fases de equilíbrio. Convém definir-se o chamado coeficiente de partição de soluto, que é constante se as linhas *solidus* e *liquidus* forem consideradas lineares (FLEMINGS, 1974). Este coeficiente pode ser definido como:

$$k_p = \frac{\bar{C}_s}{C_l} \quad (3.4)$$

onde k_p é o coeficiente de partição de soluto, \bar{C}_s é a concentração de soluto na interface sólido-líquido e C_l é a concentração de soluto no líquido em contato com a interface.

Esta diferença de composição sempre causará variações de concentração nas ligas solidificadas, resultando num fenômeno denominado segregação, sendo o perfil de segregação determinado pelas condições do processo envolvido.

Na escala microscópica, em operações industriais, a taxa de resfriamento é rápida demais para permitir a homogeneização da composição do sólido formado através do transporte de massa por difusão. Assim, os grãos apresentarão uma zona central empobrecida e uma zona externa enriquecida, com menor ponto de fusão, formando um padrão chamado de zonamento ou microsegregação. Esse efeito é acentuado sob altas taxas de resfriamento, sendo essa heterogeneidade comprometedoras das propriedades do produto final, mas pode ser atenuado por um tratamento térmico de homogeneização (SMALLMAN; BISHOP, 1999).

Por outro lado, a macrossegregação é uma variação de composição ao longo de distâncias maiores ou da ordem de grandeza de alguns centímetros. Este tipo de segregação também pode resultar em efeitos deletérios às propriedades do produto bruto de solidificação, causando seu descarte (BECKERMANN, 2001). Ela pode ocorrer em praticamente todos os processos envolvendo a solidificação de materiais fundidos, tais como fundições ou lingotamento contínuo, sendo inviável a amenização dos problemas por tratamentos térmicos posteriores devido à baixa difusividade dos solutos no material solidificado (BECKERMANN, 2001).

A causa mais significativa do fenômeno de macrossegregação é a movimentação da fase líquida com diferentes concentrações de soluto durante a solidificação. A movimentação do líquido pode ser causada, por exemplo, pela contração de solidificação, por gradientes de densidade causados por gradientes térmicos e/ou composicionais (convecção natural) e pela decantação de grãos em crescimento (BECKERMANN, 2001). Todos estes processos resultam na movimentação de soluto ao longo de distâncias

macroscópicas. A figura 3.7 apresenta um exemplo dos tipos de macrossegregação comumente encontrados em lingotes de aço (FLEMINGS, 1974).

O controle da macrossegregação consiste, principalmente, em controlar o escoamento do fluido. O tipo de controle necessário pode ser previsto através de modelos matemáticos. Os modelos matemáticos atuais buscam alguns fenômenos que não foram incluídos adequadamente, além da consideração de geometrias mais complexas (BECKERMANN, 2001).

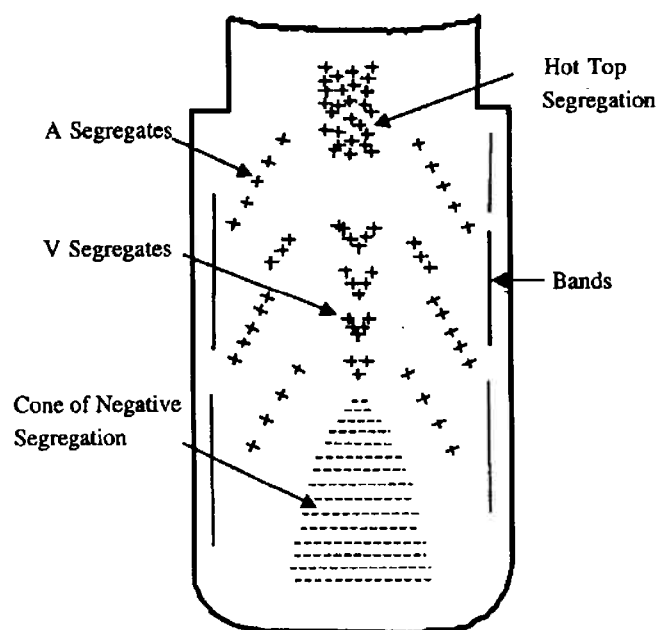


Figura 3.7: Perfil de macrossegregação em um lingote de aço (FLEMINGS, 1974).

3.2.1 Redistribuição de soluto em solidificação com interface plana

Sob condições controladas, tais como gradientes térmicos elevados, a frente de solidificação pode adquirir uma morfologia completamente plana, sem a presença de células ou dendritas. Estas condições são muito utilizadas para o crescimento de monocristais, refino e controle composicional dos materiais semicondutores utilizados na indústria eletrônica (FLEMINGS, 1974).

Um caso frequentemente presente em processos de solidificação considera a difusividade de soluto na fase sólida como desprezível e o fluxo de soluto na fase líquida,

limitado por fluxos difusivos, desprezando-se a convecção. Nesta condição, o soluto rejeitado pelo sólido recém-formado para o líquido resulta em uma camada enriquecida de soluto junto à interface sólido-líquido. Caso o domínio de solidificação seja longo o suficiente, atinge-se um estado estacionário no qual o sólido formado passa a possuir a mesma concentração da liga inicial, como visto na figura 3.8. Uma solução analítica para o perfil de concentração de soluto no sólido após a solidificação foi desenvolvida (SMITH et al., 1955) e tem seus resultados apresentados na figura 3.9.

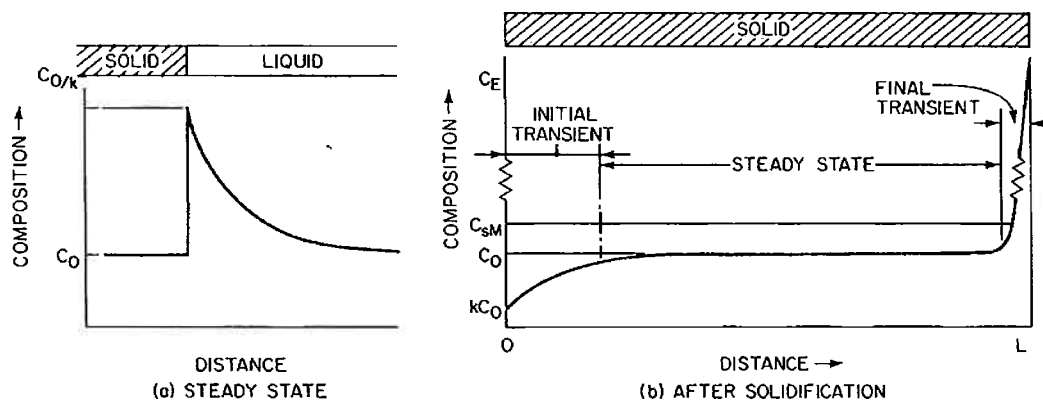


Figura 3.8: Perfil de concentrações observado na solidificação com frente plana. À esquerda, observa-se o perfil de concentrações no estado estacionário. À direita, o perfil ao final da solidificação.

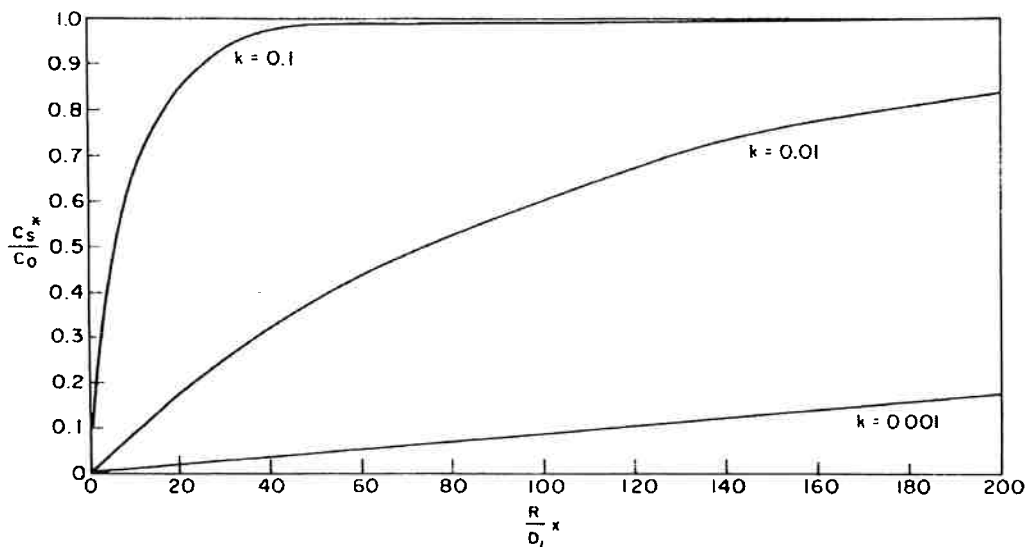


Figura 3.9: Resultados analíticos para o transiente inicial em ligas metálicas com vários coeficientes de partição de soluto (SMITH et al., 1955).

No final da solidificação surge um segundo transiente decorrente da interação com a outra extremidade, com a concentração aumentando até a ocorrência da precipitação de novas fases, como, por exemplo, a reação eutética.

3.3 Teoremas da média volumétrica

A previsão das estruturas e composição de ligas metálicas durante e após a solidificação deve modelar não somente os fenômenos de transporte fundamentais, mas também se deve considerar a evolução da microestrutura em escala microscópica. Devido à presença de estruturas superficiais complexas, características da maioria dos fundidos multicomponentes, normalmente é impossível modelar os fenômenos nesta escala. Por isso, usam-se equações macroscópicas derivadas das equações microscópicas exatas através de um processo de média das equações em um volume representativo contendo tanto a fase sólida quanto a fase líquida. Estes volumes, exemplificados na figura 3.10, devem ser menores que o sistema como um todo, mas maiores que as dimensões características da microestrutura. Através do processo de média volumétrica, as equações resultantes são acrescidas de novos termos que representam as interações entre as diversas fases presentes (NI; BECKERMANN, 1991).

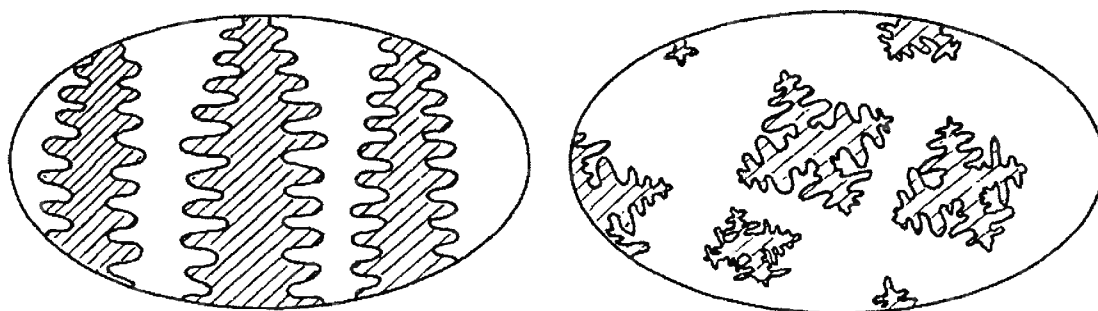


Figura 3.10: Exemplos de volumes representativos usados para as médias volumétricas das equações de conservação (NI; BECKERMANN, 1991).

Basicamente, esta aproximação permite identificar como os diversos termos das equações macroscópicas surgem, além de expor relações entre as variáveis macroscópicas e as correspondentes microscópicas, fornecendo uma boa observação da formulação e

permitindo a inclusão da evolução da estrutura solidificada e dos fenômenos microscópicos no modelo macroscópico (NI; BECKERMANN, 1991).

