

FRANCO ALVES LAVACCHINI RAMUNNO

MODELAGEM MATEMÁTICA DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS  
ALUMÍNIO-SILÍCIO COM ADIÇÃO DE INOCULANTE

São Paulo  
2011

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

FRANCO ALVES LAVACCHINI RAMUNNO

MODELAGEM MATEMÁTICA DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS  
ALUMÍNIO-SILÍCIO COM ADIÇÃO DE INOCULANTE

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do Título de  
Engenheiro Metalúrgico.

São Paulo  
2011

FRANCO ALVES LAVACCHINI RAMUNNO

MODELAGEM MATEMÁTICA DA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS  
ALUMÍNIO-SILÍCIO COM ADIÇÃO DE INOCULANTE

Trabalho de Formatura apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do Título de  
Engenheiro Metalúrgico.

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:  
Prof. Livre-Docente Marcelo de  
Aquino Martorano

São Paulo  
2011

*Para meus pais,  
Fernando e Lúcia.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Marcelo de Aquino Martorano, pelas incontáveis conversas e sugestões.

Aos colegas de profissão, Davi Teves de Aguiar e Juan Marcelo Rojas Arango, por disponibilizarem seus resultados, permitindo o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

As propriedades mecânicas das peças fundidas a partir de ligas alumínio-silício dependem das variáveis do processo de fundição, tais como o superaquecimento do metal, composição da liga, taxa de resfriamento e adição de inoculantes. A modelagem matemática de como essas variáveis influenciam a macroestrutura de grãos é um procedimento complexo, uma vez que os efeitos são interdependentes. Apesar desta dificuldade, um dos modelos determinísticos mais completos disponíveis na literatura é capaz de modelar o crescimento individual dos grãos durante todos os estágios da solidificação. Este modelo baseia-se na técnica da média volumétrica aplicada às equações macroscópicas de conversação de massa, de energia e de espécies químicas e considera o crescimento individual de grãos de diferentes tamanhos. O objetivo do presente trabalho é analisar criticamente esse modelo através de uma análise paramétrica e de comparações com resultados experimentais. A análise paramétrica permitiu determinar que, dentre as variáveis de processo, a taxa de resfriamento é a que mais influencia o formato da curva de resfriamento e o tamanho de grão final. Por outro lado, o tipo de inoculante (superresfriamento médio e fator de forma da distribuição) utilizado tem um efeito menos pronunciado sobre esses resultados. Os resultados do modelo determinístico utilizado foram comparados com dados da literatura para a solidificação de ligas binárias de Al-Si, com e sem adição de inoculantes. Foram utilizadas quatro abordagens diferentes para o cálculo do gradiente de temperatura, sendo que a que produziu resultados com melhor aderência aos dados experimentais foi aquela em que foi considerado o fluxo de extração de calor constante. Para estes modelos, foram calculadas a fração de eutético e o tamanho de grão final, cujos valores apresentaram-se próximos aos resultados experimentais.

Palavras-chave: solidificação; modelagem matemática; ligas alumínio-silício; inoculantes.

## ABSTRACT

The mechanical properties of castings made from aluminum-silicon alloys depend strongly on the casting process variables, such as the superheat of the melt, the composition of the alloy, the cooling rate and the addition of inoculants. The mathematical modeling of how these variables affect the grain macrostructure is complex, since the effects are interdependent. Despite this difficulty, one of the most complete deterministic models available in the literature is capable of modeling the individual growth of grains throughout the solidification time. This model is based on the volume averaging method applied to the macroscopic conservation equations of mass, energy, and chemical species and considers growth of individual grains of different sizes. The objective of the present work is to critically analyze this model through a parametric analysis and comparisons with experimental results. The parametric analysis has shown that among the process variables, the cooling rate is the one that most influences the shape of the cooling curve and the final grain size. On the other hand, the type of inoculant used (average nucleation undercooling and shape parameter of the distribution) has a less pronounced effect on these results. The results of the deterministic model were compared to literature data for the solidification of binary Al-Si alloys, with and without addition of inoculants. Four different approaches were used to calculate the temperature gradient. The one with the assumption of constant heat flux gave the best agreement with the experimental curves. For these models, the eutectic volumetric fraction and the final grain size were calculated and the results were in close agreement with experimental measurements.

**Key Words:** solidification; mathematical modeling; aluminum-silicon alloys; inoculants.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Desenho esquemático do elemento de volume representativo ( <i>REV</i> ) contendo alguns envelopes dendríticos envolvendo dendritas equiaxiais em crescimento [3].....	28
Figura 3.2 - Região do diagrama de fases Al-Si [18].....	30
Figura 3.3 - Relação entre a evolução da temperatura (T) e a fração de sólido ( $f_s$ ) com o diagrama de fases [15] .....	33
Figura 3.4 - Relação entre a fração de sólido e o raio médio para o modelo com e sem a correção de Avrami [17].....	35
Figura 3.5 - Representação esquemática da solidificação equiaxial dendrítica. (a) Crescimento de um grão equiaxial de raio $R_g$ dentro de um volume total $R_{tot}$ . Região 1: dendrita sólida; Região 2: líquido interdendrítico; Região 3: líquido externo ao envelope de grão; (b) perfil de concentração baseado no cálculo numérico da difusão de soluto na região 3; (c) substituição da difusão de soluto por uma camada efetiva de difusão de espessura $\delta$ [10].....	36
Figura 3.6 - Desenho esquemático do modelo físico implementado por Wang e Beckermann: (a) crescimento colunar dendrítico; (b) crescimento equiaxial dendrítico [3].....	38
Figura 3.7 - Perfil de concentração de soluto e distâncias de difusão em várias fases para o modelo de Wang e Beckermann. $\langle C_s \rangle^s$ é a concentração média de soluto na fase sólida, $C_d$ é a concentração média de soluto na fase líquido interdendrítico, $\langle C_l \rangle^l$ é a concentração média de soluto na fase líquido extradendrítico, $l_{sd}$ é a espessura de difusão no sólido adjacente à interface sólido-líquido interdendrítico e $l_{dl}$ é a espessura de difusão no líquido adjacente à interface líquido interdendrítico-líquido extradendrítico [3].....	38
Figura 3.8 - Em temperaturas maiores que a temperatura <i>liquidus</i> (a), tanto a variação de energia volumétrica ( $\Delta G_v$ ) quanto a variação de energia interfacial crescem com o raio, portanto, a sua soma ( $\Delta G$ ) também é monotônica crescente. Já para temperatura <i>liquidus</i> (b), o valor de $\Delta G_v$ é zero, já que $GS = GL$ ; assim, $\Delta G$ também cresce monotonicamente devido à parcela interfacial. Por fim, em temperaturas menores que a <i>liquidus</i> (c), a parcela volumétrica é negativa e aumenta, em módulo, mais rapidamente que a parcela interfacial a partir de	

determinado valor de R, denominado raio crítico, $R^*$ ; dessa forma, a partir de $R^*$ , $\Delta G$ passa a decrescer com o aumento do raio [15].....	41
Figura 3.9 - Nucleação heterogênea de uma calota esférica sobre um substrato [24].	42
.....	
Figura 3.10 - Valores do fator de forma em função do ângulo de contato na nucleação heterogênea [24].....	43
Figura 3.11 - Modelo de nucleação gaussiana. Em um determinado superresfriamento (a), $\Delta T_1$ , a densidade de núcleos, $n_1$ , ativados no líquido é dado pela integral (c) da distribuição (b) [25]. .....	45
Figura 3.12 - As barras verticais indicam a distribuição de tamanho medida para inoculantes $TiB_2$ em uma liga comercial Al-5Ti-1B e a linha cheia corresponde à aproximação log-normal [5].....	47
Figura 3.13 - Distribuição de tamanho das partículas de $TiB_2$ com as partículas efetivamente ativas indicadas em preto [24]. .....	48
Figura 3.14 - Distribuição Gaussiana (linha cheia) e log-normal (linha tracejada) para a nucleação heterogênea. $\Delta T\sigma = \sigma\phi = 0,5$ [24].....	49
Figura 3.15 - Diversas variações de temperatura simplificadas: (a) variação linear, (b) variação brusca, (b) variação periódica [27].....	50
Figura 4.1 - Desenho esquemático do elemento de volume representativo (domínio - $V_0$ ) indicando as classes de envelopes de grão e as pseudofases presentes: sólido, eutético, líquido interdendrítico imersas no líquido extradendrítico.....	55
Figura 4.2 - Molde com o sistema de termopares utilizado nos ensaios: (a) Representação gráfica da cavidade cilíndrica e base do molde, (b) Posição dos termopares na base do molde e (c) Cavidade cilíndrica e base contendo os termopares [30]. .....	67
Figura 4.3 - Desenho esquemático do sistema de solidificação completo [30]. .....	68
Figura 5.1 - Curva de resfriamento para as condições apresentadas na tabela 5.1. 71	71
Figura 5.2 - Evolução das frações de grãos, sólido total, sólido primário e eutético. As linhas tracejadas verticais marcam o início (a) e término (b) da solidificação do eutético.....	72
Figura 5.3 - Evolução das concentrações de silício no líquido extradendrítico e interdendrítico.....	73
Figura 5.4 - Evolução da densidade de núcleos e tamanho médio de grão final. A linha tracejada marca a temperatura mínima da recalescência. .....	74

Figura 5.5 - (a) Distribuição log-normal de super-resfriamento para ativação dos substratos. (b) Evolução da distribuição de diâmetros de grão com o tempo para instantes iniciais da solidificação.....	76
Figura 5.6 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes valores de taxa de resfriamento ( $R_{liq}$ ).....	78
Figura 5.7 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes valores de taxa de resfriamento. Em linhas tracejadas, detalhe das curvas de resfriamento na região da recalescência. Os tamanhos médios de grão finais (após a solidificação completa) também estão indicados.....	79
Figura 5.8 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes valores da temperatura <i>liquidus</i> ( $T_{liq}$ ).....	80
Figura 5.9 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes valores de taxa de resfriamento. Em linhas tracejadas, detalhe das curvas de resfriamento na região da recalescência. Os tamanhos médios de grão (após o final da solidificação) também estão indicados.....	81
Figura 5.10 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes densidades máximas de núcleos.....	82
Figura 5.11 - Detalhe da região da recalescência para diferentes densidades máximas de núcleos.....	83
Figura 5.12 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes densidade máximas. O tamanho de grão final também está indicado. ....	84
Figura 5.13 - Distribuição log-normal de super-resfriamentos para ativação dos substratos. Nas três distribuições, o fator de forma, $\sigma\phi$ , utilizado foi igual a 1. ....	85
Figura 5.14 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes super-resfriamentos médios.....	85
Figura 5.15 - Detalhe da região da recalescência para diferentes super-resfriamentos médios.....	86
Figura 5.16 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes super-resfriamentos médios. O tamanho de grão final também está indicado. ....	87
Figura 5.17 - Distribuição log-normal de super-resfriamentos para ativação dos substratos. Nas três distribuições, o super-resfriamento médio, $\Delta T_n$ , utilizado foi igual a 8 K.....	88
Figura 5.18 - Curvas de resfriamentos calculada para diferentes fatores de forma. .	89
Figura 5.19 - Detalhe da região da recalescência para diferentes fatores de forma.	90

Figura 5.20 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes fatores de forma. O tamanho de grão final também está indicado.....	90
Figura 5.21 - Efeito do fator de forma, entre 0,01 e 1, sobre o tamanho de grão final. ....	91
Figura 5.22 - Efeito do fator de forma, entre 1 e 30, sobre o tamanho de grão final. ....	92
Figura 5.23 - Distribuição log-normal para diferentes fatores de forma.....	92
Figura 5.24 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,6K/s. ....	95
Figura 5.25 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-3%Si sem adição de inoculante.....	95
Figura 5.26 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-3%Si com adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,2K/s. ....	96
Figura 5.27 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-3%Si com adição de inoculante.....	96
Figura 5.28 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-7%Si sem adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,0K/s. ....	98
Figura 5.29 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-7%Si sem adição de inoculante.....	98
Figura 5.30 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-7%Si com adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -0,9K/s. ....	99
Figura 5.31 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-7%Si com adição de inoculante.....	99
Figura 5.32 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-11%Si sem adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,17K/s. ....	101
Figura 5.33 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-11%Si sem adição de inoculante. ....	101
Figura 5.34 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-11%Si com adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,29K/s. ....	102

Figura 5.35 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-11%Si com adição de inoculante.....	102
Figura 5.36 - Perfil de temperatura em função do raio para o instante $t = 0,1$ s da solidificação da liga Al-11%Si com adição de inoculante.....	104
Figura 5.37 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-3%Si com e sem adição de inoculante.....	106
Figura 5.38 - Fração de sólido obtida pelo presente modelo, pela regra das alavancas e pelo modelo de Scheil para a liga Al-3%Si com adição de inoculante.	
.....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Resumo das equações principais do modelo matemático. ....	61
Tabela 4.2 - Constante A para o cálculo do coalescimento de braços secundários Al-Si [31]. ....	64
Tabela 5.1 - Dados utilizados na análise qualitativa do modelo determinístico.....	70
Tabela 5.2 - Dados de referência para a análise paramétrica. As linhas destacadas em negrito correspondem às variáveis estudadas na análise paramétrica. ....	77
Tabela 5.3 - Dados utilizados para simulação da solidificação das ligas Al-3%Si....	94
Tabela 5.4 - - Dados utilizados para simulação da solidificação das ligas Al-7%Si. .	97
Tabela 5.5 - Dados utilizados para simulação da solidificação das ligas Al-11%Si.	100
Tabela 5.6 - Comparação entre as taxas de resfriamento utilizadas nas simulações de fluxo constante e as experimentais antes do início da solidificação. O asterisco (*) denota a adição de inoculante.....	103
Tabela 5.7 - Fração volumétrica de eutético (Vv), comparada com as frações calculadas pela análise térmica (Vv Fourier), pelo modelo de Scheil (Vv Scheil), pela regra das alavancas (Vv RA) e pelo modelo determinístico utilizado (Vv modelo). O asterisco (*) denota a adição de inoculante.....	105
Tabela 5.8 - Tamanho de grão calculado a partir do modelo, comparado com o medido através do método do intercepto circular. O teor de titânio absorvido pela liga ao final da solidificação também é apresentado. O asterisco (*) denota a adição de inoculante.....	108