As equações são obtidas pela média das equações exatas em um volume representativo de volume V_0 como visto na figura 3.10. Para condições típicas de solidificação, o sistema e as dimensões microestruturais possuem ordens de grandeza de 1 a 0,1 m e 10^{-4} a 10^{-5} m , respectivamente. Assim, uma dimensão aceitável para o volume representativo seria entre 10^{-2} e 10^{-3} m , sendo cada fase ocupante do volume V_k e com uma área interfacial A_k .

Define-se como a média volumétrica de uma grandeza Ψ na fase k , sendo X_k uma função de fase, igual à unidade na fase k e nula caso contrário:

$$\langle \Psi_k \rangle = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} X_k \Psi_k dV \quad (3.5)$$

Define-se também a média volumétrica intrínseca como:

$$\langle \Psi_k \rangle^k = \frac{1}{V_k} \int_{V_0} X_k \Psi_k dV \quad (3.6)$$

Para $\Psi_k = 1$, tem-se a definição da fração volumétrica ϵ_k :

$$\epsilon_k = \frac{V_k}{V_0} \quad (3.7)$$

Desta, conclui-se que:

$$\sum_k \epsilon_k = 1 \quad (3.8)$$

$$\langle \Psi_k \rangle = \epsilon_k \langle \Psi_k \rangle^k \quad (3.9)$$

A componente flutuante de Ψ_k e a média do produto de duas grandezas são dadas por:

$$\hat{\Psi}_k = (\Psi_k - \langle \Psi_k \rangle) X_k \quad (3.10)$$

$$\langle \Psi_k \Phi_k \rangle^k = \langle \Psi_k \rangle^k \langle \Phi_k \rangle^k + \langle \hat{\Psi}_k \hat{\Phi}_k \rangle^k \quad (3.11)$$

Por fim, têm-se os teoremas de média que relacionam a média de uma derivada de uma grandeza à derivada da média dessa:

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \Psi_k \rangle}{\partial t} + \frac{1}{V_0} \int_{A_0} \Psi_k \vec{w}_k \cdot \vec{n}_k dA \quad (3.12)$$

$$\langle \vec{\nabla} \Psi_k \rangle = \vec{\nabla} \langle \Psi_k \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_0} \Psi_k \vec{n}_k dA \quad (3.13)$$

$$\langle \vec{\nabla} \Psi_k \rangle = \epsilon_k \vec{\nabla} \langle \Psi_k \rangle^k + \frac{1}{V_0} \int_{A_0} \hat{\Psi}_k \vec{n}_k dA \quad (3.14)$$

4 Materiais e métodos

Neste item será apresentado o desenvolvimento do modelo matemático proposto no presente trabalho. Este modelo foi construído através do desenvolvimento das equações de conservação macroscópicas, criadas a partir dos teoremas de média volumétrica descritos no item 3.3 (NI; BECKERMANN, 1991). Inicialmente será apresentado o desenvolvimento das equações do modelo. Posteriormente, uma forma adimensional das equações será criada para facilitar o estudo paramétrico conduzido a partir deste modelo. O sistema de equações diferenciais e algébricas definidos para o modelo proposto será solucionado através do método dos volumes finitos na sua formação implícita (PATANKAR, 1980).

4.1 Desenvolvimento do modelo

O modelo matemático proposto foi desenvolvido para simular a transferência de calor e massa durante a solidificação unidirecional de ligas binárias contendo a transformação eutética. A solidificação unidirecional pode ser simulada de forma aproximada adotando-se um domínio de cálculo unidimensional, pois todas as variáveis apresentam alterações significativas apenas em uma única direção. As seguintes hipóteses simplificadoras foram adotadas para se definir as equações do modelo:

- As ligas metálicas foram assumidas binárias contendo uma reação eutética.
- A transferência de calor e massa foi considerada unidirecional.
- O transporte de calor foi assumido ocorrer apenas por condução, ou seja, a convecção no líquido foi desprezada.
- Considerou-se a existência de três pseudofases: sólido primário, líquido e sólido eutético.
- O transporte de massa foi assumido ocorrer apenas por difusão no líquido na direção paralela à transferência de calor, conhecida como difusão macroscópica.
- A densidade de todas as fases presentes foi assumida como igual e constante.

- A fase sólida não se movimenta.
- Não haverá difusão de soluto nas pseudofases sólidas (primária e eutética), ou seja, está-se considerando a hipótese de Scheil.
- Assumiu-se equilíbrio termodinâmico local em todas as interfaces sólido-líquido.
- Assumiu-se equilíbrio térmico no interior do volume elementar representativo utilizado para se obter a equação macroscópica da energia, o que significa que em um dado ponto do domínio a temperatura das fases sólida e líquida é igual.
- Considerou-se a pseudofase eutética como tendo concentração constante e igual à concentração do líquido eutético, obtida pelo diagrama de fases de equilíbrio.
- As linhas *liquidus* e *solidus* foram assumidas lineares.

4.2 Conservação de massa

A equação de conservação de massa (continuidade) é tradicionalmente definida por:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_k) = 0 \quad (4.1)$$

Sendo ρ_k a densidade da fase constituinte k e \vec{v}_k a velocidade de translação da fase k , e consideradas as hipóteses citadas e aplicando-se os teoremas da média volumétrica, tem-se

$$\rho \frac{\partial \epsilon_k}{\partial t} = \Gamma_k = -\frac{1}{V_0} \int_{A_0} \rho_k (\vec{v}_k - \vec{w}_k) \cdot \vec{n}_k dA \quad (4.2)$$

Onde ϵ_k é a fração volumétrica da fase k no interior do volume representativo, Γ_k é a taxa de formação desta fase, com o tempo e por unidade de volume; e \vec{w}_k a velocidade de crescimento da interface entre a fase k e as demais fases. Para as fases presentes, sendo as mesmas provenientes unicamente do líquido em solidificação, tem-se

$$\rho \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} = \Gamma_{sl} \quad (4.3)$$

$$\rho \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} = \Gamma_{el} \quad (4.4)$$

$$\epsilon_s + \epsilon_e + \epsilon_l = 1 \quad (4.5)$$

4.3 Conservação das espécies químicas

A equação de conservação das espécies químicas é dada por, sendo C_k a concentração de soluto em porcentagem mássica e \vec{j}_k o fluxo difusivo de soluto:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k C_k) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k C_k \vec{v}_k) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_k \quad (4.6)$$

Aplicando-se os teoremas de média volumétrica para a equação (4.6), e considerando-se as hipóteses assumidas, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_k C_k \rangle - \underbrace{\frac{1}{V_0} \int_{A_0} \rho_k C_k \vec{w} \cdot \vec{n} dA}_{J_k^\Gamma} = -\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{j}_k \rangle + \underbrace{\frac{1}{V_0} \int_{A_0} \vec{j}_k \cdot \vec{n} dA}_{J_k^j} \quad (4.7)$$

4.3.1 Fase líquida

Desenvolvendo-se a equação (4.7) para a fase líquida, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_l \epsilon_l \langle C_l \rangle^l) = -\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{j}_l \rangle + \frac{J_{ls}^\Gamma + J_{ls}^j + J_{le}^\Gamma + J_{le}^j}{-(J_{sl}^\Gamma + J_{sl}^j + J_{el}^\Gamma + J_{el}^j)} \quad (4.8)$$

Os fluxos difusivos serão modelados segundo a primeira lei de Fick. Assim:

$$\langle \vec{j}_l \rangle = -D_l \rho_l \langle \vec{\nabla} C_l \rangle = D_l \rho_l \left(\vec{\nabla} \langle C_l \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_0} C_l \cdot \vec{n} da \right) \cong D_l^* \rho_l \epsilon_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l \quad (4.9)$$

A transferência de soluto interfacial decorrente da mudança de fase pode ser simplificada, considerando-se uma concentração na interface uniforme e, dadas as hipóteses assumidas, tem-se que:

$$J_{sl}^\Gamma = \overline{C_{sl}} \cdot \frac{1}{V_0} \int_{A_{sl}} \rho_s \vec{w}_s \cdot \vec{n}_s dA = \overline{C_{sl}} \Gamma_{sl} \quad (4.10)$$

$$J_{el}^{\Gamma} = C_e \cdot \frac{1}{V_0} \int_{A_{el}} \rho_e \vec{w}_e \cdot \vec{n}_e dA = C_e \Gamma_{el} \quad (4.11)$$

O fluxo de soluto nas fases sólidas foi desprezado, portanto

$$J_{se}^j = J_{el}^j = 0 \quad (4.12)$$

Portanto, a equação macroscópica de conservação das espécies químicas pode ser descrita, para o líquido, como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_l^* \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial t} \right) - \frac{k_p \langle C_l \rangle^l}{\rho} \Gamma_{sl} - \frac{C_e}{\rho} \Gamma_{el} \quad (4.13)$$

Substituindo-se as equações (4.3) e (4.4) na equação (4.13), chega-se à equação final utilizada para se calcular o campo de concentrações no líquido

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_l^* \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial t} \right) - k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} - C_e \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \quad (4.14)$$

4.3.2 Fase sólida

Desenvolvendo-se a equação (4.7) para a fase líquida, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = -\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{j}_s \rangle + J_{sl}^{\Gamma} + J_{sl}^j + J_{el}^{\Gamma} + J_{el}^j \quad (4.15)$$

Sendo, por hipótese, desprezível a difusão no interior dos sólidos formados e o sólido de morfologia eutética, por definição, proveniente apenas do líquido, tem-se que:

$$\langle \vec{j}_s \rangle = 0 \quad (4.16)$$

$$J_{se} = J_{se}^{\Gamma} + J_{se}^j = 0 \quad (4.17)$$

Assim:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = \frac{k_p \langle C_l \rangle^l}{\rho} \Gamma_{sl} \quad (4.18)$$

Substituindo-se a equação (4.3) na equação (4.18):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \quad (4.19)$$

4.4 Conservação de energia

A equação da energia, de uma forma geral, é dada por, sendo h_k a entalpia da fase k e q_k os fluxos condutivos de energia:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k h_k) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k h_k \vec{v}_k) = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{q}_k) \quad (4.20)$$

Repetindo-se os mesmos procedimentos para as demais equações de conservação e utilizando-se a lei de Fourier para o fluxo térmico condutivo, tem-se:

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_k \langle h_k \rangle^k) \right] = \vec{\nabla} \cdot (K \vec{\nabla} T) + \sum_{j \neq k} (Q_{kj}^r + Q_{kj}^j) \quad (4.21)$$

Somando-se as equações para as várias fases presentes no material, sendo que, para sólidos e líquidos, $dh = C_p dT$ e, no líquido, a entalpia do material é acrescida do calor latente de fusão, tem-se que:

$$\rho \left[\frac{\partial}{\partial t} (C_p \epsilon_s \langle T_s \rangle) + \frac{\partial}{\partial t} (C_p \epsilon_l \langle T_l \rangle + \epsilon_l L_f) + \frac{\partial}{\partial t} (C_p \epsilon_e \langle T_e \rangle) \right] = \vec{\nabla} \cdot (K \vec{\nabla} T) \quad (4.22)$$

Rearranjando-se a equação acima, substituindo-se as equações de conservação de massa adequadas e considerando equilíbrio térmico entre todas as fases no interior do volume representativo, tem-se:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho L_f \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right) \quad (4.23)$$

Utilizando as taxas de transferência de massa, esta equação pode também ser escrita como:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_f (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \quad (4.24)$$

Finalmente, para fechar o sistema de equações e realizar o acoplamento entre a transferência de espécies químicas, Eq. (4.14), e calor, Eq. (4.23), utiliza-se a equação da linha *liquidus* do diagrama de fases, apresentada abaixo:

$$T = T_{liquidus} + m_l(\langle C_l \rangle^l - C_0) \quad (4.25)$$

Onde $T_{liquidus}$ é a temperatura liquidus da liga e m_l é a inclinação da linha *liquidus*. Na montagem das equações discretizadas para solução numérica, esta equação será combinada com a equação da conservação das espécies químicas e da conservação da energia, permitindo o cálculo da fração de sólido, ϵ_s . A tabela 4.1 apresenta as equações do modelo e as variáveis que são obtidas a partir de cada equação.