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Constante empírica dependente do material
$A_2$	Parâmetro experimental
$A_{kj}$	Área total da interface $kj$ no interior do elemento de volume representativo
$A_b$	Área formada pela porção do contorno do volume elementar representativo que corta a fase $k$
$A_{sl_i}$	Área da interface sólido-líquido extradendrítico da classe de grãos $i$
$A_{dl_i}$	Área da interface sólido-líquido interdendrítico da classe de grãos $i$
$c_p$	Calor específico por unidade de massa
$c_{P_k}$	Calor específico da fase $k$
$C_l$	Concentração do líquido fora da camada limite
$C_d$	Concentração do líquido junto à interface do envelope
$C_k$	Fração em massa de soluto na fase $k$
$C_0$	Concentração média inicial de soluto
$\langle C_{ei} \rangle^e$	Concentração média de soluto da pseudo fase eutético da classe $i$
$\langle C_{si} \rangle^s$	Concentração média de soluto da pseudo fase sólido primário da classe $i$
$\langle C_{di} \rangle^d$	Concentração média de soluto da pseudo fase líquido interdendrítico da classe $i$
$\langle C_i \rangle^l$	Concentração média de soluto da pseudo fase líquido extradendrítico

$\bar{C}_{dl_i}$	Concentração de soluto na interface entre os líquidos inter e extradendrítico de cada classe
$\bar{C}_{ed_i}$	Concentração de soluto na interface eutético-líquido interdendrítico de cada classe
$\bar{C}_{sd_i}$	Concentração média do lado do sólido ao longo da interface sólido-líquido interdendrítico de cada classe
$D_l$	Coeficiente de difusão do soluto no líquido
$D_s$	Coeficiente de difusão do soluto no sólido
$d_p$	Diâmetro da partícula de inoculante
$d_0$	Média geométrica dos diâmetros de partículas
$\bar{D}$	Diâmetro de grão médio
$f(\theta)$	Fator de forma previsto pela teoria clássica da nucleação
$H$	Entalpia local por unidade de volume
$h_k$	Entalpia da fase k por unidade de massa
$\langle h_{k_i} \rangle^k$	Entalpia média por unidade de massa da fase k
$IV^{-1}$	Inverso da função de Ivantsov
$\vec{j}_k$	Fluxo difusivo de soluto na fase k
$k_o$	Coeficiente de partição do soluto
$K$	Condutividade térmica
$L_f$	Calor latente de solidificação por unidade de volume
$m_l$	Inclinação da linha <i>liquidus</i> do diagrama de fases
$N$	Número total de classes de grãos

$n$	Densidade de núcleos instantânea
$n_i$	Densidade de números de grãos nucleados
$n_s$	Densidade de número de substratos para nucleação heterogênea
$n_0$	Densidade máxima de núcleos
$\vec{n}_k$	Versor normal à interface $k$
$Pe$	Número de Péclét
$Pe_i$	Número de Péclét para a classe de grãos $i$
$\vec{q}_k$	Fluxo difusivo de calor na fase $k$
$\vec{q}_b$	Fluxo de calor no contorno do elemento de volume representativo
$\dot{Q}$	Fluxo de calor por unidade de volume para o interior do elemento de volume representativo a partir do meio externo
$R^*$	Raio crítico de um núcleo sólido
$R$	Raio de envelopes de grão
$R_i$	Raio dos envelopes dos grãos de classe $i$
$\bar{R}$	Raio de grão médio
$R_f$	Meia distância de separação média entre os envelopes equiaxiais
$\dot{R}_k$	taxa de geração (ou consumo) de soluto com o tempo por unidade de volume
$R_{liq}$	Taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação
$S_{dl_i}$	Concentração de área de interface entre os envelopes de grão da classe $i$ e o líquido extradendrítico
$S_{ed_i}$	Concentração de área de interface entre o eutético e o líquido interdendrítico no interior dos grãos de classe $i$

$S_{sd_i}$	Concentração de área de interface entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior dos grãos de classe $i$
$S_{el_i}$	Concentração de área de interface entre eutético da classe $i$ e líquido extradendrítico
$S_{EXT\_dl_i}$	Concentração de área estendida dos envelopes da classe $i$
$S_e$	Concentração de área total de envelopes
$S_{H_i}$	Espaçamento entre braços secundários de dendrita para grãos da classe $i$
$S_{H\_inicial}$	Espaçamento inicial entre braços secundários de dendrita
$\dot{S}_k$	taxa de geração de calor com o tempo por unidade de volume
$t$	Tempo
$t_f$	Tempo local de solidificação
$t_{n_i}$	Início da nucleação da classe de grãos $i$
$T$	Temperatura instantânea
$T_f$	Temperatura de fusão do metal puro
$T_{liq}, T_L$	Temperatura <i>liquidus</i> da liga
$T_s$	Temperatura <i>solidus</i> da liga
$T_0$	Temperatura inicial do metal líquido
$T_p$	Temperatura peritética
$T_E$	Temperatura da reação eutética
$T_L(\langle C_i \rangle')$	Temperatura <i>liquidus</i> do líquido extradendrítico
$TG_{médio}$	Tamanho de grão final médio

$V$	Velocidade de crescimento de envelope
$\vec{v}_k$	Vetor velocidade da fase k
$V_0$	Volume do elemento de volume representativo
$V_k$	Volume da fase k no interior do elemento de volume representativo
$\vec{w}_k$	Vetor velocidade da interface entre a fase k e outra fase j de contato
$\overline{w}_{dl_i}$	Velocidade de crescimento de envelope
$\overline{w}_{ed}$	Velocidade de crescimento do eutético
$\alpha$	Difusividade térmica
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thomson
$\gamma_{SL}$	Energia da interface sólido-líquido por unidade de área
$\gamma_{FL}$	Energia da interface substrato-líquido por unidade de área
$\gamma_{FS}$	Energia da interface substrato-sólido por unidade de área
$\Delta t$	Intervalo de tempo utilizado nas simulações
$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta G_v$	Variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume
$\Delta G^*$	Variação da energia livre de Gibbs crítica para nucleação homogênea
$\Delta G^*(\theta)$	Variação da energia livre de Gibbs crítica para nucleação heterogênea
$\Delta T_n$	Super-resfriamento médio para nucleação
$\Delta T_\sigma$	Desvio padrão da distribuição de super-resfriamentos
$\Delta T$	Super-resfriamento instantâneo

$\Delta T_c$	Intervalo de super-resfriamento em que cada classe de grãos nucleia
$\Delta T_{\max}$	Super resfriamento máximo alcançado no intervalo de tempo em que ocorre a nucleação
$\Delta T_E$	Super-resfriamento para o crescimento do eutético
$\Delta S_f$	Variação de entropia durante a fusão por unidade de volume
$\Delta H_f$	Calor latente de solidificação
$\delta_{sd_i}$	Espessura de difusão efetiva no sólido adjacente à interface entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior dos grãos de classe <i>i</i>
$\delta_{dl_i}$	Espessura de difusão efetiva no líquido extradendrítico adjacente à interface entre o envelope e o líquido extradendrítico
$\varepsilon_k$	Fração volumétrica da fase <i>k</i>
$\varepsilon_{si}$	Fração de sólido referente da classe <i>i</i>
$\varepsilon_{di}$	Fração de líquido interdendrítico da classe <i>i</i>
$\varepsilon_{ei}$	Fração de eutético da classe <i>i</i>
$\varepsilon_{gi}$	Fração de envelopes da classe <i>i</i>
$\varepsilon_l$	Fração volumétrica da fase líquido extradendrítico
$\varepsilon_e$	Fração volumétrica total de eutético
$\varepsilon_s$	Fração volumétrica total da fase sólido primário
$\varepsilon_g$	Fração volumétrica total de envelopes
$\theta$	Ângulo de contato formado entre a partícula gerada e o substrato
$\rho_k$	Densidade da fase <i>k</i>
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico médio por unidade de volume

$\sigma$	Fator de forma padrão da distribuição de tamanhos de partículas
$\sigma_\phi$	Fator de forma padrão da distribuição de super-resfriamentos
$\sigma^*$	Constante de estabilidade
$\varphi$	Fator indicativo do tipo de solidificação da classe $i$
$\langle \Psi_k \rangle$	Média volumétrica simples
$\langle \Psi_k \rangle^k$	Média volumétrica intrínseca
$\Omega$	Supersaturação adimensional de soluto
$\Omega_i$	Supersaturação adimensional para a classe de grãos $i$
$k$	Índice referente a uma fase genérica
$s$	Índice referente à pseudo fase sólido primário
$e$	Índice referente à pseudo fase sólido eutético
$d$	Índice referente à pseudo fase líquido interdendrítico
$l$	Índice referente à pseudo fase líquido extradendrítico
$i$	Índice referente a uma classe de tamanho de grão genérica

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	23
2	OBJETIVOS .....	25
3	REVISÃO DA LITERATURA .....	26
3.1	Introdução .....	26
3.2	Modelagem Matemática da Solidificação .....	27
3.2.1	Modelos Macroscópicos .....	28
3.2.2	Modelos para Previsão da Fração de Sólido .....	30
3.2.3	Modelos Microscópicos .....	33
3.3	Efeitos de Instalação em Termopares [27,28] .....	49
4	METODOLOGIA .....	52
4.1	Descrição do Modelo Multifásico e Multigrãos .....	52
4.1.1	Hipóteses Simplificadoras do Modelo .....	52
4.1.2	Equações Principais do Modelo .....	55
4.2	Coleta das Curvas de Resfriamento .....	67
4.3	Simulações Realizadas .....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
5.1	Análise Qualitativa .....	70
5.2	Análise Paramétrica .....	76
5.2.1	Análise do Efeito da Taxa de Resfriamento .....	77
5.2.2	Análise do Efeito da Temperatura Liquidus .....	79
5.2.3	Análise do Efeito da Quantidade de Inoculante .....	81
5.2.4	Análise do Efeito do Tipo de Inoculante .....	84
5.2.5	Resumo da Análise Paramétrica .....	93
5.3	Comparação com Dados Experimentais .....	93
5.3.1	Curvas de Resfriamento .....	94

5.3.2	Fração de Eutético.....	105
5.3.3	Tamanho de Grão Final.....	107
6	CONCLUSÕES .....	110
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	112

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio da série 4xxx possuem como principal elemento de liga o silício, que pode ser adicionado em quantidades de até 12% para reduzir o ponto de fusão e melhorar a fluidez sem provocar fragilização [1]. Por estes motivos, as ligas de alumínio-silício são utilizadas em diversos setores da engenharia, como o automotivo e o da aviação.

As propriedades mecânicas das peças produzidas nas ligas alumínio-silício dependem das variáveis do processo de fundição, tais como o superaquecimento do metal, tipo e composição da liga, taxa de resfriamento e adição de inoculantes [2]. O entendimento de como esses fatores afetam essa estrutura é de extrema importância, visto que a estrutura bruta de solidificação possui uma forte relação com as propriedades do material.

A influência destes parâmetros pode ser determinada por métodos empíricos ou por modelos matemáticos, sendo que os últimos podem apresentar uma melhor relação custo-benefício. Contudo, estes modelos ainda estão em constante desenvolvimento e apenas alguns casos relativamente simples podem ser simulados. Atualmente, os modelos mais modernos consideram tanto aspectos macroscópicos, como a condução de calor e escoamento do metal líquido, quanto aspectos microscópicos, como a velocidade de crescimento das estruturas dendríticas.

A modelagem das principais variáveis de processo que afetam a macroestrutura bruta de solidificação é um procedimento complexo, uma vez que os efeitos são interdependentes. Por este motivo, a maior parte dos modelos matemáticos determinísticos desenvolvidos atualmente não é capaz de modelar o crescimento individual dos grãos, mas usam valores médios [3]. Em outros modelos [4,5], foi possível acompanhar o crescimento individual de cada grão, mas apenas nos instantes iniciais da solidificação. Contudo, mais recentemente, Aguiar [6] desenvolveu um modelo determinístico capaz de simular todo o intervalo da solidificação e ainda considerar classes de grãos de diferentes tamanhos. No entanto, estes modelos propostos para prever a solidificação e calcular o tamanho

de grão final não foram suficientemente validados através de comparações com dados experimentais para que seja possível identificar as suas virtudes e limitações, possibilitando a sua evolução. Por outro lado, modelos probabilísticos, como os baseados na técnica do autômato celular [7,8], são capazes de simular o crescimento individual de cada grão durante toda a solidificação.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é analisar criticamente um dos modelos determinísticos mais completos disponíveis na literatura atualmente para prever a solidificação e a estrutura final de grãos. Pretende-se examinar este modelo a partir de uma análise paramétrica e de comparações com resultados experimentais disponíveis na literatura para as ligas Al-Si hipoeutéticas obtidas sem e com a adição do inoculante Al-3%Ti-1%B.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Introdução

A revolução tecnológica que foi experimentada a partir da segunda metade do século XX baseou-se no rápido desenvolvimento da computação (tanto *softwares* como *hardwares*). Com o respaldo de maiores capacidades de cálculo, métodos numéricos mais precisos e refinados passaram a ser implementados por engenheiros, cientistas e matemáticos para resolução de sistemas de equações complexas e geralmente não lineares [9].

No ramo da solidificação, inicialmente buscou-se modelar os fenômenos macroscópicos descritos pelas equações gerais de conservação, como o perfil de temperaturas obtido através da extração de calor em um molde de fundição. Posteriormente, procurou-se modelar os fenômenos microestruturais relacionados com a solidificação, como a nucleação e crescimento de grão, partição de soluto, entre outros, que são importantes para as propriedades mecânicas do produto final. Dessa forma, para um modelo representar o fenômeno de solidificação com maior fidelidade, ele deve acoplar os processos que ocorrem nas escalas macro e microscópicas [3,10-13].

A etapa final da implementação de um modelo matemático é a sua validação com dados experimentais. Contudo, pela própria natureza do experimento, as medidas experimentais apresentam imprecisões e erros que, geralmente, não podem ser previstos por estes modelos. Dessa forma, é comum a existência de diferenças entre os valores medidos e calculados. Nos próximos itens serão descritos os modelos matemáticos propostos para prever a solidificação de metais. No item final, serão apresentados ainda alguns efeitos que resultam na presença de erros experimentais durante as medidas de temperatura utilizadas para validação dos modelos matemáticos.

### 3.2 Modelagem Matemática da Solidificação

A modelagem matemática da solidificação de ligas metálicas envolve a solução das equações gerais de conservação de massa, energia e espécies químicas, apresentadas, respectivamente, nas equações abaixo [14].

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_k + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_k) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k h_k) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k h_k \vec{v}_k) = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{q}_k) + \dot{S}_k \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k C_k) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k C_k \vec{v}_k) = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_k) + \dot{R}_k \quad (3)$$

onde  $\rho_k$  é a densidade da fase  $k$ ,  $\vec{v}_k$  é o vetor velocidade da fase  $k$ ,  $h_k$  é entalpia da fase  $k$  por unidade de massa,  $\vec{q}_k$  é o fluxo difusivo de calor (condução de calor),  $\dot{S}_k$  é a taxa de geração de calor com o tempo por unidade de volume,  $C_k$  é a fração em massa de soluto da fase  $k$ ,  $\vec{J}_k$  é fluxo difusivo de soluto e  $\dot{R}_k$  é a taxa de geração (ou consumo) de soluto com o tempo por unidade de volume.

Para resolver as equações acima, é necessário conhecer a interface entre as diferentes fases do sistema, o que é muito difícil no caso da solidificação dendrítica, devido à complexidade da geometria das dendritas. O acompanhamento da interface sólido-líquido foi utilizado nos primeiros modelos matemáticos, conhecidos como modelos de dois domínios (líquido e sólido). Contudo, devido à dificuldade de se determinar a interface dendrítica, foram desenvolvidos os modelos de domínio único, que permitiram aplicar uma única equação de conservação dentro de um elemento de volume representativo (*REV* - *Representative Elementary Volume*) [15]. Os modelos de domínio único evoluíram com a introdução do conceito de envelope de grão. Segundo este conceito, associou-se a cada grão no interior da zona pastosa um envoltório imaginário chamado de envelope. No caso da solidificação dendrítica, este envelope apenas tocava a ponta dos braços primários e secundários de dendrita. Nestes modelos, a fase líquida poderia estar presente tanto internamente

como externamente ao envelope [16]. A figura 3.1 apresenta envelopes de grão no interior de um elemento de volume representativo.

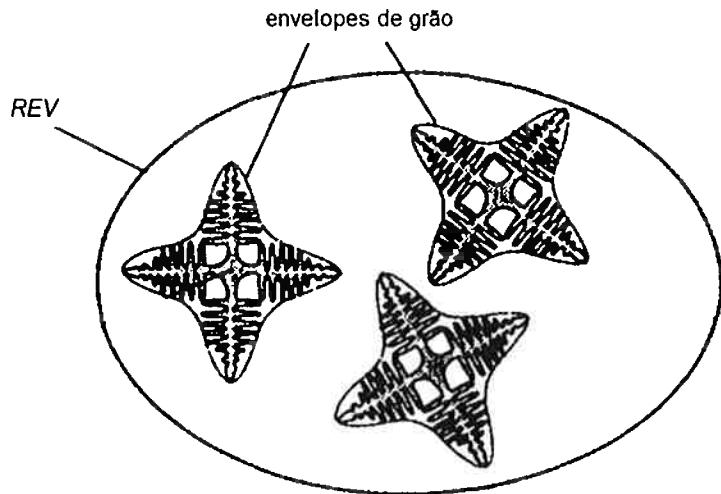


Figura 3.1 - Desenho esquemático do elemento de volume representativo (REV) contendo alguns envelopes dendríticos envolvendo dendritas equiaxiais em crescimento [3].

Os modelos de envelope dividem-se em dois submodelos, sendo um em escala macroscópica e outro em escala microscópica, que são adequadamente acoplados para avaliar a fração de sólidos. A seguir, os principais submodelos macro e microscópicos são revisados.

### 3.2.1 Modelos Macroscópicos

A solidificação de ligas metálicas em escala macroscópica é governada principalmente pela condução de calor. Apesar de a convecção no líquido também exercer efeito, sua modelagem é muito complexa e, por isso, geralmente não é levada em consideração na maioria dos trabalhos publicados. A equação (2), quando aplicada para a solidificação de ligas metálicas e considerando-se apenas o transporte por condução, simplifica-se para a equação abaixo [17].

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (K \vec{\nabla} T) + L_f \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} \quad (4)$$

onde  $\rho$  é a densidade,  $C_p$  é o calor específico,  $T$  é a temperatura,  $K$  é a condutividade térmica,  $L_f$  é o calor latente de fusão por unidade de volume do material e  $\varepsilon_s$  é a fração de sólido local.

Para resolver a equação (4), é necessário conhecer uma relação entre o perfil de temperatura e a fração de sólido. Dois métodos muito utilizados para se obter esta relação são o do calor específico equivalente e o da entalpia [17].

O método do calor específico equivalente é de fácil implementação para ligas. Esse método supõe que a fração de sólido depende apenas da temperatura. Assim, aplicando-se a regra da cadeia, a equação (4) pode ser reescrita como a equação (5).

$$\left( \rho C_p - L_f \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{V} \cdot (K \vec{\nabla} T) \quad (5)$$

A partir da equação (5), define-se o calor específico equivalente, dado por:

$$C_{peq} = C_p - \frac{L_f}{\rho} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial T} \quad (6)$$

A aplicação deste método resulta em uma equação idêntica àquela válida para transformações sem solidificação.

Já o método da entalpia utiliza a relação:

$$H(T) = \int_0^T \rho C_p (T') dT' + L_f (1 - \varepsilon_s(T)) \quad (7)$$

Derivando a equação (7) e combinando com a equação (5), chega-se à expressão utilizada pelo método da entalpia:

$$\frac{\partial H(x, T)}{\partial t} = \vec{V} \cdot (K \vec{\nabla} T) \quad (8)$$

A vantagem desses métodos é a possibilidade de se obter o perfil de temperaturas no material sem o conhecimento profundo sobre a cinética de formação da fase sólida. Contudo, é necessário estimar como varia a fração de sólido em função da temperatura. Os principais modelos utilizados na modelagem da solidificação são apresentados a seguir.

### 3.2.2 Modelos para Previsão da Fração de Sólido

Em condições de equilíbrio, as composições das fases líquida e sólida seguem as previsões do diagrama de fases. Para o sistema Al-Si, uma região do diagrama é apresentada na figura 3.2.

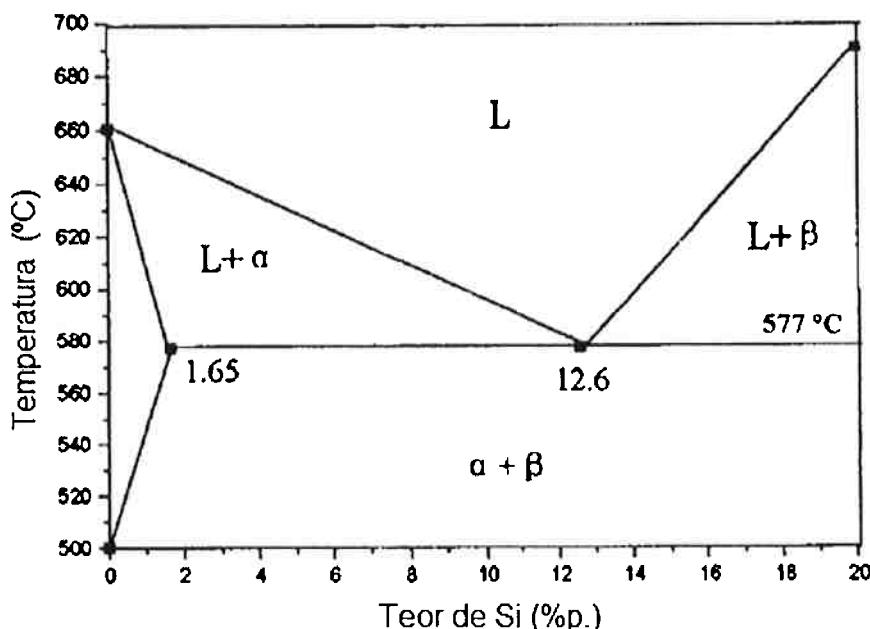


Figura 3.2 - Região do diagrama de fases Al-Si [18].

Com base neste diagrama, é possível aproximar as linhas *liquidus* e *solidus* pelas retas das equações (9) e (10), respectivamente.

$$T_{liq} = T_f + m_L \cdot C_0 \quad (9)$$

$$T_S = T_f + m_S \cdot C_0 \quad (10)$$

onde  $T_{liq}$  é a temperatura *liquidus*,  $C_0$  é a fração em massa de silício na liga,  $T_f$  é a temperatura de fusão do alumínio puro,  $m_L$  é o coeficiente angular da linha *liquidus*,  $T_s$  é a temperatura *solidus* e  $m_s$  é o coeficiente angular da linha *solidus*. As equações (9) e (10) permitem correlacionar as composições das fases líquida ( $C_L$ ) e sólida ( $C_s$ ) e a temperatura do sistema.

Ainda com base no diagrama da figura 3.2, conclui-se que, durante a solidificação, há uma redistribuição de soluto entre o líquido e o sólido, que é quantificada a partir do coeficiente de partição de soluto ( $k_0$ ):

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L} \quad (11)$$

Valores de  $k_0$  menores que 1 indicam que a solubilidade no sólido é menor que a solubilidade no líquido. Neste caso, para ocorrer a formação de sólido durante a solidificação, parte do soluto deve ser rejeitado para o líquido.

O modelo mais simplificado desenvolvido com o objetivo de prever a fração de sólido em função da temperatura assume que a solidificação ocorre suficientemente lenta para que exista a homogeneização da concentração de soluto em ambas as fases, isto é, as composições seguem as do diagrama de fase. Essa abordagem é uma boa aproximação para a casos em que o soluto é intersticial. Em virtude disto, é possível expressar a fração de sólidos através da regra das alavancas [15]:

$$\varepsilon_s = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_s} \quad (12)$$

Com auxílio das equações (9) a (11), pode-se reescrever a equação (12) em função da temperatura do sistema:

$$\varepsilon_s = \frac{(T_L - T)}{(T_f - T)} \frac{1}{(1 - k_0)} \quad (13)$$

Para casos em que a interface sólido-líquido não é suficientemente lenta ou quando o soluto é substitucional, devem-se adotar modelos alternativos. Um deles é modelo de Scheil, que assume que o soluto se distribui de forma homogênea no líquido e considera a difusão de soluto no sólido como desprezível. Neste caso, tem-se que [15]:

$$C_s = k_0 C_0 (1 - \varepsilon_s)^{(k_0 - 1)} \quad (14)$$

A equação (14) pode ser utilizada para prever a fração de sólido em função da temperatura do sistema, como indicado na equação (15).

$$\varepsilon_s = 1 - \left( \frac{T_f - T}{T_f - T_L} \right)^{\left( \frac{1}{k_0 - 1} \right)} \quad (15)$$

Contudo, em situações em que não se pode garantir a hipótese de difusão no sólido desprezível, deve-se optar por outro modelo, como o de Brody e Flemings [15], onde a relação entre fração de sólido e a temperatura é dado por:

$$\varepsilon_s = \left( \frac{1}{1 - 2\alpha k_0} \right) \left[ 1 - \left( \frac{T_f - T}{T_f - T_L} \right)^{\left( \frac{1 - 2\alpha k_0}{k_0 - 1} \right)} \right], \alpha = \frac{D_S t_f}{L^2} \quad (16)$$

onde  $\alpha$  é o número de Fourier (utilizado para contabilizar a difusão de retorno),  $D_S$  é o coeficiente de difusão do soluto no sólido,  $t_f$  é o tempo de solidificação e  $L = S_{II}/2$ , onde  $S_{II}$  é a distância entre os braços dendríticos secundários. Posteriormente, Clyne e Kurz [15] propuseram uma alteração no modelo de Brody e Flemings: o número de Fourier,  $\alpha$ , deveria ser substituído pelo parâmetro  $\alpha'$ , dado pela equação (17), de modo que  $\alpha' \rightarrow 0,5$  quando  $\alpha \rightarrow \infty$ , uma vez que o modelo se aproximaria da regra das alavancas.

$$\alpha' = \alpha \left[ 1 - \exp \left( -\frac{1}{\alpha} \right) \right] - \frac{1}{2} \exp \left( -\frac{1}{2\alpha} \right) \quad (17)$$

A figura 3.3 compara a evolução da temperatura em função da fração de sólido para os três modelos mencionados.