Tabela 4.1: Lista de grandezas obtidas pelo modelo e respectivas equações diferenciais.

Grandeza	Equações
T	$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho L_f \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right)$
$\langle C_l \rangle^l$	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_l^* \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial z} \right) - k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} - C_e \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t}$
$\langle C_s \rangle^s$	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t}$
ϵ_s, ϵ_e	$T = T_{liquidus} + m_l(\langle C_l \rangle^l - C_0)$

4.5 Modelo ajustado para o teste paramétrico

Para reduzir a quantidade de parâmetros presentes nas equações diferenciais e melhor compreender os fenômenos envolvidos durante a solidificação, as equações do modelo matemático apresentadas no item anterior foram adimensionalizadas. Além disso, a equação da energia (eq. (4.23)) foi substituída por uma equação que considera um perfil linear de temperatura, definido pela equação abaixo:

$$T = T_{liquidus} + Gz + GVt \quad (4.26)$$

onde $T_{liquidus}$ é a temperatura *liquidus* da liga, G é o gradiente de temperatura e V é a velocidade das isotermas. Essa substituição foi feita porque a utilização da equação da conservação de energia para os volumes interiores pode resultar em variações dos gradientes e velocidades isotérmicas causadas pela liberação de calor latente durante as mudanças de fase, impedindo uma observação clara do real efeito dos parâmetros de interesse.

As variáveis adimensionais definidas estão apresentadas na tabela 4.2. Estas variáveis foram substituídas nas equações apresentadas para o modelo, resultando nas

equações da tabela 4.3, onde os parâmetros adimensionais listados na tabela 4.4 surgiram automaticamente. Um parâmetro adimensional importante, que representa uma relação entre a velocidade de rejeição de soluto pela frente de solidificação e o transporte de soluto por difusão, também conhecido como número de Peclet, definido como $V^* = \frac{VL}{D_l^*}$.

Tabela 4.2: Variáveis adimensionais utilizadas.

Variáveis
$T = \frac{T - T_e}{T_{liquidus} - T_e}$
$\langle C_l \rangle^* = \frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$
$\langle C_s \rangle^* = \frac{\langle C_s \rangle^s}{C_0}$
$C_m^* = \frac{C_m}{C_0}$
ϵ_s
ϵ_e
$z^* = \frac{z}{L}$
$t^* = \frac{t}{L^2/D_l^*}$

Tabela 4.3: Conjunto de equações adimensionalizado.

Equação
$T^* = 1 + \frac{G^*}{C_e^* - 1} z^* - \frac{G^* V^*}{C_e^* - 1} t^* \quad (4.27)$
$\frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^*) = \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^*}{\partial z^*} \right) - k_p \langle C_l \rangle^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} - C_e^* \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t^*} \quad (4.28)$
$\frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^*) = k_p \langle C_l \rangle^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} \quad (4.29)$
$T^* = 1 + \frac{1}{1 - C_e^*} (\langle C_l \rangle^* - 1) \quad (4.30)$
$C_m^* = \epsilon_l \langle C_l \rangle^* + \epsilon_s \langle C_s \rangle^* + \epsilon_e C_e^* \quad (4.31)$

Tabela 4.4: Parâmetros adimensionais.

Parâmetros
k_p
$C_e^* = \frac{C_e}{C_0}$
$G^* = -\frac{GL}{m_l C_0}$
$V^* = \frac{VL}{D_l^*}$

As equações adimensionais foram discretizadas e resolvidas seguindo os mesmos métodos e hipóteses das equações dimensionais.

4.6 Resolução numérica das equações diferenciais

As equações diferenciais foram resolvidas através do método dos volumes finitos com formulação completamente implícita, utilizando volumes com geometria uniforme. Para os sistemas a seguir, a nomenclatura utilizada para um volume interno está mostrada na Figura 4.1. Utilizando esta discretização do domínio unidimensional, nos próximos itens serão apresentadas as forma discretizadas das equações definidas nos itens anteriores.

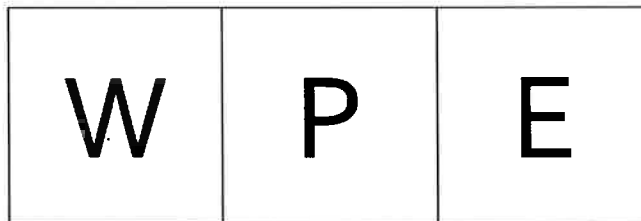


Figura 4.1: Esquema dos volumes finitos utilizados para discretização.

4.6.1 Conservação de massa

A conservação de massa foi imposta através das equações (4.3), (4.4) e (4.5). Na obtenção do conjunto de equações diferenciais apresentado na tabela 4.1, estas equações foram substituídas nas equações da energia e das espécies químicas, resultando no desaparecimento das taxas de transferências indicadas por Γ_{sl} e Γ_{el} . Entretanto, para se

obter a forma discretizada das equações e solucioná-las numericamente, foi mais conveniente utilizar a forma apresentada pelas equações (4.3) e (4.4). Desta forma, tem-se:

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left(\rho \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \right) dt dz = \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} (\Gamma_{sl}) dt dz \quad (4.32)$$

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left(\rho \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right) dt dz = \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} (\Gamma_{el}) dt dz \quad (4.33)$$

possibilitando a obtenção das equações abaixo

$$\epsilon_{sP}^{t+\Delta t} = \epsilon_{sP}^t + \frac{\Delta t}{\rho} \Gamma_{sl} \quad (4.34)$$

$$\epsilon_{eP}^{t+\Delta t} = \epsilon_{eP}^t + \frac{\Delta t}{\rho} \Gamma_{el} \quad (4.35)$$

$$\epsilon_{lP}^{t+\Delta t} = \epsilon_{lP}^t - \frac{\Delta t}{\rho} (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \quad (4.36)$$

4.6.2 Equação da conservação das espécies químicas (fase líquida)

A equação da conservação das espécies químicas na fase líquida utilizada na solução numérica foi aquela onde os termos Γ_{sl} e Γ_{el} foram mantidos, ou seja, a equação (4.13). A forma discretizada é obtida a partir da integral abaixo

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) \right] dt dz = \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(D_l^* \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial t} \right) - k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} - C_e \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right] dt dz \quad (4.37)$$

Resultando em¹:

¹ Para melhor legibilidade, nas equações discretizadas, $C_k = \langle C_k \rangle^k$.

$$\begin{aligned}
(\epsilon_{IP}^{t+\Delta t} C_{IP}^{t+\Delta t} - \epsilon_{IP}^t C_{IP}^t) \Delta Z = & \left(\frac{C_{IE}^{t+\Delta t} - C_{IP}^{t+\Delta t}}{\frac{\delta Z_E^+}{D_I^* \epsilon_{IE}^{t+\Delta t}} + \frac{\delta Z_E^-}{D_I^* \epsilon_{IP}^{t+\Delta t}}} - \frac{C_{IW}^{t+\Delta t} - C_{IP}^{t+\Delta t}}{\frac{\delta Z_W^+}{D_I^* \epsilon_{IW}^{t+\Delta t}} + \frac{\delta Z_W^-}{D_I^* \epsilon_{IP}^{t+\Delta t}}} \right) \Delta t - \\
& \frac{k_p C_{IP}^{t+\Delta t} \Delta Z \Delta t}{\rho} \Gamma_{sl} - \frac{C_e \Delta Z \Delta t}{\rho} \Gamma_{el}
\end{aligned} \quad (4.38)$$

A equação da conservação das espécies químicas na fase sólida apresentada na tabela 4.1 foi discretizada através da integral abaixo

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) \right] dt dz = \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left(k_p \langle C_I \rangle^t \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \right) dt dz \quad (4.39)$$

Resultando em:

$$(\epsilon_{SP}^{t+\Delta t} C_{SP}^{t+\Delta t} - \epsilon_{SP}^t C_{SP}^t) \Delta Z = k_p C_{IP}^{t+\Delta t} (\epsilon_{SP}^{t+\Delta t} - \epsilon_{SP}^t) \Delta Z \Delta t \quad (4.40)$$

4.6.3 Equação de conservação de energia

A equação da energia na forma da Eq. (4.24) foi discretizada a partir da integral abaixo

$$\int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left(\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \right) dt dz = \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_f (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \right] dt dz \quad (4.41)$$

Resultando em

$$\begin{aligned}
\rho C_p (T_P^{t+\Delta t} - T_P^t) \Delta Z = & \left(K_E \frac{T_E^{t+\Delta z} - T_P^{t+\Delta z}}{\Delta Z} + K_W \frac{T_W^{t+\Delta z} - T_P^{t+\Delta z}}{\Delta Z} \right) \Delta t + \\
& L_f (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \Delta Z \Delta t
\end{aligned} \quad (4.42)$$

4.6.4 Acoplamento numérico das equações

As equações discretizadas da conservação das espécies químicas (eq. (4.38)) e da energia (eq. (4.42)) foram acopladas para gerar uma nova equação que permitisse o cálculo da taxa total de geração de sólido primário com o tempo, por unidade de volume, Γ_{sl} . Este acoplamento foi realizado isolando-se $C_{IP}^{t+\Delta t}$ na Eq. (4.38) e isolando-se $T_P^{t+\Delta t}$ na Eq. (4.42),

posteriormente substituindo estas equações na equação da linha *liquidus* (Eq. (4.25)) resultando em

$$T_p^{t+\Delta t} = T_{liquidus} + m_l(C_{lp}^{t+\Delta t} - C_0) \quad (4.43)$$

Após substituição, o termo Γ_{sl} foi isolado, obtendo-se uma equação para o seu cálculo. Deve-se notar que $\Gamma_{el} = 0$ durante a solidificação primária.

O sistema de equações algébricas obtido a partir das formas discretizadas das equações diferenciais foi solucionado através do método de Gauss-Seidel utilizando um algoritmo numérico construído na linguagem de computador C++, utilizando o ambiente de desenvolvimento integrado *Code::Blocks* na sua versão 10.05, em um computador Intel Pentium IV de 3,0GHz e em um computador AMD Phenom II X6 1055t, com 2,8GHz.

5 Resultados e discussão

5.1 Comparações com resultados da literatura

5.1.1 Solidificação da liga Pb-10% Sn

Guo (GUO, 2000) desenvolveu um modelo matemático tridimensional para a modelagem de diversos fenômenos de transporte existentes no processo de solidificação direcional de ligas binárias. Este modelo foi utilizado, entre outros, para simular a solidificação de uma liga Pb-10% (massa) Sn. Para algumas de suas simulações, foi possível ajustar o modelo desenvolvido no presente trabalho para comparar os resultados dos dois modelos. As propriedades da liga e as condições de solidificação utilizada nas simulações estão apresentadas na tabela 5.1 e na tabela 5.2.

Tabela 5.1: Propriedades da liga Pb-10%Sn.