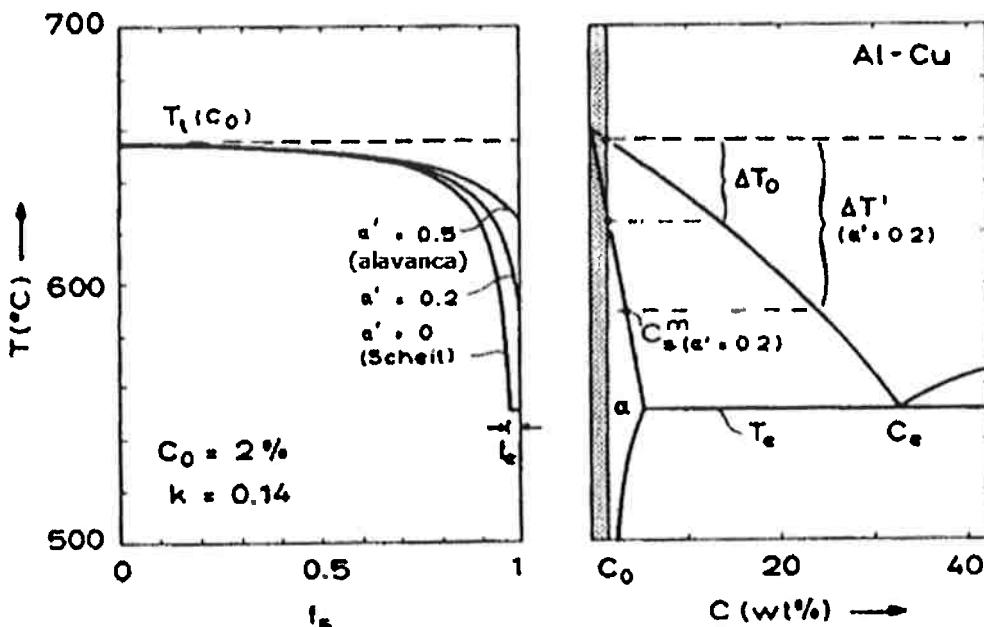


Figura 3.3 - Relação entre a evolução da temperatura ( $T$ ) e a fração de sólido ( $f_s$ ) com o diagrama de fases [15].

Os três modelos apresentados consideram mistura total no líquido e não consideram o superresfriamento na ponta das dendritas, além de não considerarem a existência de nucleação e crescimento de grão em um líquido superresfriado. Para considerar esses efeitos, é necessária a aplicação de modelos microscópicos, que são revisados na próxima seção.

### 3.2.3 Modelos Microscópicos

Um dos primeiros trabalhos que objetiva acoplar os modelos micro e macroscópico foi o de Oldfield [19], que propôs que a densidade de número de células eutéticas nucleadas era proporcional ao quadrado do super-resfriamento em relação à temperatura do eutético. Além disso, foi assumido que cada célula eutética seria uma esfera perfeita. Assim, a fração de sólido pode ser calculada em função do número de núcleos e dos seus tamanhos.

$$\varepsilon_s = n \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (18)$$

onde  $n$  é a densidade de número de células eutéticas e  $R$  é o raio médio das células, ambos em determinado instante da solidificação. Derivando ambos os lados da equação (18), obtém-se a taxa de variação de fração de sólido com o tempo:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = n 4 \pi R^2 \frac{\partial R}{\partial t} + \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{\partial n}{\partial t} \quad (19)$$

O segundo termo do lado direito da equação (19) está associado com a nucleação de novos grãos e pode ser negligenciado devido ao valor desprezível do raio dos núcleos ativados [17].

A equação (19) representa melhor o início da solidificação, enquanto não há superposição entre os grãos (*grain impingement*). Assim, nos instantes finais da solidificação, a equação (19) contabilizaria uma variação da fração de sólido muito maior do que a real, já que os grãos estariam se tocando. Para contornar esse problema, aplica-se a correção de Johnson-Mehl ou de Avrami [20]. A equação (19) corrigida fica:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = n 4 \pi R^2 \frac{\partial R}{\partial t} (1 - \varepsilon_s) \quad (20)$$

A integração da equação (20) resulta em [17]:

$$\varepsilon_s = 1 - \exp \left[ -n \frac{4}{3} \pi R^3 \right] \quad (21)$$

A figura 3.4 mostra a evolução da fração de sólido em função do raio dos núcleos sólidos para os dois casos mencionados.

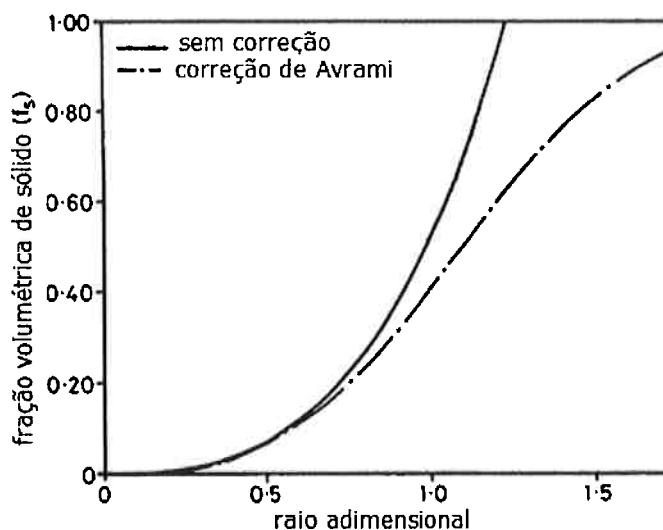


Figura 3.4 - Relação entre a fração de sólido e o raio médio para o modelo com e sem a correção de Avrami [17].

Os modelos acima consideram que o envelope estaria completamente preenchido de sólido, o que é coerente com a solidificação globulítica. No caso da solidificação equiaxial dendrítica, os grãos não poderiam ser assumidos como esferas maciças, uma vez que esses envelopes também apresentam líquido interno. Dessa forma, Dustin e Kurz [21] propuseram que a fração de sólido deveria ser calculada a partir da fração interna de sólido ( $\varepsilon_{si}$ ) e da fração de envelopes de grãos ( $\varepsilon_g$ ):

$$\varepsilon_s = \varepsilon_g \cdot \varepsilon_{si} \quad (22)$$

Os primeiros modelos descrevendo a fração interna de sólidos foram bastante simples: Maxwell e Hellawell [22] assumiram que os envelopes de grãos dendríticos seriam completamente sólidos e, portanto,  $\varepsilon_{si} = 1$ ; Dustin e Kurz [21] consideraram um envelope de grão pastoso, com  $\varepsilon_{si} = 0,3$ . Para modelar a transição colunar-equiaxial (CET – "columnar-to-equiaxed transition"), Hunt [23] assumiu que  $\varepsilon_{si}$  seria dado pelo modelo de Scheil com a concentração de soluto no interior do envelope sendo imposta pelo perfil de temperatura do forno.

A partir desta idéia, Rappaz e Thévoz [10,11] desenvolveram um modelo mais detalhado para calcular a solidificação dendrítica equiaxial. Este modelo baseou-se no conceito de envelope de grão dendrítico. Segundo este modelo, a temperatura dentro do envelope é uniforme e a interface dendrítica está em equilíbrio local com o líquido interdendrítico, ou seja, a concentração na interface pode ser obtida a partir da concentração no líquido no interior do envelope. Também foi assumida mistura completa no líquido interno ao envelope, havendo difusão de soluto apenas fora do envelope. Para resolução das equações diferenciais, foi usado o método das diferenças finitas [11], ocasionando em um tempo de cálculo elevado, o que inviabilizou o acompanhamento de vários grãos e dificultou a integração com um modelo macroscópico de transferência de calor. Para solucionar este problema, Rappaz e Thévoz [10] propuseram a substituição da difusão de soluto no líquido extradendrítico por uma camada efetiva de difusão, de espessura desconhecida  $\delta$ . A figura 3.5 apresenta a representação esquemática desses dois modelos.

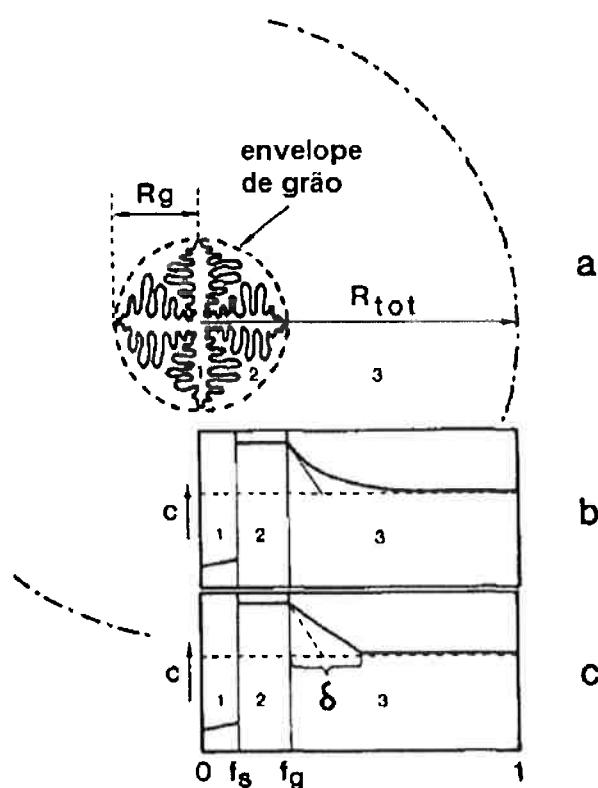


Figura 3.5 - Representação esquemática da solidificação equiaxial dendrítica. (a) Crescimento de um grão equiaxial de raio  $R_g$  dentro de um volume total  $R_{tot}$ . Região 1: dendrita sólida; Região 2: líquido interdendrítico; Região 3: líquido externo ao envelope de grão; (b) perfil de concentração baseado no cálculo numérico da difusão de soluto na região 3; (c) substituição da difusão de soluto por uma camada efetiva de difusão de espessura  $\delta$  [10].

A partir de um balanço de soluto fora do envelope, Rappaz e Thévoz propuseram que a fração de sólido interno ao envelope seria dado por:

$$\varepsilon_s = \Omega \cdot g(Pe) \quad (23)$$

onde  $\Omega$  é a supersaturação adimensional de soluto e  $g(Pe)$  é uma função do número de Péclet ( $Pe = v \cdot R_g / 2 \cdot D$ ), sendo  $v$ , a velocidade de crescimento do envelope, ou seja,  $\partial R_g / \partial t$ , e  $D$ , o coeficiente de difusão de soluto no líquido. Foi demonstrado que:

$$g(Pe) = \left( 1 + \frac{3}{2Pe} + \frac{1}{Pe^2} + \frac{1}{4Pe^3} \right) \quad (24)$$

Já a supersaturação adimensional é dada por:

$$\Omega = \frac{C_d - C_L}{C_d(1 - k_0)} \quad (25)$$

onde  $C_d$  é a concentração no líquido interdendrítico,  $C_L$  é concentração no líquido fora da camada limite e  $k_0$  é coeficiente de partição de soluto.

Wang e Beckermann [3] propuseram um modelo multifásico para solidificação dendrítica equiaxial no qual em cada volume de controle havia três pseudofases: sólido (fase  $s$ ), líquido interdendrítico (fase  $d$ ) (internos ao envelope dendrítico) e líquido extradendrítico (fase  $l$ ) (externo ao envelope dendrítico). Essas três pseudofases são esquematizadas na figura 3.6.

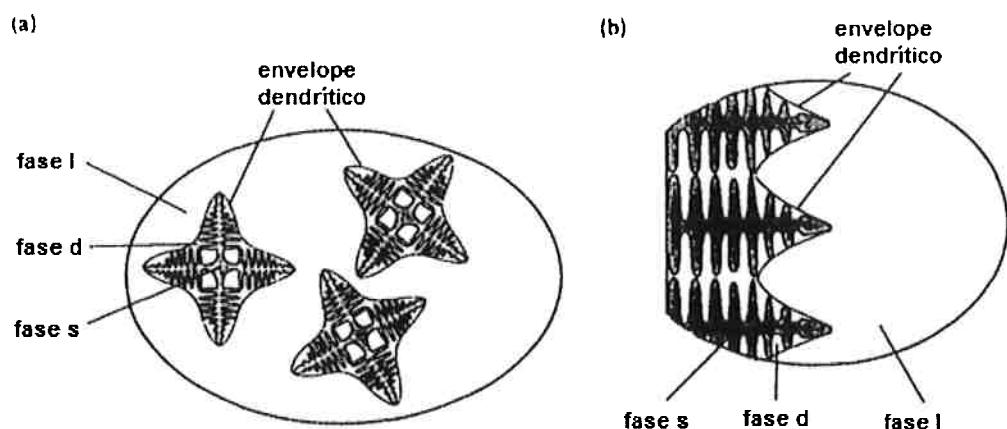


Figura 3.6 - Desenho esquemático do modelo físico implementado por Wang e Beckermann: (a) crescimento colunar dendrítico; (b) crescimento equiaxial dendrítico [3].

Foi assumido que o líquido interdendrítico está em equilíbrio com a fase sólida na interface sólido-líquido e, portanto, possui a composição dada pelo diagrama de fases para uma determinada temperatura, como mostrado na figura 3.7. Foi calculada a evolução da concentração de soluto no líquido externo ao envelope, permitindo que o fluxo de soluto trocado fosse obtido com maior precisão.

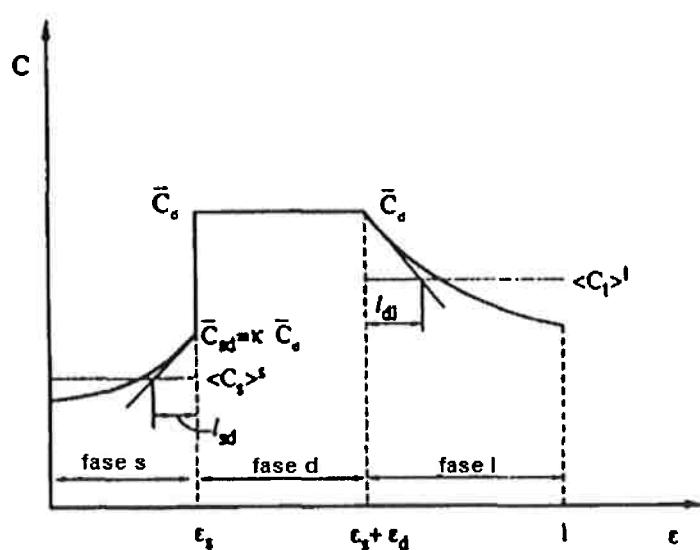


Figura 3.7 - Perfil de concentração de soluto e distâncias de difusão em várias fases para o modelo de Wang e Beckermann.  $\langle C_s \rangle^s$  é a concentração média de soluto na fase sólida,  $\bar{C}_d$  é a concentração média de soluto na fase líquido interdendrítico,  $\langle C_l \rangle^l$  é a concentração média de soluto na fase líquido extradendrítico,  $l_{sd}$  é a espessura de difusão no sólido adjacente à interface sólido-líquido interdendrítico e  $l_d$  é a espessura de difusão no líquido adjacente à interface líquido interdendrítico-líquido extradendrítico [3].

Entretanto, neste modelo, assumiu-se que todos os grãos apareciam instantaneamente no líquido no momento em que seu superresfriamento ultrapassava um valor crítico para a nucleação, sendo portanto denominado modelo de nucleação instantânea. Segundo este modelo, para uma determinada densidade de número de substratos, sempre aparecerá o mesmo número de núcleos. Portanto, este modelo não é capaz de prever os efeitos da taxa de resfriamento ou do teor de soluto no tamanho de grão final.

Lameiras e Martorano [16] desenvolveram um modelo de solidificação equiaxial dendrítica baseado no modelo de Wang e Beckermann [3]. Neste novo modelo, foi introduzida a nucleação contínua de grãos equiaxiais que seguiam uma distribuição de superresfriamento Gaussiana, cujo detalhamento está apresentado na próxima seção. Com isso, foi necessário definir equações específicas para o cálculo da evolução de aspectos geométricos dos envelopes de grão, como a evolução do raio médio do envelope e da concentração de área interfacial entre o envelope e o líquido extradendrítico. Também foi adicionada a correção de Avrami para levar em consideração a sobreposição entre os grãos. Com este modelo, os autores puderam analisar o efeito das variáveis de processo, como taxa de resfriamento, quantidade de inoculantes e composição da liga, sobre o tamanho de grão final.

### 3.2.3.1 Modelagem Matemática da Nucleação

A formação de estrutura sólida no interior do líquido inicia-se com o aparecimento de aglomerados de átomos com estrutura cristalina, o que pode ocorrer devido a alterações aleatórias. Aglomerados que são muito pequenos para sobreviver são chamados em embriões, enquanto aqueles que são suficientemente grandes recebem o nome de núcleos [24].

A primeira teoria para nucleação é conhecida como teoria clássica da nucleação homogênea, onde assume-se que os aglomerados podem se formar em um líquido livre de impurezas. Apesar de fácil entendimento, essa teoria leva a previsões de taxas de nucleação muito menores do que aquelas observadas experimentalmente. Isto levou ao conceito de nucleação heterogênea, onde os

aglomerados formam-se preferencialmente sobre interfaces presentes no líquido [24].

### Teoria Clássica da Nucleação Homogênea

A variação da energia livre na formação de um aglomerado sólido de raio R pode ser dada por [15]:

$$\Delta G = \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \Delta G_v + 4 \pi R^2 \gamma_{sl} \quad (26)$$

onde  $\Delta G_v = G_s - G_L$  é a variação volumétrica da energia livre de Gibbs na transformação líquido-sólido e  $\gamma_{sl}$  é a energia interfacial sólido-líquido por unidade de área. Para temperaturas superiores à temperatura *liquidus*, o termo  $\Delta G_v$  é positivo, enquanto que para temperaturas inferiores, ele é negativo e proporcional ao superresfriamento local [24]:

$$\Delta G_v = \Delta S_f \cdot \Delta T \quad (27)$$

onde  $\Delta S_f$  é a variação de entropia de fusão e  $\Delta T = (T_{liquidus} - T)$  é valor do superresfriamento local.

Como o termo que contém a energia interfacial é sempre positivo, há um valor máximo para o valor de  $\Delta G$  em função do raio do aglomerado, como mostrado na figura 3.8.

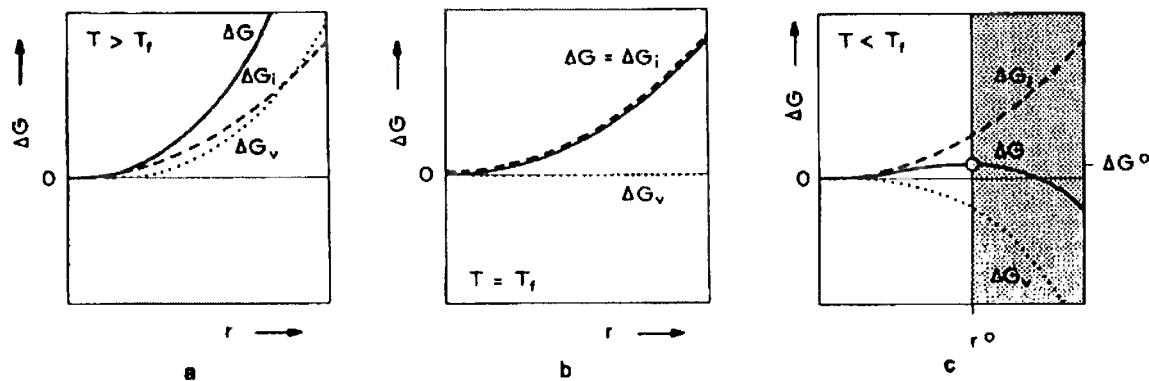


Figura 3.8 - Em temperaturas maiores que a temperatura *liquidus* (a), tanto a variação de energia volumétrica ( $\Delta G_v$ ) quanto a variação de energia interfacial crescem com o raio, portanto, a sua soma ( $\Delta G$ ) também é monotônicamente crescente. Já para temperatura *liquidus* (b), o valor de  $\Delta G_v$  é zero, já que  $G_s = G_L$ ; assim,  $\Delta G$  também cresce monotonicamente devido à parcela interfacial. Por fim, em temperaturas menores que a *liquidus* (c), a parcela volumétrica é negativa e aumenta, em módulo, mais rapidamente que a parcela interfacial a partir de determinado valor de  $R$ , denominado raio crítico,  $R^*$ ; dessa forma, a partir de  $R^*$ ,  $\Delta G$  passa a decrescer com o aumento do raio [15].

Derivando-se a expressão da equação (26) em relação ao raio e igualando a zero, pode-se determinar tanto o valor do raio crítico quanto o valor máximo de  $\Delta G$ , que são apresentados, respectivamente, nas equações (28) e (29).

$$R^* = \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (28)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3 T_f^2}{3\Delta G_v^2} \quad (29)$$

Na prática, entretanto, a nucleação homogênea não ocorre, pois os núcleos se formam preferencialmente em heterogeneidades, como a parede do molde, filme de óxidos, inclusões, substratos para nucleação.

### Teoria da Nucleação Heterogênea

Quando a solidificação ocorre sobre algum substrato, há alteração da energia interfacial, que passa a depender das interações sólido-substrato ( $\gamma_{fs}$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) e substrato-líquido ( $\gamma_{fl}$ ), como mostrado na figura 3.9.

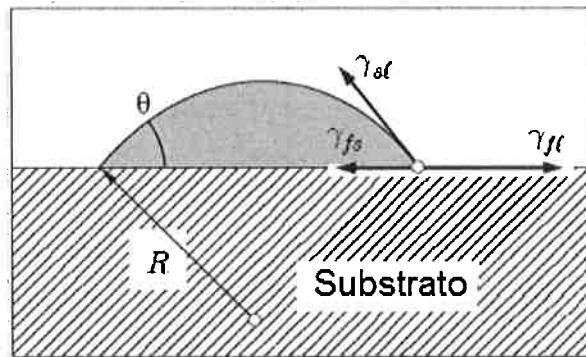


Figura 3.9 - Nucleação heterogênea de uma calota esférica sobre um substrato [24].

Uma maneira de mensurar a intensidade das interações entre sólido, líquido e substrato é através do ângulo de contato ou ângulo de molhamento  $\theta$  apresentado na figura 3.9 e calculado pela equação [15]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{fl} - \gamma_{fs}}{\gamma_{sl}} \quad (30)$$

onde  $\gamma_{fl}$  é energia interfacial substrato-líquido por unidade de área,  $\gamma_{fs}$  é a energia interfacial substrato-sólido por unidade de área e  $\gamma_{sl}$  é energia interfacial sólido-líquido por unidade de área.

A alteração da variação da energia interfacial em função da existência do substrato é contabilizada na barreira para formação dos núcleos através da equação [15]:

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3 T_f^2}{3\Delta G_v^2} f(\theta) = \Delta G_{hom}^* f(\theta) \quad (31)$$

onde  $f(\theta)$  é um fator de forma que depende do ângulo de contato  $\theta$ . Para o caso de uma calota esférica, o fator de forma pode ser calculado através da equação [15]:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (32)$$

Como pode ser visto no gráfico da figura 3.10, o fator de forma apresenta valores entre 0 e 1 e, portanto, reduz a barreira energética para nucleação. Dessa

forma, a nucleação heterogênea inicia-se em superresfriamentos menores que a homogênea. Contudo,  $f(\theta)$  não altera o valor do raio crítico, uma vez que ele atua apenas sobre a escala de  $\Delta G$ .

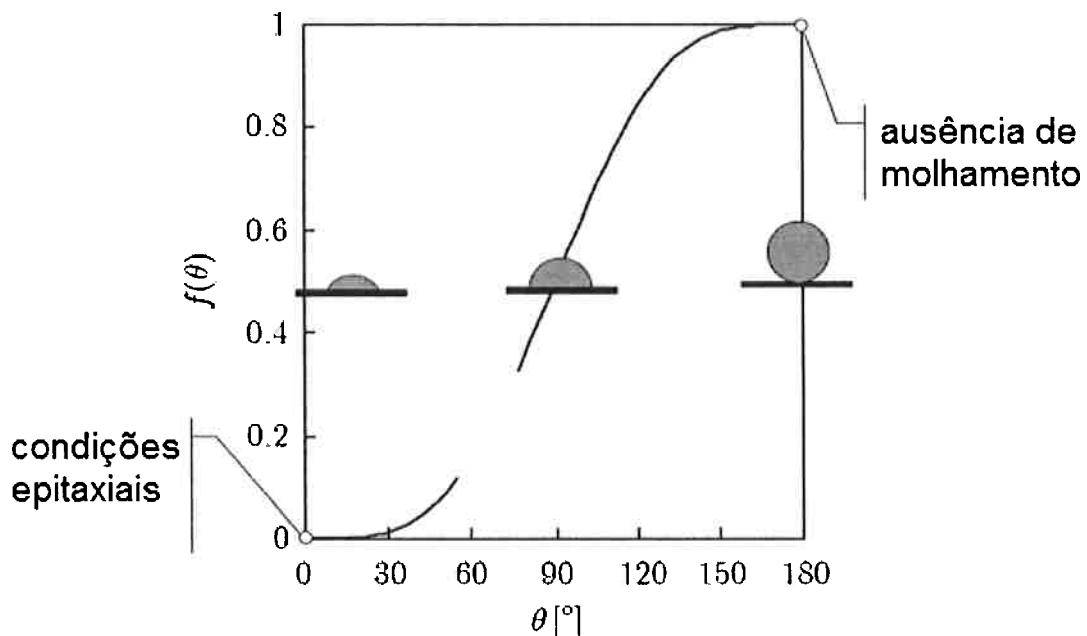


Figura 3.10 - Valores do fator de forma em função do ângulo de contato na nucleação heterogênea [24].

Conforme comentado acima, o número de núcleos ativados relaciona-se com o superresfriamento local. Assim, para modelar a nucleação de grãos equiaxiais, é necessário conhecer-se como varia a quantidade de núcleos ativados em função do superresfriamento, o que será visto na próxima seção.

### *Modelos para Nucleação Equiaxial*

Como mencionado anteriormente, Oldfield [19] foi um dos primeiros a considerar que a quantidade de grãos nucleados estaria relacionada com o superresfriamento. Neste modelo, a densidade de núcleos ativados era proporcional ao quadrado do superresfriamento.

Maxwell e Hellawell [22] desenvolveram um modelo baseado na teoria clássica da nucleação heterogênea para prever a nucleação em ligas peritéticas. Segundo este modelo, a taxa de nucleação seria dada por:

$$\frac{dn}{dt} = (n_s - n_i) A_2 \exp \left[ - \left( \frac{f(\theta)}{\Delta T^2 (T_p - \Delta T)} \right) \right] \quad (33)$$

onde  $n_s$  representa a densidade de número de substratos para a nucleação heterogênea,  $n_i$  representa a densidade de número de grãos nucleados,  $T_p$  é a temperatura peritética,  $A_2$  é um parâmetro experimental.