Pb - 10% Sn
$\rho = 10.100 \frac{kg}{m^3}$
$C_p = 167 \frac{J}{kg \cdot K}$
$K = 18,55 \frac{W}{m \cdot K}$
$L_f = 37,6 \frac{kJ}{kg}$
$D_l^* = 3,0 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$
$T_{liquidus} = 303,7^\circ C$
$C_0 = 10\%$
$k_p = 0,31$

Tabela 5.2: Condições iniciais do ensaio feito por Guo (GUO, 2000).

Condições de Solidificação
$T(t = 0) = T_{inicial} + Gz$
$T_{inicial} = 304 \text{ } ^\circ\text{C}$
$\dot{R} = 0,0167 \frac{\text{K}}{\text{s}}$
$G = 7000 \frac{\text{K}}{\text{m}}$
$L = 4\text{mm}$

Foram utilizadas condições de contorno de temperatura fornecida nos extremos do domínio, decrescendo com uma taxa de resfriamento constante, ou seja,

$$\begin{aligned} z = 0 &\rightarrow T = T_{inicial} - \dot{R}t \\ z = L &\rightarrow T = T_{inicial} + GL - \dot{R}t \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde L representa o tamanho do domínio (lingote).

Para as condições citadas, os resultados estão na figura 5.1 e na figura 5.2. A zona pastosa observada para as condições citadas é estreita. Nesta condição, a elevada concentração eutética dessa liga (61,9% em massa de Sn), além de seu alto coeficiente de partição de soluto, resulta na ausência de precipitação eutética nos tempos observados.

O resultado observado na tese não conferiu com os resultados obtidos no modelo aqui desenvolvido, como visto na figura 5.1, na figura 5.2 e na figura 5.3. Nos deste, observou-se uma solidificação mais rápida e súbita, além de maiores concentrações de soluto na fase líquida na ponta (aproximadamente 12,5% contra 11,5% no original). Como as condições de ensaio relatadas na tese são iguais às deste, uma causa possível para essa divergência é uma diferença nos coeficientes de difusão de soluto utilizados, tendo sido usado neste um valor possivelmente maior que o realmente aplicado na tese. Para a verificação dessa hipótese, fez-se uma simulação utilizando um coeficiente de difusão $D_l^* = 1,2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, cujo resultado está na figura 5.3.

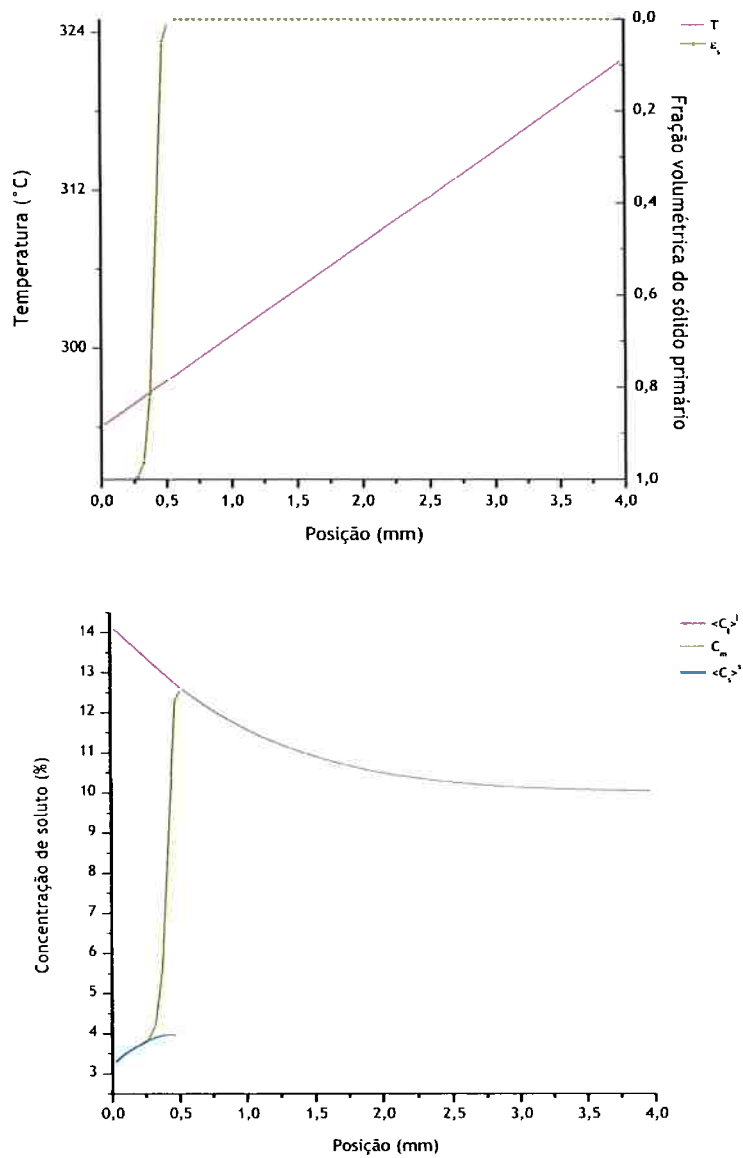


Figura 5.1: Perfis de temperatura e fração de fase sólida primária (acima) e de concentração de soluto média local e na fase líquida (abaixo) 600s após o início do processo para as propriedades citadas na tabela 5.1 e na tabela 5.2

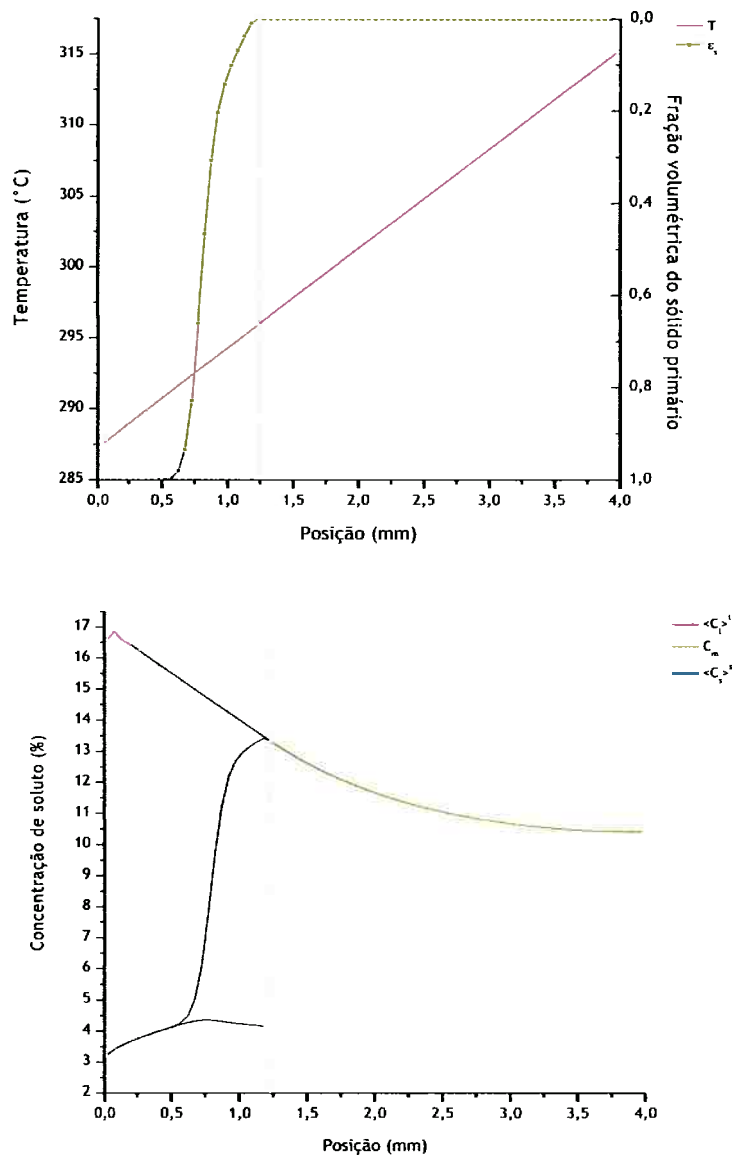


Figura 5.2: Perfis de temperatura e fração de fase sólida primária (acima) e de concentração de soluto média local e na fase líquida (abaixo) 1000s após o início do processo para as propriedades citadas na tabela 5.1 e na tabela 5.2.

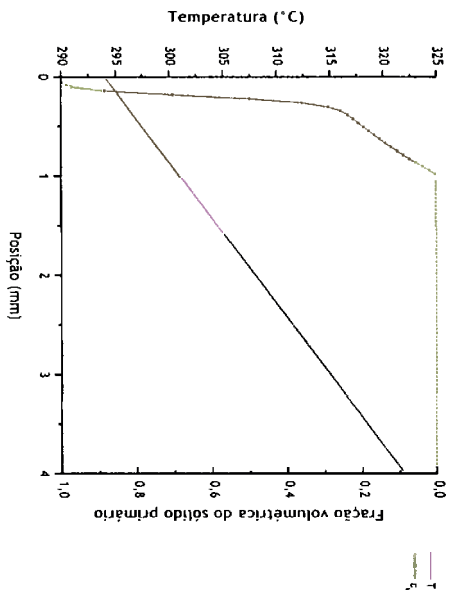
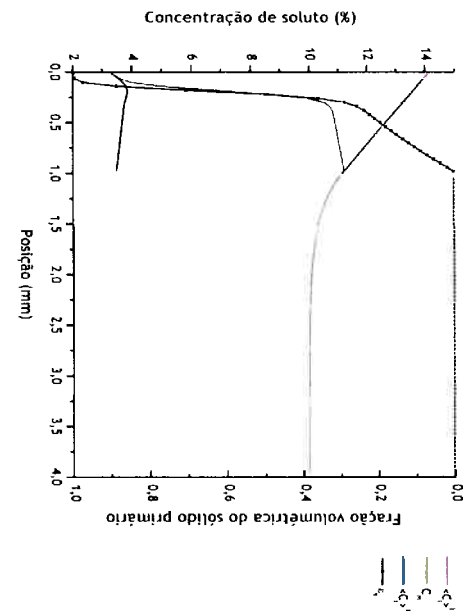
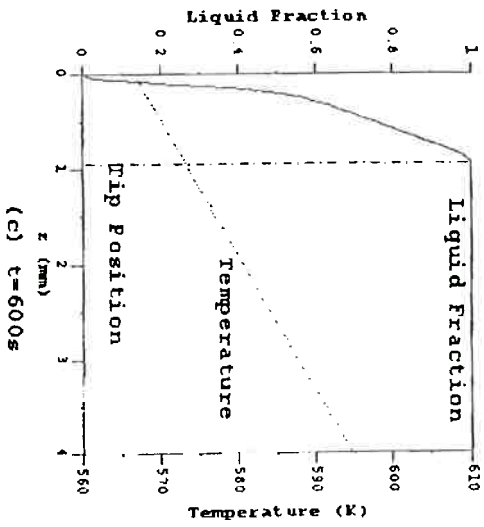
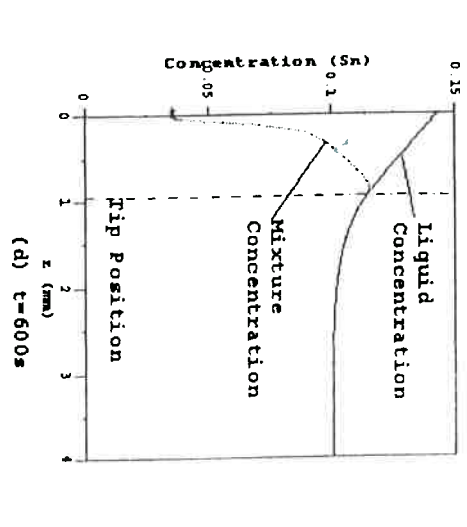


Figura 5.3: Resultados previstos após 600s de tempo computacional para fração volumétrica do sólido primário, temperatura e concentração de soluto média e da fase líquida previstos na tese (GUD, 2000) e o resultado simulado para verificação, usando $D_l = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Como se pode ver na comparação da figura 5.3, a curva para essa nova condição coincidiu com a esperada.