Thévoz, Desbiolles e Rappaz [25] utilizaram uma distribuição Gaussiana, cuja equação é apresentada na equação (34), para modelar a taxa de variação de número de núcleos ativados com o aumento do superresfriamento. Um desenho esquemático desta distribuição está apresentado na figura 3.11.

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left( \frac{n_o}{\sqrt{2\pi\Delta T_\sigma}} \right) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (34)$$

onde  $n$  é a densidade de núcleos,  $n_o$  é a densidade máxima de núcleos,  $\Delta T$  é o super-resfriamento instantâneo,  $\Delta T_n$  é o super-resfriamento médio para nucleação e  $\Delta T_\sigma$  é o desvio padrão da distribuição.

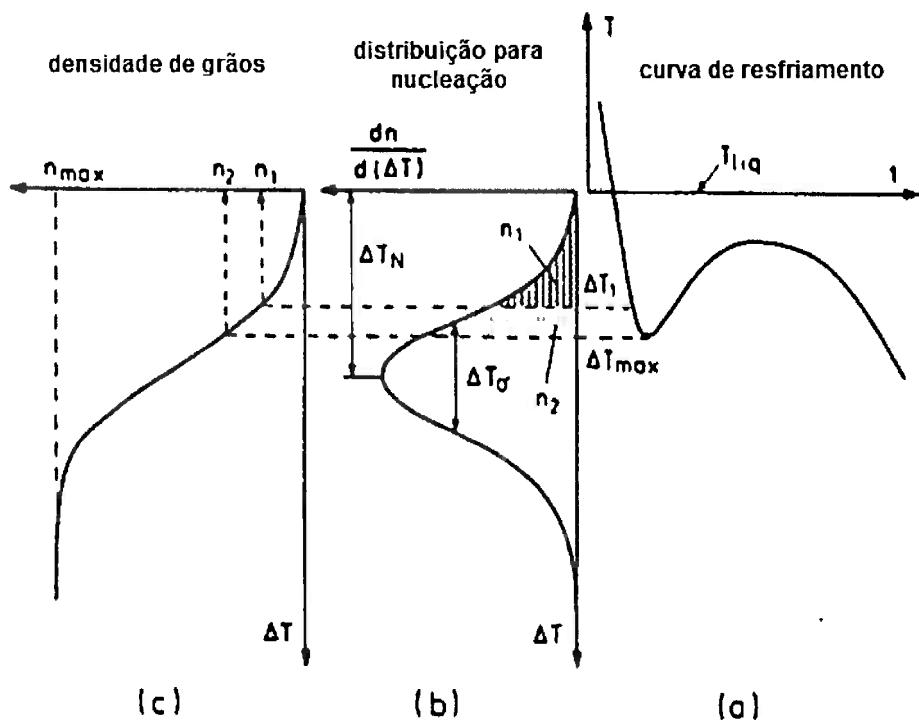


Figura 3.11 - Modelo de nucleação gaussiana. Em um determinado superresfriamento (a),  $\Delta T_1$ , a densidade de núcleos,  $n_1$ , ativados no líquido é dado pela integral (c) da distribuição (b) [25].

Devido à nucleação e, principalmente, ao crescimento dos grãos, a quantidade de líquido diminui. Dessa forma, há uma redução da quantidade de líquido aonde ainda pode ocorrer nucleação. Este fator não foi considerado pelo modelo anterior, mas foi introduzido por Lameiras e Martorano [16], através da multiplicação do lado direito da equação (34) pela fração de líquido,  $\varepsilon_l$ , como mostrado abaixo:

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left( \frac{\varepsilon_l n_o}{\sqrt{2\pi\Delta T_\sigma}} \right) \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta T - \Delta T_n}{\Delta T_\sigma} \right)^2 \right] \quad (35)$$

Greer et. al. [4] propuseram um modelo para estudar os efeitos de inoculantes à base de ligas de Al-Ti-B sobre o refino de grão. Em seu modelo, cada partícula de substrato daria origem a apenas um grão e a cada diâmetro de partícula estaria associado um super-resfriamento para o crescimento livre do grão através da relação dada por:

$$\Delta T_i^* = \left( \frac{4\gamma_{SL}}{\Delta S_f d_p} \right) \quad (36)$$

onde  $d_p$  é o diâmetro de partícula de inoculante,  $\gamma_{SL}$  é a energia interfacial entre o sólido e o líquido por unidade de área e  $\Delta S_f$  é a variação de entropia na fusão. Este modelo, contudo, é válido apenas para os estágios iniciais da solidificação, quando ainda  $\varepsilon_{si} = 1$ , ou seja, os grãos são globulíticos (esferas sólidas).

A distribuição Gaussiana estende-se de  $-\infty$  a  $+\infty$ , o que é fisicamente impossível. Como a distribuição de superresfriamento para nucleação está relacionada com o diâmetro das partículas de inoculantes, Quested e Greer [5] estenderam o trabalho anterior de Greer et. al. [4] e propuseram que a distribuição log-normal é a que melhor se ajusta à distribuição de diâmetros de partículas de inoculantes, que está representada abaixo:

$$\frac{dn}{d(d_p)} = \left( \frac{\varepsilon_i n_o}{\sigma d_p \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[ - \left( \frac{\ln(d_p) - \ln(d_o)}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (37)$$

onde  $d_o$  é a média geométrica dos diâmetros de partículas e  $\sigma$  é o fator de forma da distribuição. A figura 3.12 apresenta a aproximação da distribuição de tamanhos por uma distribuição log-normal.

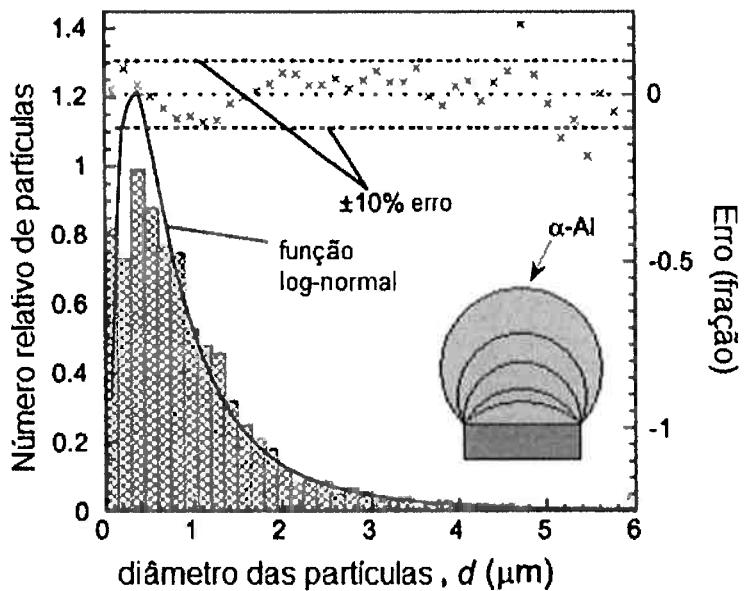


Figura 3.12 - As barras verticais indicam a distribuição de tamanho medida para inoculantes  $TiB_2$  em uma liga comercial Al-5Ti-1B e a linha cheia corresponde à aproximação log-normal [5].

Através da equação (36), é possível associar um super-resfriamento a cada diâmetro de partícula, como mostrado na figura 3.13 para a distribuição log-normal obtida por Quested e Greer [5]. O fato de somente uma pequena parcela do inoculante ser efetiva na nucleação de ligas de alumínio pode ser explicado pelo modelo da nucleação contínua. A nucleação não é governada pela formação de calotas de alumínio sobre as partículas de inoculante, o que ocorre para superresfriamentos pequenos, mas pela capacidade de crescimento dessas calotas após a nucleação. Uma pequena parcela de partículas de inoculantes relativamente grandes são caracterizadas pelos menores superresfriamentos e, portanto, são os primeiros a serem ativados durante o resfriamento. Uma vez nucleados, esses grãos crescem e englobam as partículas de inoculantes menores [24]. A figura 3.13 mostra a porção da distribuição log-normal de partículas que é geralmente ativada em ligas de alumínio.

Se a magnitude da taxa de resfriamento aumentar, mais partículas serão ativadas antes de serem englobadas pelo crescimento de outras. Assim, idealmente, seria preferível ter a distribuição de tamanho de partícula mais estreita possível de modo que todas as partículas sejam ativadas no mesmo superresfriamento [24].

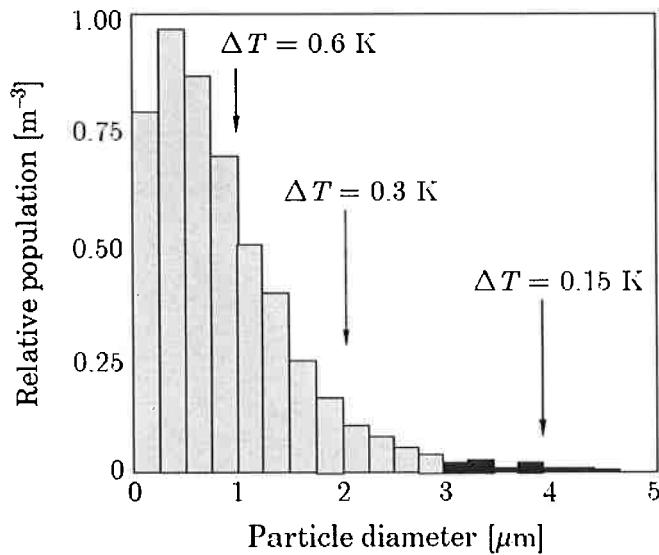


Figura 3.13 - Distribuição de tamanho das partículas de  $\text{TiB}_2$  com as partículas efetivamente ativas indicadas em preto [24].

A distribuição apresentada na equação (37) pode ser convertida em uma distribuição de superresfriamento para nucleação [24,26], que está apresentada na equação (38).

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left( \frac{n_0}{\sigma_\phi \Delta T_n \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[ - \left( \frac{\ln \Delta T - \ln \Delta T_n}{\sigma_\phi \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (38)$$

A figura 3.14 apresenta a diferença entre as distribuições normal e log-normal de super-resfriamentos.

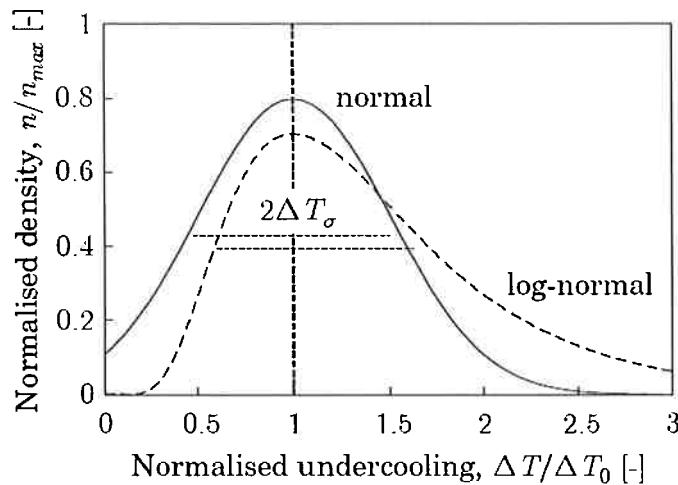


Figura 3.14 - Distribuição Gaussiana (linha cheia) e log-normal (linha tracejada) para a nucleação heterogênea.  $\Delta T_\sigma = \sigma_\phi = 0,5$  [24].

### 3.3 Efeitos de Instalação em Termopares [27,28]

Devido à inércia, nenhum instrumento de medida responde instantaneamente ou com perfeita fidelidade a mudanças ao seu redor. Em sistemas elétricos e térmicos, essa inércia é caracterizada pela capacidade. Assim, em uma região onde a temperatura está mudando, os termopares não indicarão a verdadeira temperatura do meio que está ao seu redor. A figura 3.15 apresenta a defasagem, tanto no tempo quanto em temperatura, da temperatura medida pelo termopar e a temperatura real do meio para uma variação linear ("ramp change"), variações bruscas ("step change") e variações periódicas ("periodic change") da temperatura deste meio.

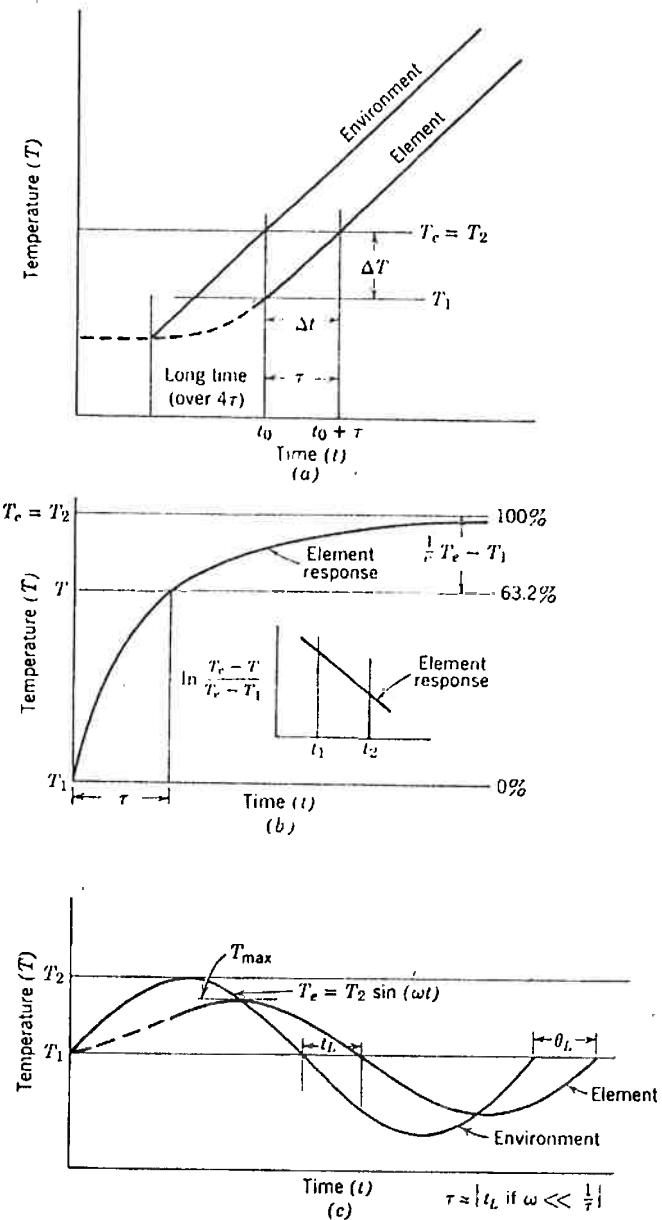


Figura 3.15 - Diversas variações de temperatura simplificadas: (a) variação linear, (b) variação brusca, (b) variação periódica [27].