Ao se resolver o modelo, observou-se, para as condições de ensaio apresentadas na tese, a ocorrência de resultados instáveis após 2000s. Para verificação de possíveis erros de truncamento, elaborou-se um critério de verificação utilizando-se a equação (4.43).

$$\frac{(T_P^{t+\Delta t} - T_f)}{m_l} - C_{IP}^{t+\Delta t} = 0 \quad (5.2)$$

Devido à ocorrência de erros de truncamento em simulações computacionais, a igualdade vista em (5.2) nem sempre será satisfeita, havendo alguma discrepância. Como verificação de erro, verificou-se se a diferença não excedia 10^{-4} , como visto em (5.3).

$$\frac{(T_P^{t+\Delta t} - T_f)}{m_l} - C_{IP}^{t+\Delta t} \leq 10^{-4} \quad (5.3)$$

O ensaio acabou revelando a ocorrência de violação do critério durante esta simulação. O uso de volumes finitos maiores ou um tamanho de domínio maior atenuaram ou eliminaram o problema, mas uma análise mais aprofundada seria necessária para identificar com maior certeza a real causa das oscilações.

5.1.2 Solidificação da liga Al-7% Si

Uma vez constatada a validade do modelo com resultados experimentais no teste visto no item 5.1.1, outra simulação foi realizada com uma liga bem conhecida em condições de solidificação direcional observadas em diversos trabalhos experimentais. A liga escolhida foi a Al-7% Si, cujas propriedades são descritas na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Propriedades da liga Al-7% Si utilizada.

Liga: Al-7% Si
$\rho = 2.370 \text{ kg/m}^3$
$C_p = 1.126 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
$K = 176 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$
$L_f = 387,4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$
$C_0 = 7\%$
$k_p = 0,13$
$m_l = -6,5$
$D_l^* = D_l = 2,08 \cdot 10^{-7} e^{\left(\frac{-25.740}{8,314 \cdot T_{\text{liquidus}}}\right)} = 6,45 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
$T_{\text{liquidus}} = 618 \text{ }^\circ\text{C}$
$T_e = 577 \text{ }^\circ\text{C}$
$C_e = 13,3\%$

Tabela 5.4: Condições iniciais do ensaio com liga Al-Si.

Condições iniciais
$T_0 = 700 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura e concentração de soluto uniformes

Esta simulação foi realizada considerando-se a extração de calor pela base por uma fonte a 25°C , com coeficiente de transferência de calor igual a $h = 500 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$, com o topo considerado adiabático. Para esta situação, a condição de contorno seria:

$$z = 0 \Rightarrow K \frac{\partial T}{\partial z} = h(T - T_\infty) \quad (5.4)$$

$$z = L \Rightarrow K \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (5.5)$$

Os resultados da simulação são vistos na figura 5.5, na figura 5.6 e na figura 5.7. Na figura 5.5a, nota-se a presença de dois patamares de temperatura ao longo do tempo: um na temperatura *liquidus* e outro na temperatura eutética. O primeiro patamar ocorre devido à extração unilateral de calor, que acaba retirando o calor latente decorrente da solidificação nos volumes mais próximos da zona de extração, o que bloqueará a

solidificação nos volumes subsequentes até certa queda de temperatura induzida pelo aumento da concentração do líquido (visto na figura 5.5b). Com essa queda, a solidificação no volume seguinte será ativada, o que causará uma redução na taxa de formação do sólido no volume anterior devido à liberação de calor latente. Já o patamar na temperatura eutética ocorre devido à concentração e temperatura invariantes no ponto eutético, como visto no diagrama de fases da figura 5.4, o que interrompe a queda de temperatura até o fim da solidificação no volume.

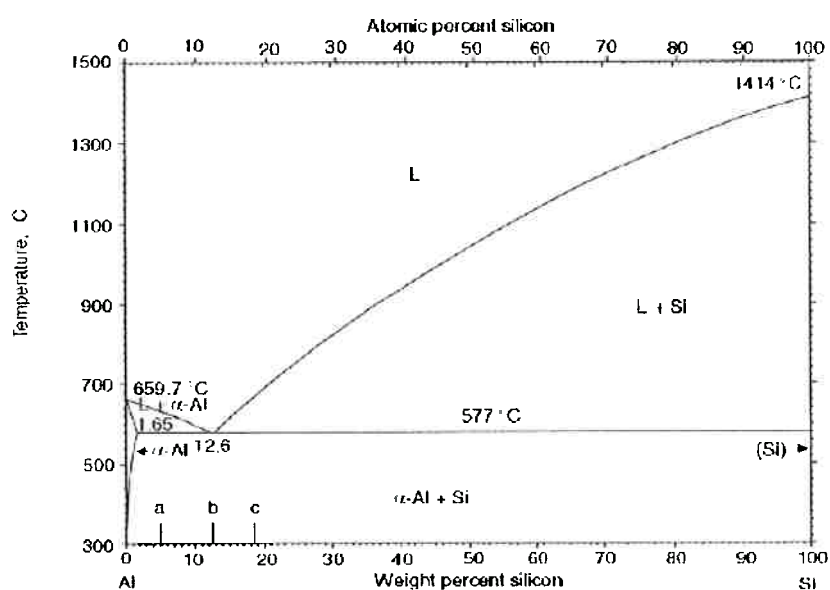


Figura 5.4: Diagrama de fase para uma liga binária Al-Si. Nota-se que, para concentrações fora do ponto eutético, a temperatura de fusão (linha liquidus) varia com a concentração do líquido na região, mas, no ponto eutético, torna-se invariante.

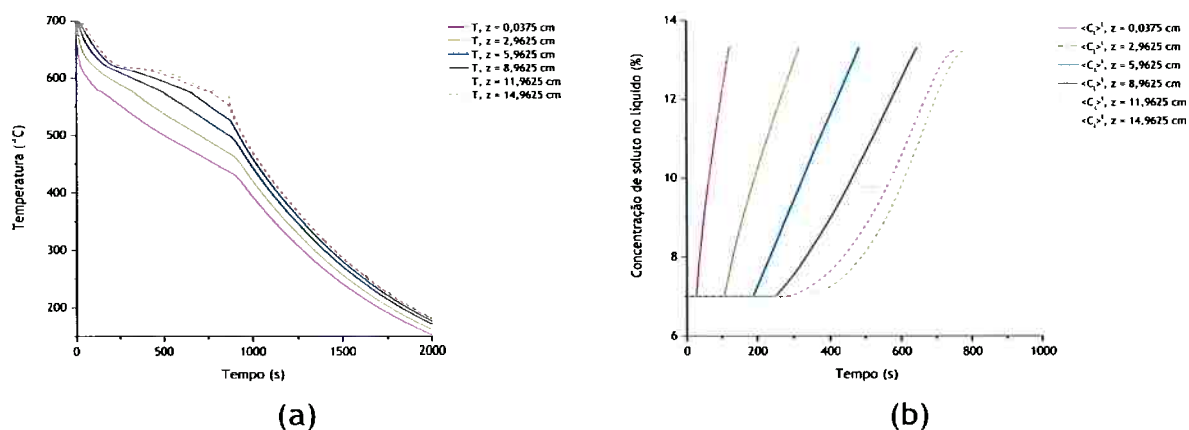


Figura 5.5: Quadro de evolução da temperatura (a) e da concentração de soluto na fase líquida (b).

O perfil final de concentração de soluto, visto na figura 5.7, revelou um teor muito reduzido de segregação nos transientes inicial e final devido à rápida precipitação eutética nas condições do ensaio (o sistema apresentou uma média de 48% em volume de sólido com morfologia eutética). Também se notou um grande tamanho da zona pastosa, visto na figura 5.6, com tendência a altas concentrações no líquido interdendrítico.

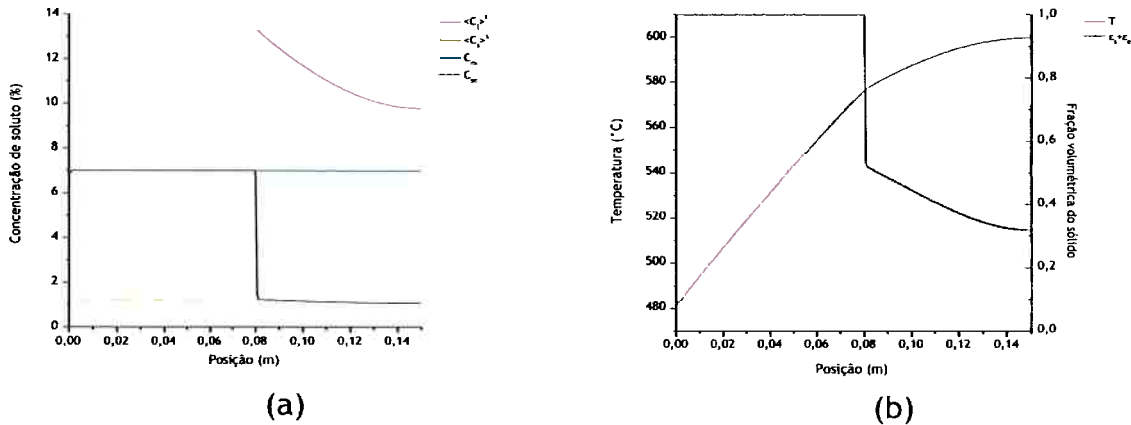


Figura 5.6: Perfis de concentração e temperatura após 600s, com solidificação parcial.

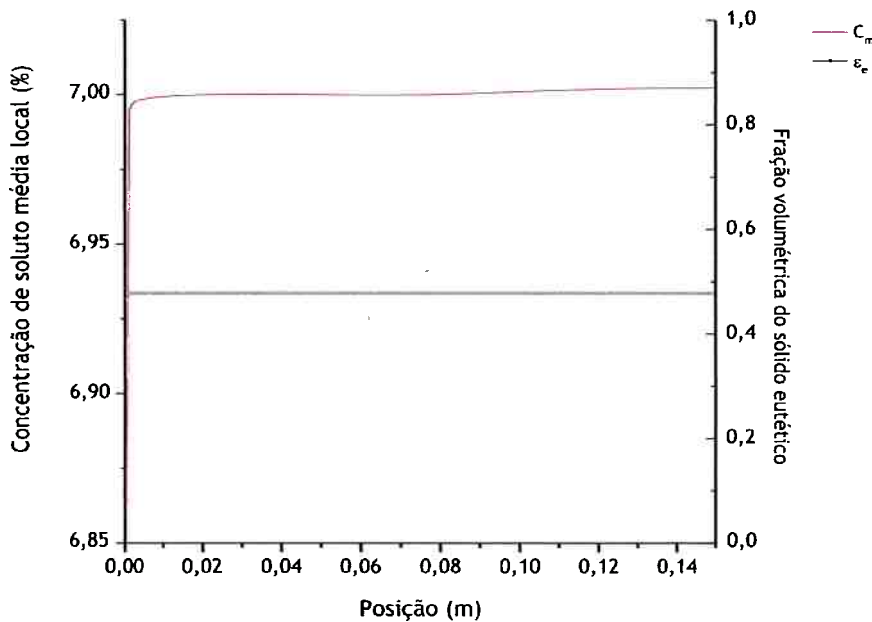


Figura 5.7: Perfil de concentrações após 2000s, com solidificação completa. Nota-se um transiente inicial extremamente reduzido pela alta formação de precipitado eutético nessas condições.

O modelo de Scheil (KURZ; FISHER, 1990) é dado por:

$$\epsilon_s = 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_{liquidus} - T_f} \right)^{\frac{1}{k_p - 1}} \quad (5.6)$$

O modelo citado não prevê a existência de macrodifusão limitante no líquido nem a solidificação eutética. Fez-se um teste neste modelo para um caso sem macrodifusão ($D_l^* = 0$), além de uma comparação com a situação com macrodifusão, vistos na figura 5.8.

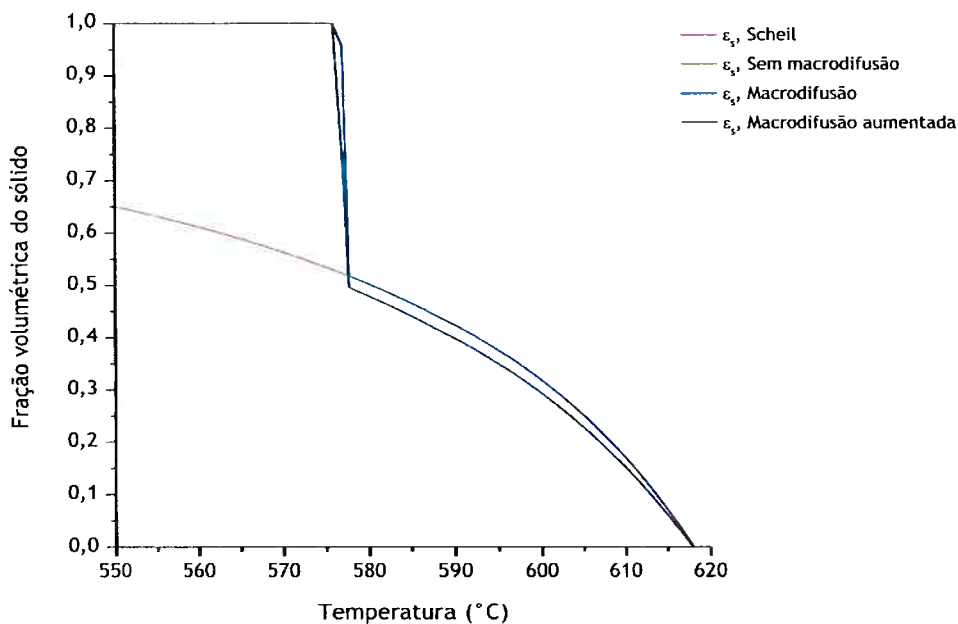


Figura 5.8: Comparação dos resultados obtidos com o modelo de Scheil

Como visto, na situação sem macrodifusão, houve coincidência completa das linhas até a temperatura do patamar eutético. Nota-se também que, nos casos com macrodifusão, a fração volumétrica da fase sólida apresentou um valor menor para a mesma temperatura para maiores difusividades de soluto, pois, enquanto no modelo de Scheil a região enriquecida é restrita à zona pastosa, na situação macrodifusiva há um fluxo de soluto na direção do líquido, causando um superresfriamento constitucional na ponta da zona pastosa. Assim, como previsto pela regra das alavancas para a solidificação em equilíbrio, haverá uma maior fração volumétrica de líquido no sistema, causando a redução observada. Uma maior difusividade tende a acentuar a elevação da concentração na interface, acentuando o efeito.

5.2 Estudo paramétrico

Neste item, o modelo matemático no seu formato adimensional foi utilizado para uma análise paramétrica com o objetivo de analisar o efeito de diversas variáveis na macrosegregação de soluto. Conforme identificado pelas equações adimensionalizadas apresentadas no item 4.5, o estudo será feito analisando-se a variação dos parâmetros adimensionais G^* , V^* , C_e^* e k_p , que representam o gradiente, a velocidade das isothermas, a concentração de soluto no ponto eutético e o coeficiente de partição de soluto, respectivamente.

Para a realização do estudo dos efeitos da difusão, considerou-se como referência os parâmetros da liga Al-7% Si utilizada anteriormente, vistos na tabela 5.5 no formato adimensional. Para análise do efeito de cada um destes parâmetros, eles serão alterados em aproximadamente uma ordem de grandeza em ambos os sentidos.

Tabela 5.5: Parâmetros adimensionais para a liga Al-Si.

Parâmetros
$C_e^* = 2$
$K_p = 0,1$
$G^* = 50$
$V^* = 100$

5.2.1 Efeito da Concentração do ponto eutético (C_e^*)

Os resultados foram obtidos para $C_e^* = 11$ e $C_e^* = 1,1$, além da condição de referência $C_e^* = 2$ (figura 5.9). Notou-se um crescimento da concentração de soluto no início, causado pela baixa concentração de soluto no sólido primário inicialmente formado. Conforme as hipóteses assumidas no modelo, o único transporte de massa presente no sistema é a macrodifusão na fase líquida na direção da extração de calor, causada pela presença de gradientes de composição, visíveis na figura 5.10, sendo esta a causa da macrosegregação detectada na zona inicial do lingote.

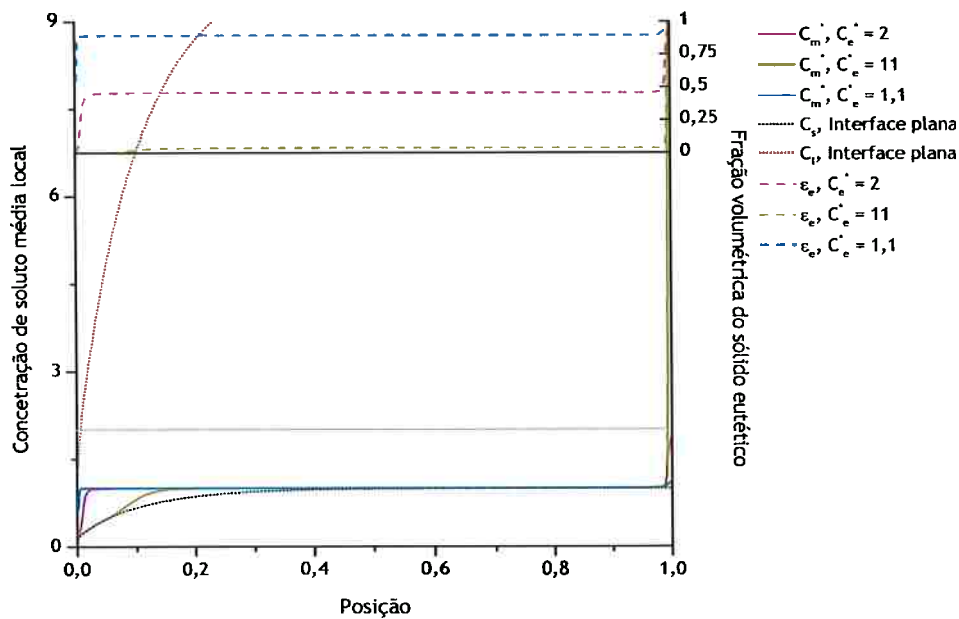


Figura 5.9: Perfil de concentrações médias locais de soluto e frações volumétricas do sólido com morfologia eutética ao final da solidificação para diferentes concentrações adimensionais do ponto eutético.

O perfil de macrosegregação para uma solidificação com uma interface plana também está apresentado e também mostra o crescimento da concentração ao longo do lingote. A concentração média local ao longo do lingote atingiu estado estacionário ($C_m^* = 1$) após certa distância em relação à sua base. A elevação da concentração do ponto eutético (C_e^*) em relação ao caso de referência reduziu a quantidade de sólido eutético precipitado, como observado pela evolução da fração volumétrica do sólido eutético na figura 5.9.

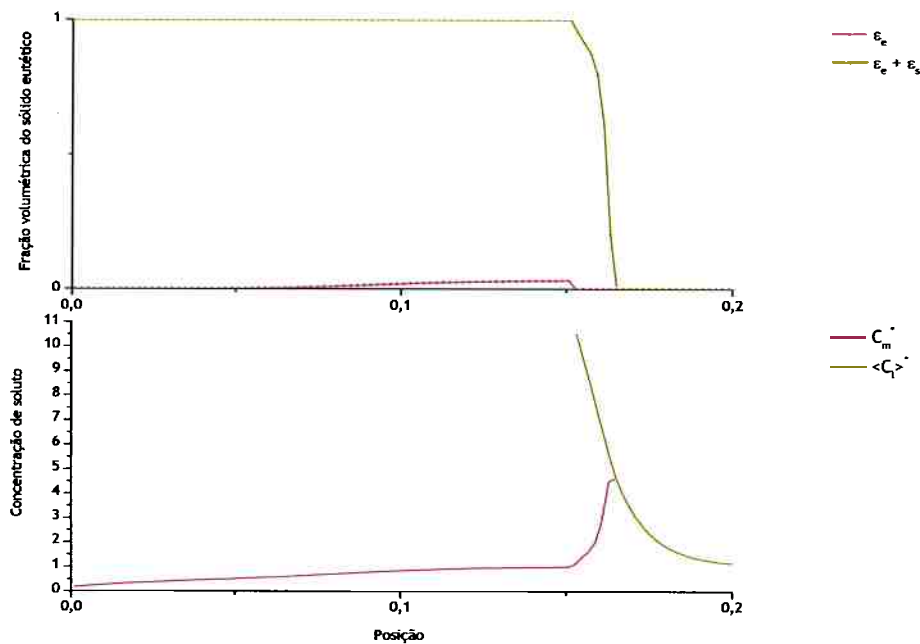


Figura 5.10: Perfil em solidificação parcial para $C_e^* = 11$, em $t^* = 0,001$. Nota-se a presença de um gradiente de composição no líquido, identificado pela linha preta. Entre as linhas verticais, tem-se a extensão da zona pastosa, visivelmente estreita (aproximadamente 1% da extensão do lingote). As linhas cinza verticais delimitam a zona pastosa e a linha cinza horizontal indica a concentração eutética.

5.2.2 Efeito da velocidade das Isotermas (V^*)

Os resultados foram obtidos para $V^* = 10$ e $V^* = 1000$ além do caso de referência, vistos na figura 5.11. Assim como no perfil visto anteriormente, notou-se o surgimento de dois estados transientes ao início e ao final, o que é necessário para haver conservação de massa no sistema, considerado fechado. Nota-se que, para maiores velocidades, o estado estacionário é atingido mais rapidamente, o que é causado pelo maior acúmulo de soluto no líquido à frente da solidificação, atingindo-se a concentração eutética mais rapidamente e avançando-se para o estado estacionário, com maior concentração média em relação ao início.