É uma prática comum caracterizar a resposta de um sensor de temperatura através de uma constante de inércia térmica ("thermal time constant"). O seu valor corresponde ao tempo necessário para um termopar indicar 63,2% ( $1/e$ ) da mudança ocorrida na temperatura real do ambiente, ou seja, indica a defasagem no tempo.

Apenas a critério de ilustração, se for assumido que toda a transferência de calor para o sensor é por convecção e que todo este calor é absorvido pelo sensor, então a constante de inércia térmica é dada por:

$$\tau = \frac{wVc}{hA} = \frac{\text{capacidade térmica do sensor}}{\text{condutância térmica do fluido}} \quad (39)$$

onde  $w$  é o peso específico do sensor,  $V$  é o volume do sensor,  $c$  é a capacidade térmica do sensor,  $h$  é coeficiente de transferência térmica do filme de fluido ao redor do sensor e  $A$  é a área superficial do sensor pela qual há transferência de calor

Para avaliar o efeito de termopares no próprio perfil de temperaturas, Weathers et. al. [29] simularam, através do método dos elementos finitos, como a inserção desses sensores afetariam a distribuição de temperatura. Eles concluíram que o posicionamento dos termopares em relação às isotermas é crucial. Em suas simulações, os autores obtiveram diferenças de mais de 10°C em relação a situações sem a existência dos termopares.

## 4 METODOLOGIA

No presente trabalho, foi avaliado o modelo matemático implementado por Aguiar [6] para simular a solidificação de ligas do sistema alumínio-silício, sem e com adição de inoculantes. Neste item, serão apresentadas as hipóteses e equações do modelo de Aguiar [6]. Uma das avaliações foi conduzida a partir de comparações de resultados do modelo com dados experimentais obtidos por Arango [30], portanto será apresentada brevemente a metodologia utilizada por Arango [30] para obtenção de seus dados. Por fim, será indicado o procedimento realizado no presente trabalho para avaliar o modelo implementado por Aguiar [6].

### 4.1 Descrição do Modelo Multifásico e Multigrãos

O modelo matemático desenvolvido por Aguiar [6] para a solidificação de ligas binárias baseia-se nos conceitos de envelope de grão e de elemento de volume representativo (REV), apresentados na figura 3.1. No interior de cada REV, definem-se quatro pseudofases: a fase sólido primário (s); a fase sólido eutético (e); a fase líquido interdendrítico (d) e a fase líquido extradendrítico (l). A fase líquido interdendrítico corresponde ao líquido presente no interior do envelope dendrítico, enquanto a fase líquido extradendrítico, ao líquido localizado externamente ao envelope. O campo de temperaturas é assumido uniforme no domínio, porém variável no tempo.

Nesse modelo, considera-se a nucleação dos grãos equiaxiais em diferentes super-resfriamentos. Devido a isso, é possível a existência de grãos de diferentes tamanhos no mesmo instante de tempo. Para isso, foram definidas classes de grãos, cada uma nucleando em um super-resfriamento específico.

#### 4.1.1 Hipóteses Simplificadoras do Modelo

No desenvolvimento das equações, foram assumidas as seguintes hipóteses:

1. Os transportes de calor e massa por convecção são desprezíveis.
2. O domínio de cálculo é assumido isotérmico, porém variável no tempo.

3. O elemento de volume representativo foi considerado isotérmico e utilizado para desenvolvimento das equações macroscópicas. Neste domínio estão:

- (a) todos os grãos, que são sempre assumidos equiaxiais (grãos colunares não foram considerados) e individualmente envoltos por um envelope imaginário esférico; e
- (b) o líquido externo aos envelopes, chamado de líquido extradendrítico (l).

4. O domínio de cálculo (REV) é assumido ser um sistema fechado, de modo que a composição média do sistema mantenha-se constante.

5. Na fase líquida, considera-se a existência de partículas de substratos sobre as quais pode ocorrer a nucleação dos grãos. Considera-se que cada partícula pode causar a nucleação de um único grão. A partícula é ativada, ou seja, a nucleação ocorre sobre ela, quando um super-resfriamento crítico predefinido em relação à temperatura *liquidus* for atingido. As partículas de substratos podem apresentar super-resfriamentos críticos diferentes, que são divididos em faixas. Após a nucleação, cada faixa estará associada a uma classe de grãos diferente, ou seja, os grão que nucleiam em uma mesma faixa de super-resfriamento fazem parte da mesma classe i.

6. As pseudofases localizadas no interior de classes de grão diferentes foram consideradas como pseudofases distintas. Um subíndice foi adicionado ao símbolo da pseudofase para indicar a classe, ou seja,  $s_i$  representa a pseudofase sólida da classe de grãos i, o que permite considerar individualmente grãos de diferentes tamanhos crescendo durante a solidificação.

7. Os envelopes de grão de cada classe são esféricos, tem o mesmo tamanho e estão imersos em um mesmo líquido extradendrítico (l). O contato entre as pseudofases sólido ( $s$ ) e líquido extradendrítico (l) é apenas pontual quando o sólido tem um formato dendrítico; porém, ocorre ao longo de toda a interface entre o envelope e o líquido, quando o grão é globulítico.

8. Quando o sólido presente no interior do envelope de grão for dendrítico, existe líquido interdendrítico. O líquido interdendrítico dentro de cada envelope (d) foi assumido ter composição uniforme, mas esta composição pode ser diferente para envelopes de grãos pertencentes a classes distintas. Esta hipótese considera que a difusão de soluto neste líquido, que está presente entre os braços de dendrita, é suficientemente rápida para causar a homogeneização da concentração de soluto.

9. Existe equilíbrio termodinâmico local na interface entre a fase sólida (s) e o líquido interdendrítico (d) para cada envelope de grão. Assim, a concentração do sólido na interface sólido-líquido e a concentração do líquido interdendrítico estão relacionadas com a temperatura do sistema através da linha liquidus do diagrama de fases, que foi assumida linear.

10. A pseudofase eutético (e) nucleia na temperatura do eutético (não há super-resfriamento para a sua nucleação) para a liga considerada e tem sempre composição constante, igual à composição eutética dada no diagrama de fases. Foi considerado que, se a fração interna da fase sólida (s) no interior do envelope for menor do que 1,0 (crescimento dendrítico), o eutético nucleia e cresce entre os braços de dendrita. Neste caso, assim como a fase sólida (s), o eutético não apresenta interface com o líquido extradendrítico. Quando a fração interna de sólido (s) for igual a 1,0 (crescimento globulítico), o eutético nucleia ou cresce como uma camada esférica ao redor do glóbulo, localizada entre o sólido (s) e o líquido extradendrítico (l).

11. A velocidade de crescimento do eutético (e) em direção à fase sólida no interior do envelope (interface eutético-sólido primário) é nula, o que significa que uma possível dissolução do eutético foi desprezada. Entretanto, a velocidade de crescimento do eutético na direção do líquido ocorre segundo uma equação cinética que é função do super-resfriamento local.

12. O calor específico e a densidade são constantes e têm o mesmo valor para todas as pseudofases do sistema.

A figura 4.1 apresenta, de forma esquemática, o elemento de volume representativo com diversas classes de grãos adotado no modelo.

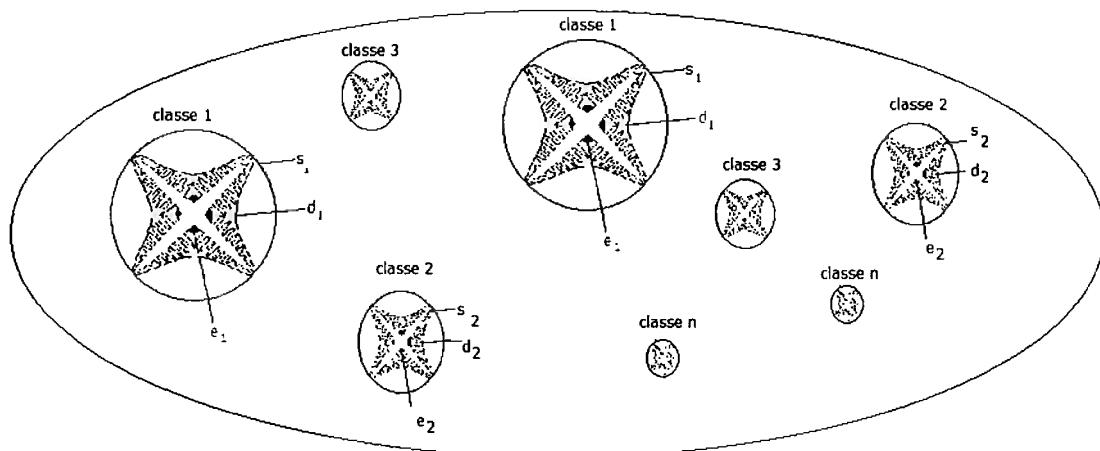


Figura 4.1 - Desenho esquemático do elemento de volume representativo (domínio -  $V_0$ ) indicando as classes de envelopes de grão e as pseudofases presentes: sólido, eutético, líquido interdendrítico imersas no líquido extradendrítico.

#### 4.1.2 Equações Principais do Modelo

Maiores detalhes em relação ao desenvolvimento das equações apresentadas neste item podem ser encontradas na dissertação de Mestrado de Davi Teves de Aguiar [6]. Entretanto, as equações e idéias principais relativas ao modelo utilizado serão apresentadas nos próximos itens.

##### 4.1.2.1 Técnica da Média Volumétrica

Para desenvolvimento das equações macroscópicas de conservação de massa, espécies químicas e energia, foi utilizada a técnica da média volumétrica. A média volumétrica simples (“volume averaging”), também conhecida como média superficial, de uma determinada grandeza escalar, vetorial ou tensorial ( $\Psi_k$ ) sobre uma fase geral  $k$  é definida como [13]:

$$\langle \Psi_k \rangle = \frac{1}{V_0} \int \Psi_k dV \quad (40)$$

onde  $V_0$  é o volume do REV, que coincide com o domínio assumido no modelo, e  $V_k$  é o volume da fase  $k$  no interior do REV. A média volumétrica intrínseca (“intrinsic volume averaging”) da mesma grandeza é definida como

$$\langle \Psi_k \rangle^k = \frac{1}{V_k} \int \Psi_k dV \quad (41)$$

Estas duas médias estão relacionadas pela equação:

$$\langle \Psi_k \rangle = \varepsilon_k \langle \Psi_k \rangle^k \quad (42)$$

onde  $\varepsilon_k$  é a fração volumétrica da fase  $k$ , definida como

$$\varepsilon_k = \frac{V_k}{V_o} \quad (43)$$

Estas médias surgem naturalmente nas equações de conservação macroscópicas após a integração das equações microscópicas correspondentes, seguida da aplicação do teorema geral do transporte e do teorema de Gauss, escritos respectivamente abaixo na notação do operador de média volumétrica definido anteriormente:

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} \right\rangle = \frac{d\langle \Psi_k \rangle}{dt} - \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \Psi_k \vec{w}_k \bullet \vec{n}_k dA \quad (44)$$

$$\left\langle \vec{\nabla} \bullet \vec{\Psi}_k \right\rangle = \frac{1}{V_o} \int_{A_{kj}} \vec{\Psi}_k \bullet \vec{n}_k dA + \frac{1}{V_o} \int_{A_b} \vec{\Psi}_k \bullet \vec{n}_k dA \quad (45)$$

onde  $\vec{w}_k$  é o vetor velocidade da interface entre a fase  $k$  e uma outra fase em contato denominada  $j$ ;  $\vec{n}_k$  é um versor normal a essa interface, com sentido apontando para fora da fase  $k$ ;  $A_{kj}$  é a área total dessa interface no interior do REV de volume  $V_o$  e  $A_b$  é a área formada pela porção do contorno do volume elementar representativo que corta a fase  $k$ .

A aplicação destes teoremas sobre as equações de conservação microscópicas integradas no REV fornecerá equações diferenciais de conservação para a média de grandezas como a concentração de soluto e a temperatura, definidas genericamente como  $\langle \Psi_k \rangle^k$ , sendo elas funções apenas do tempo. As equações finais resultantes destas operações serão apresentadas no próximo item.