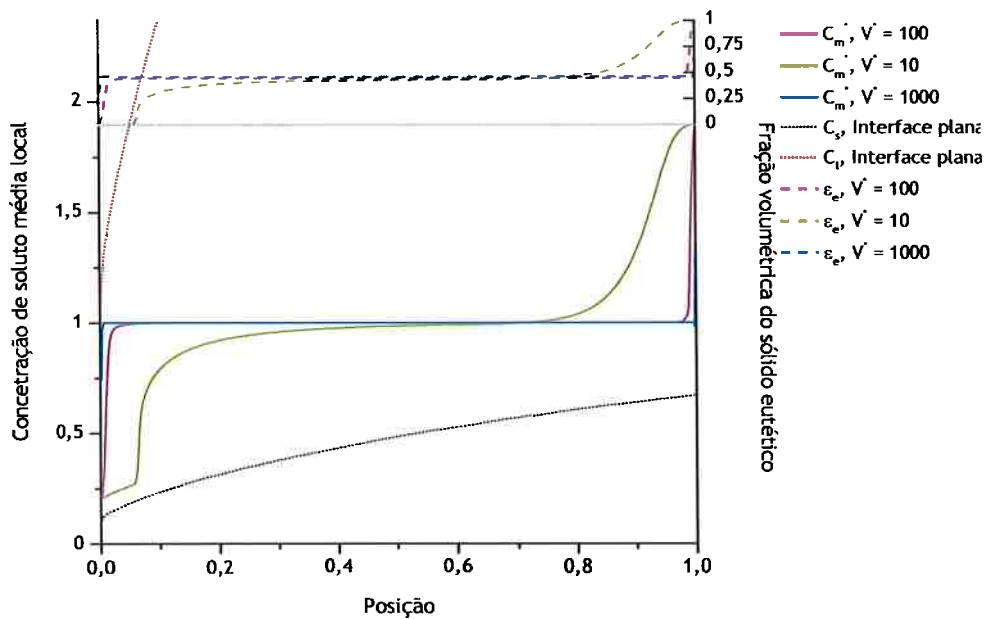


Figura 5.11: Perfil de concentrações ao final da solidificação para diferentes velocidades isotérmicas.

Também foi visível, na curva para menor velocidade, a ocorrência de uma região concordante com o modelo para interface plana, com uma ligeira divergência no valor, possivelmente explicada pela ocorrência de microsegregação no sólido, sendo a concentração observada uma média em um volume representativo, enquanto a do modelo é a concentração do sólido vista na interface.

Como observado na figura 5.12, apesar da extensão da zona pastosa ter sido próxima à do caso visto na figura 5.10, o gradiente de concentração foi menor, sendo esse efeito causado pelo maior tempo disponível para o transporte difusivo de soluto. Devido a esse menor gradiente, a zona inicial não chegou a atingir a concentração eutética antes de a solidificação primária predominar, resultando em uma zona de baixa concentração e quase equivalência com o modelo para interface plana observada.

Também foi visível a separação com o modelo em interface plana, que ocorre imediatamente após a precipitação eutética iniciar, resultando num aumento da concentração média local.

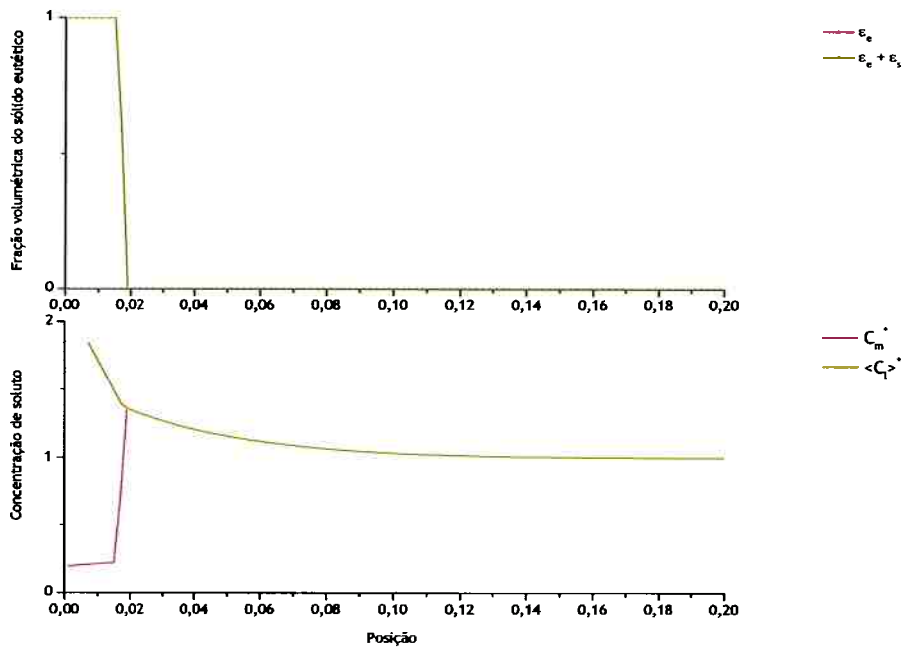


Figura 5.12: Perfil em solidificação parcial para $V^* = 10$, em $t^* = 0,0026$. Nota-se a presença de um gradiente de composição no líquido, identificado pela linha preta. Entre as linhas verticais, tem-se a extensão da zona pastosa, visivelmente estreita (aproximadamente 1% da extensão do lingote). A zona com concentração no líquido além da zona pastosa apresenta fração de fase líquida considerada desprezível, não sendo, por isso, considerada.

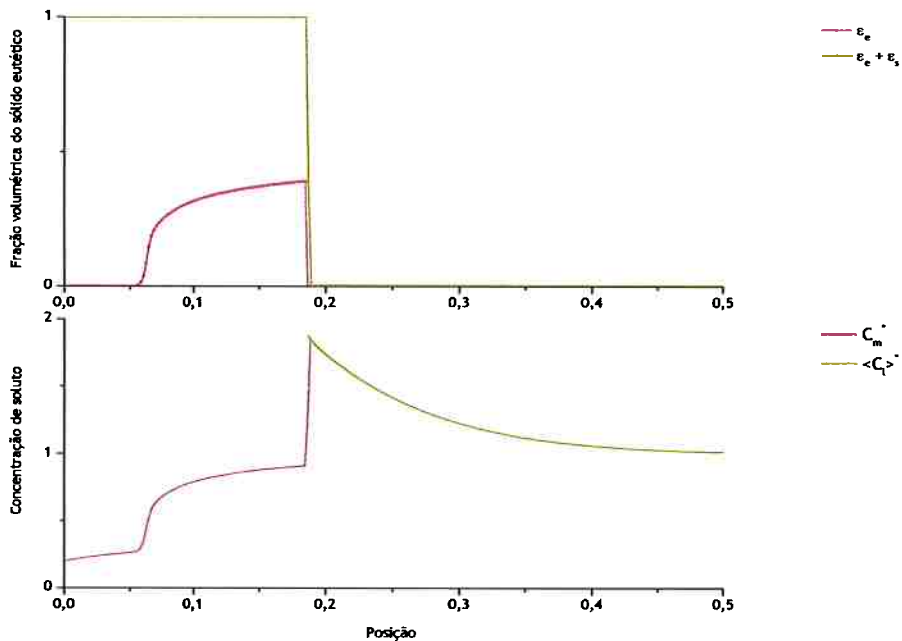


Figura 5.13: Perfil em solidificação parcial para $V^* = 10$, em $t^* = 0,02064$. Nota-se que a zona pastosa, neste instante, já apresenta uma concentração próxima à do ponto eutético em toda a sua extensão, causando o predomínio da fase eutética observado.

5.2.3 Efeito do Gradiente Térmico (G^*)

Os resultados foram obtidos para $G^* = 9$ e $G^* = 90$, vistos na Figura 5.14. Como nos demais casos, notou-se a existência de dois transientes no início e no final, sendo o primeiro com concentrações médias locais abaixo da média total. A influência na macrossegregação foi visivelmente reduzida devido ao rápido acúmulo de soluto nas interfaces, visto na figura 5.15, figura 5.16 e figura 5.17, o que deflagra a precipitação eutética, identificada pelo rápido aumento da fração volumétrica do sólido eutético observado na figura 5.14, formando um sólido com concentração média C_e^* , ao invés de um sólido primário de baixa concentração.

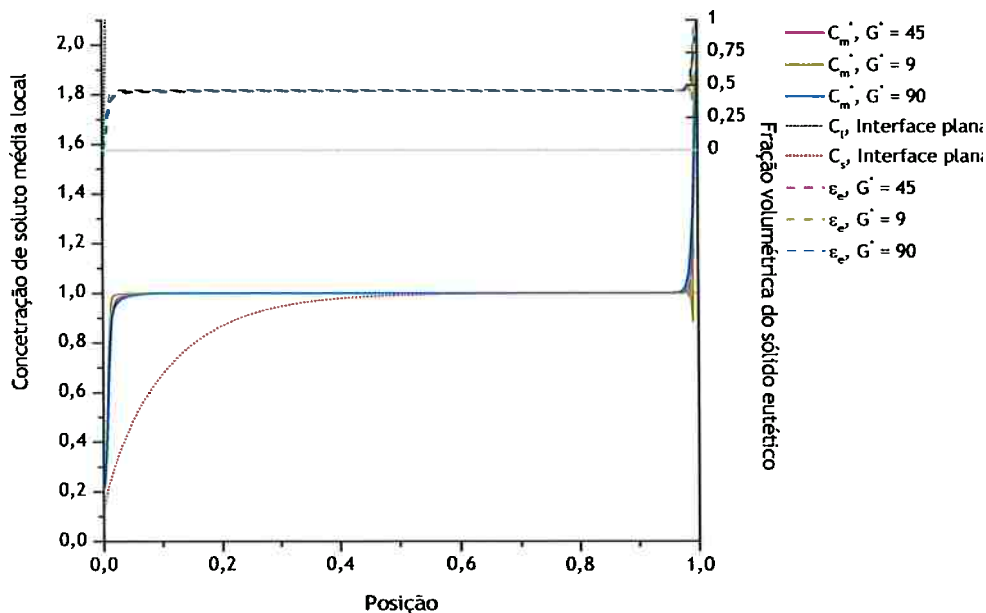


Figura 5.14: Perfil de concentrações ao final da solidificação para diferentes gradientes térmicos adimensionais.

Como esperado, também foi visível a redução da extensão da zona pastosa com maiores gradientes, mas não se viu uma tendência clara do perfil de concentração média local se aproximar daquele calculado para a interface plana. Um dos motivos é a precipitação eutética, que não está prevista no modelo para a interface plana. Como visto anteriormente, a precipitação não ocorreu nos volumes iniciais ($\epsilon_e \approx 0$), mas a concentração média ainda se apresentou desviada em relação ao perfil para a interface plana, provavelmente devido à presença da microsegregação.

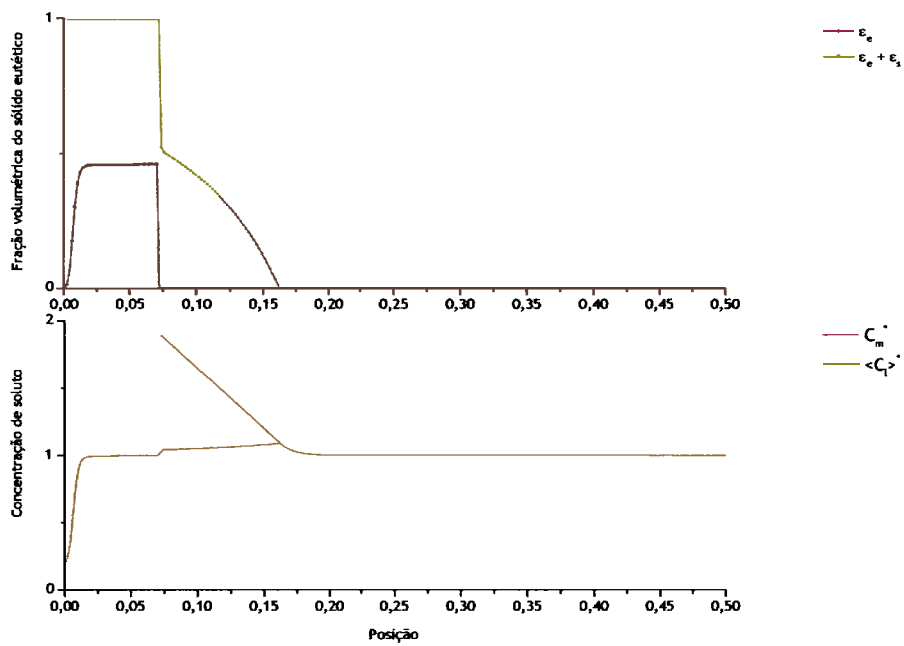


Figura 5.15: Perfil em solidificação parcial para $G^* = 9$, em $t^* = 0,00172$. Para este gradiente, nota-se uma zona pastosa bem alongada.

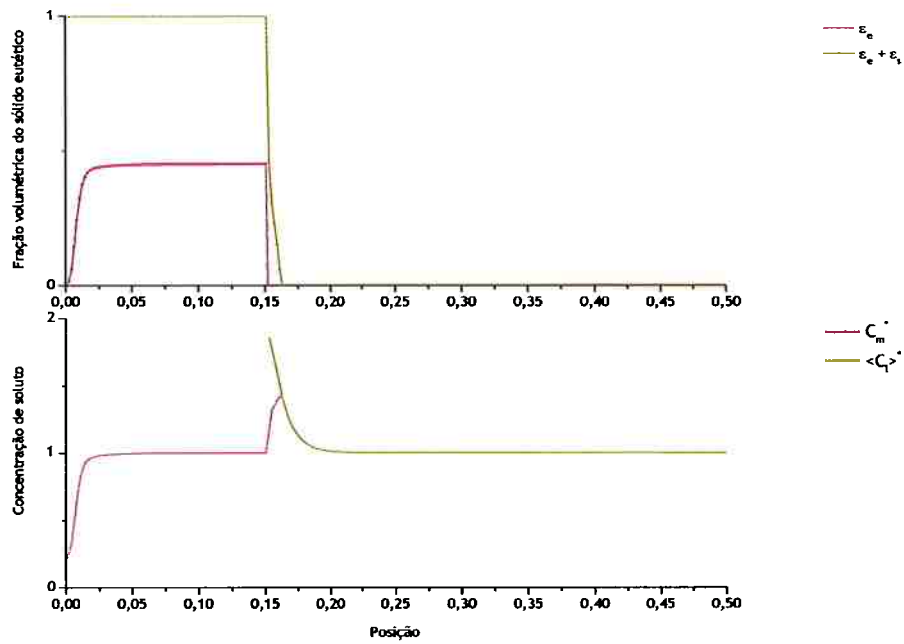


Figura 5.16: Perfil em solidificação parcial para $G^* = 45$, em $t^* = 0,00172$.

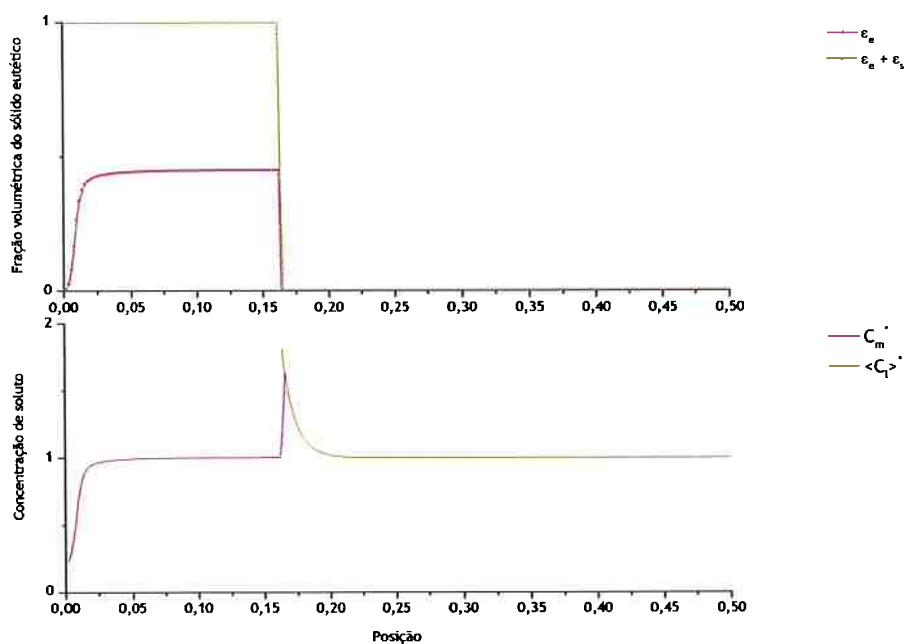


Figura 5.17: Perfil em solidificação parcial para $G^* = 90$, em $t^* = 0,00172$.

5.2.4 Efeito do Coeficiente de Partição de Solute (k_p)

Os resultados obtidos para $k_p = 10^{-3}$ e $k_p = 10^{-6}$, em conjunto com o caso de referência são vistos na figura 5.18. Como ficou claro, o efeito do coeficiente de partição de soluto foi reduzido graças à rápida precipitação eutética. Isso ocorreu, principalmente, devido à baixa concentração do ponto eutético na forma adimensional. Houve uma antecipação da precipitação eutética, acentuada pelo baixo coeficiente de partição de soluto, que resulta em maior quantidade de soluto segregada na zona pastosa.

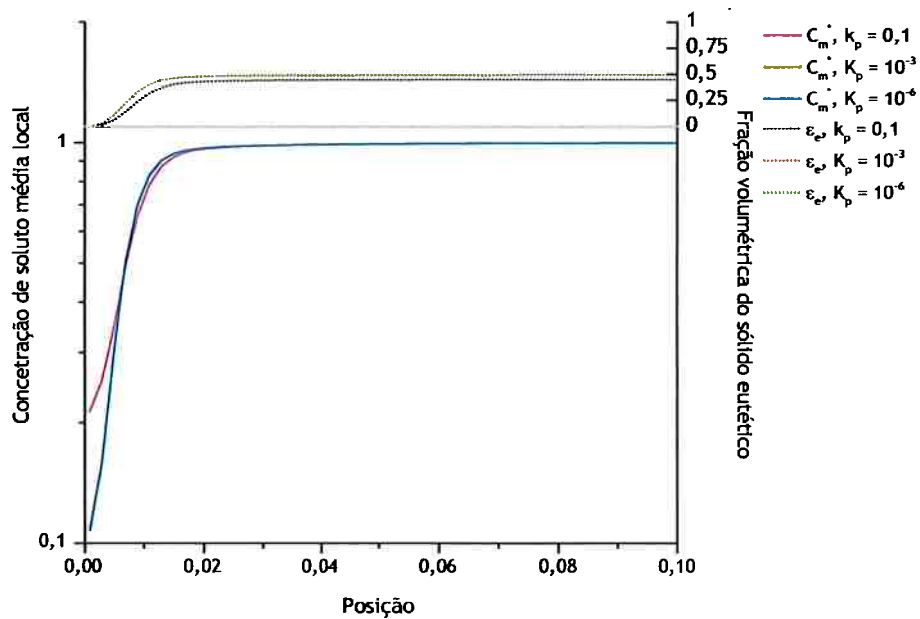


Figura 5.18: Perfil de concentrações ao final da solidificação para diferentes coeficientes de partição de soluto na interface sólido-líquido.

Para uma verificação mais clara da concentração sólida no sistema, fez-se um gráfico para se observar a microsegregação no volume inicial, correspondente a 0,2% do lingote. Estes perfis de concentração ao longo da fase primária em uma direção paralela à interface sólido-líquido podem ser vistos na figura 5.19 para cada coeficiente de partição examinado.

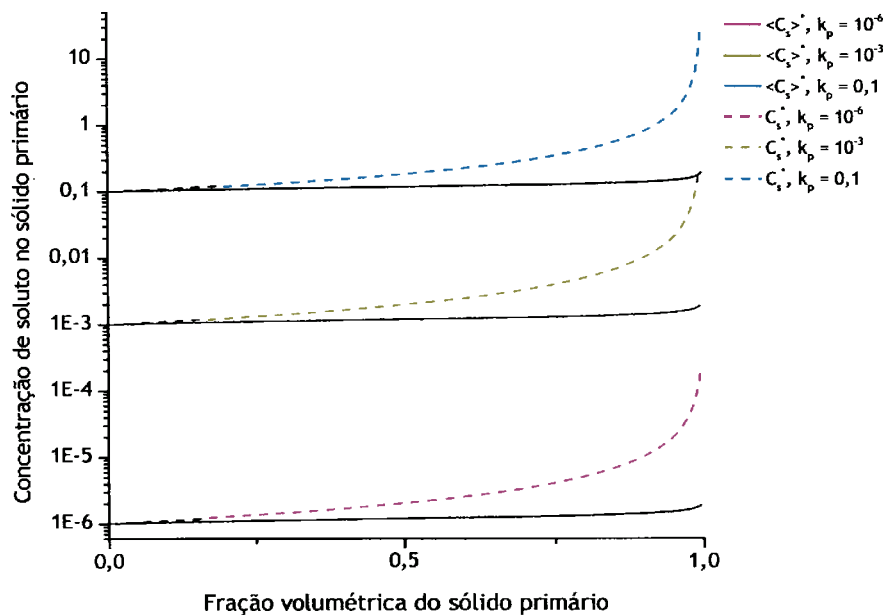


Figura 5.19: Perfil de microsegregação para diferentes valores de k_p nos primeiros 0,2% do lingote em comparação com as curvas previstas no modelo de Scheil (linhas tracejadas). Nota-se que os sólidos iniciais se formam com baixas concentrações, mas a macrodifusão, inexistente no caso de Scheil, retira soluto do volume, causando um desvio no sentido de reduzir a concentração.

Como visto na figura 5.19, os sólidos iniciam sua formação com concentração reduzida ($\bar{C}_s = k_p C_0$), mas rapidamente atingem uma concentração na qual pode ocorrer solidificação eutética no líquido imediatamente após a interface, que terá uma concentração $C_l = \frac{\bar{C}_s}{k_p}$.

6 Conclusões

As seguintes conclusões principais foram obtidas a partir dos resultados apresentados:

- As condições de solidificação na presença de uma zona pastosa (solidificação celular ou dendrítica) apresentam uma menor macrossegregação de soluto induzida por difusão de soluto macroscópica devido ao acúmulo de soluto no interior da zona pastosa e menor rejeição para o líquido à frente desta região.
- Menores velocidades de solidificação, associadas às menores velocidades das isoterma, causaram um forte aumento da macrossegregação devido ao maior tempo disponível para o transporte de soluto por difusão macroscópica.
- Nas condições de solidificação próximas às da interface sólido-líquido plana, os perfis de macrossegregação obtidos com o presente modelo na existência da zona pastosa apresentariam divergência em relação ao perfil da interface plana, provavelmente causada pela precipitação do sólido eutético.
- Um aumento da concentração de soluto do ponto eutético resultou num perfil de macrossegregação mais próximo do perfil observado para a solidificação em frente plana.

7 Bibliografia

BECKERMANN, C. Macrosegregation. In: BUSCHOW, K. H. J.; CAHN, R. W.; FLEMINGS, M. C. *et al.* (Eds.). **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Oxford: Elsevier, 2001. p. 4733-4738.

FLEMINGS, M. C. **Solidification Processing**. [S.l.]: McGraw-Hill College, 1974.

GARCIA, A. **Solidificação**. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2001.

GUO, J. **Three-dimensional finite element simulation of transport phenomena in alloy solidification**. [S.l.]: University of Iowa, 2000.

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification**. [S.l.]: Trans Tech Publications, 1990.

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.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. [S.l.]: Taylor & Francis, 1980. p. 214

SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Sixth Edition**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1999.

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.

STEFANESCU, D. M. **Science and Engineering of Casting Solidification**. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2008.