#### 4.1.2.2 Equações de Conservação de Massa

As equações de conservação de massa utilizadas no modelo são apresentadas nas equações (46) a (48). Para a sua obtenção, a equação diferencial de conservação de massa (equação (1)) foi integrada no interior do volume de controle (REV) para cada uma das pseudofases e as hipóteses simplificadoras da seção 4.1.1 foram aplicadas.

$$\frac{d\varepsilon_{ed_i}}{dt} = S_{ed_i} \bar{w}_{ed} \quad (46)$$

$$\frac{d\varepsilon_{dl_i}}{dt} = S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \quad (47)$$

$$\varepsilon_i = 1 - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{g_i} \quad (48)$$

onde  $S_{ed_i}$  é a concentração de área de interface entre o eutético e o líquido interdendrítico no interior dos grãos da classe  $i$ , e  $\bar{w}_{ed}$  é a velocidade média desta interface, que independe da classe de grãos, pois será escrita em função apenas do super-resfriamento no sistema,  $S_{dl_i}$  é a concentração de área de interface entre os envelopes de grão da classe  $i$  e o líquido extradendrítico e  $\bar{w}_{dl_i}$  é a velocidade média desta interface.

#### 4.1.2.3 Equações de Conservação de Energia

A equação diferencial de conservação de energia (equação (2)) foi integrada em todo o REV para cada uma das pseudofases do sistema. Essas equações foram então somadas para se obter a equação para a conservação de energia de mistura. Além do equilíbrio térmico entre todas pseudofases no interior do REV, as entalpias das pseudofases foram aproximadas pela equação abaixo:

$$d\left(\rho \langle h_{k_i} \rangle^k\right) \approx \rho c_{p_k} dT \quad (49)$$

onde  $\langle h_{k_i} \rangle^k$  é a entalpia média por unidade de massa da fase geral  $k$ , onde  $k = s, e, d, l$ , presente no interior da classe de grão  $i$ ,  $c_{p_k}$  é o calor específico da fase  $k$  e  $T$  é a temperatura (assumida uniforme) do sistema.

Após essas simplificações, a equação da energia de mistura final utilizada no presente modelo foi:

$$\overline{\rho c_p} \frac{dT}{dt} - \rho \Delta H_f \frac{d(\varepsilon_s + \varepsilon_e)}{dt} = \dot{Q} \quad (50)$$

onde  $\overline{\rho c_p} = \rho(\varepsilon_s c_{ps} + \varepsilon_e c_{pe} + \varepsilon_d c_{pd} + \varepsilon_l c_{pl})$  é o calor específico médio por unidade de volume;  $-\Delta H_f = \langle h_s \rangle^s - \langle h_l \rangle^l$  é o calor latente de solidificação,  $\varepsilon_s = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{s_i}$  é a fração volumétrica total de sólido e  $\varepsilon_e = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{e_i}$  é a fração volumétrica total de eutético, ambos considerando todas as classes de grãos.

O termo  $\dot{Q}$  na equação (50) representa a taxa de entrada de calor com o tempo e por unidade de volume para o interior do REV a partir do meio externo. Essa taxa está relacionada com o fluxo de calor no contorno do REV,  $\vec{q}_b$ , como indicado abaixo:

$$\dot{Q} = -\frac{1}{V_o} \int_{A_b} \vec{q}_b \bullet \vec{n}_b dA \quad (51)$$

onde  $A_b$  é a área deste contorno. O fluxo de calor no contorno,  $\vec{q}_b$ , pode ser estimado com base em dados experimentais.

O fluxo de calor no contorno,  $\vec{q}_b$ , pode ser estimado com base em dados experimentais. Outra abordagem comumente utilizada é considerar que o fluxo de calor que existe imediatamente antes da solidificação é igual ao fluxo durante todo o período de solidificação. Portanto, pode-se utilizar a taxa de resfriamento imediatamente antes da solidificação e calcular o fluxo, resultando na taxa dada pela equação abaixo:

$$\dot{Q} = \overline{\rho c_p} \left( \frac{dT}{dt} \right)_{T=T_{liq}} = \overline{\rho c_p} R_{liq} \quad (52)$$

onde  $(dT/dt)_{T=T_{liq}} = R_{liq}$  é a taxa de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação.

A hipótese de equilíbrio termodinâmico local entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior de cada classe de grão i permite a utilização da linha *liquidus* do diagrama de fases para se correlacionar  $T$  e  $\langle C_{d_i} \rangle^d$ , como apresentado abaixo

$$\langle C_{d_i} \rangle^d = \frac{(T - T_{liq} + m_l C_0)}{m_l} + \left( \frac{2\Gamma}{m_l R_i} \right) \varphi \quad (53)$$

onde  $C_0$  é a fração em massa de soluto da liga,  $m_l$  é a inclinação da linha *liquidus* do diagrama de fases, assumida linear no conjunto de hipóteses,  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson,  $R_i$  é o raio dos envelopes dos grãos da classe  $i$ , que será calculado nos próximos itens e  $\varphi$  é um fator que indica o tipo de solidificação da classe  $i$ : dendrítica ( $\varphi=0$ ), onde  $\varepsilon_{d_i} > 0$ , ou globulítica ( $\varphi=1$ ), onde  $\varepsilon_{d_i} = 0$ . O último termo à direita na equação (53) representa a correção do efeito de curvatura na linha *liquidus* do diagrama de fases, que consiste em um importante fator para a velocidade de crescimento dos grãos globulíticos.

#### 4.1.2.4 Equações de Conservação das Espécies Químicas

A equação (3) foi integrada e aplicada para todas as pseudofases do sistema, com exceção do eutético, uma vez que, por hipótese, a composição do eutético é constante e igual àquela dada pelo diagrama de fases (figura 3.2). Aplicando-se as hipóteses simplificadoras, obteve-se o seguinte conjunto de equações:

$$\frac{d(\varepsilon_{s_i} \langle C_{s_i} \rangle^s)}{dt} = k_o \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\varepsilon_{s_i}}{dt} + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s \right) \quad (54)$$

$$(1 - k_o) \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d \varepsilon_{s_i}}{dt} = \varepsilon_{d_i} \frac{d \langle C_{d_i} \rangle^d}{dt} + \frac{S_{d_i} D_l}{\delta_{d_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle' \right) + \frac{S_{s_i} D_s}{\delta_{s_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s \right) \quad (55)$$

$$\frac{d(\varepsilon_l \langle C_l \rangle')}{dt} = - \sum_{i=1}^N \left[ \langle C_{d_i} \rangle^d S_{d_i} \bar{w}_{d_i} \right] + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{S_{d_i} D_l}{\delta_{d_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_l \rangle' \right) \right] \quad (56)$$

onde  $S_{s_i}$  é a concentração de área de interface entre o sólido e o líquido interdendrítico no interior dos grãos da classe  $i$ ,  $\delta_{s_i}$  é a espessura de difusão efetiva (teoria do filme fino) no sólido adjacente a esta interface,  $\delta_{d_i}$  é a espessura de difusão efetiva no líquido extradendrítico adjacente à interface entre o envelope e o líquido extradendrítico,  $D_s$  é o coeficiente de difusão no sólido e  $D_l$  é o coeficiente de difusão no líquido. No caso da solidificação globulítica, tem-se  $\varepsilon_{d_i} = 0$ , implicando na substituição da equação (55) simplesmente por  $\varepsilon_{s_i} = \varepsilon_{g_i} - \varepsilon_{e_i}$ .

#### 4.1.2.5 Resumo das Equações Principais do Modelo

As equações principais do modelo foram apresentadas nos itens anteriores. Um resumo das equações principais é apresentado na tabela 4.1. As incógnitas calculadas a partir dessas equações são  $T$ ,  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_l$ ,  $\varepsilon_e$ ,  $\varepsilon_{s_i}$ ,  $\varepsilon_{d_i}$ ,  $\varepsilon_{e_i}$ ,  $\varepsilon_{g_i}$ ,  $\langle C_l \rangle'$ ,  $\langle C_{s_i} \rangle^s$  e  $\langle C_{d_i} \rangle^d$ . As equações para os parâmetros  $S_{ed_i}$ ,  $S_{dl_i}$ ,  $S_{sd_i}$ ,  $\bar{w}_{ed}$ ,  $\bar{w}_{dl_i}$ ,  $\delta_{sd_i}$ ,  $\delta_{dl_i}$  e  $R_i$  dependem de alguns modelos específicos formulados na escala microscópica, que estão apresentados no próximo item.

Tabela 4.1 - Resumo das equações principais do modelo matemático.

$$\frac{d\varepsilon_{e_i}}{dt} = S_{ed_i} \bar{w}_{ed} \quad (46)$$

$$\frac{d\varepsilon_{g_i}}{dt} = S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \quad (47)$$

$$\varepsilon_l = 1 - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{s_i} \quad (48)$$

$$\varepsilon_s = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{s_i} \quad (57)$$

$$\varepsilon_e = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{e_i} \quad (58)$$

$$\varepsilon_{d_i} = \varepsilon_{g_i} - \varepsilon_{s_i} - \varepsilon_{e_i} \quad (59)$$

$$\frac{d(\varepsilon_{s_i} \langle C_{s_i} \rangle^s)}{dt} = k_o \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\varepsilon_{s_i}}{dt} + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s \right) \quad (54)$$

$$\text{para } \varepsilon_{d_i} > 0 \quad (55)$$

$$(1 - k_o) \langle C_{d_i} \rangle^d \frac{d\varepsilon_{s_i}}{dt} = \varepsilon_{d_i} \frac{d(\langle C_{d_i} \rangle^d)}{dt} + \frac{S_{d_i} D_t}{\delta_{d_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_t \rangle^l \right) + \frac{S_{sd_i} D_s}{\delta_{sd_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_{s_i} \rangle^s \right)$$

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

$$\frac{d(\varepsilon_t \langle C_t \rangle^l)}{dt} = - \sum_{i=1}^N \left[ \langle C_{d_i} \rangle^d S_{dl_i} \bar{w}_{dl_i} \right] + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{S_{d_i} D_t}{\delta_{d_i}} \left( \langle C_{d_i} \rangle^d - \langle C_t \rangle^l \right) \right] \quad (56)$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} - \rho \Delta H_f \frac{d(\varepsilon_s + \varepsilon_e)}{dt} = \dot{Q} \quad (50)$$

$$\langle C_{d_i} \rangle^d = \frac{(T - T_{iq} + m_i C_0)}{m_i} + \left( \frac{2\Gamma}{m_i R_i} \right) \varphi \quad (53)$$

#### 4.1.2.6 Equações Suplementares

Nos itens anteriores, as equações de conservação utilizadas no modelo foram apresentadas. Nessas equações, há o aparecimento dos parâmetros  $S_{ed_i}$ ,  $S_{dl_i}$ ,  $S_{sd_i}$ ,  $\bar{w}_{ed}$ ,  $\bar{w}_{dl_i}$ ,  $\delta_{sd_i}$ ,  $\delta_{dl_i}$  e  $R_i$ . Neste itens, serão apresentadas as equações utilizadas para modelar esses parâmetros.

##### *Concentrações de Área Interfacial*

Os termos  $S_{ed_i}$ ,  $S_{dl_i}$  e  $S_{sd_i}$  representam uma determinada quantidade de área interfacial por unidade de volume. Para o seu cálculo exato, seria necessário saber a morfologia e tamanho de toda a microestrutura a cada instante. Como isto não é possível, adotam-se modelos sobre o tamanho e formato das fases presentes na microestrutura. As equações utilizadas são apresentadas a seguir.

A concentração de área interfacial entre a classe  $i$  de envelopes de grão e o líquido extradendrítico é dada por  $S_{dl_i}$ . Como foi assumido que os envelopes são todos esféricos e que, para uma mesma classe de grãos  $i$ , têm o mesmo tamanho,  $S_{dl_i}$  é dado, após ser aplicada a correção de Avrami para contabilizar a sobreposição dos grãos, por:

$$S_{dl_i} = \varepsilon_i n_i 4\pi R_i^2 \quad (60)$$

onde  $\varepsilon_i$  é a fração de líquido extradendrítico.

O parâmetro  $S_{ed_i}$  representa a concentração de área de interface entre o eutético da classe de grãos  $i$  e o seu líquido interdendrítico, considerando que os grãos crescem de forma dendrítica ( $\varepsilon_{d_i} > 0$ ). No cálculo desta concentração, considerou-se que o eutético nucleia e cresce entre os braços de dendrita e assumiu-se que o eutético se forma como um filme fino recobrindo completamente o braço dendrítico de sólido primário. Neste caso, pode-se calcular  $S_{ed_i}$  por

$$S_{ed_i} = 2 \frac{\varepsilon_{g_i}}{S_{H_i}} \quad (61)$$

onde  $\varepsilon_{g_i}$  é a fração de envelopes de grão da classe  $i$  e  $S_{H_i}$  é o espaçamento entre braços secundários de dendrita para os grãos desta mesma classe. No entanto, quando o crescimento da classe de grãos  $i$  não for dendrítico, mas globulítico ( $\varepsilon_{d_i} = 0$ ), o eutético é assumido nuclear e crescer como uma camada esférica ao redor do envelope. Neste caso,  $S_{dl_i} = S_{ed_i} = 0$ , pois a fase líquido interdendrítico (d) não existe, mas  $S_{ed_i}$  deve ser substituído por  $S_{el_i}$  (concentração de área de interface entre eutético e líquido extradendrítico) na equação (46), sendo calculado por

$$S_{el_i} = \varepsilon_i n_i 4\pi R_i^2 \quad (62)$$

Durante o crescimento dendrítico de uma classe de grãos  $i$ , a concentração de área de interface entre sólido e líquido interdendrítico,  $S_{sd_i}$ , é calculada assumindo-se que os braços secundários de dendrita são plaquetas paralelas, com espaçamento  $S_{H_i}$  e contendo líquido interdendrítico entre estas plaquetas. Dessa forma seu cálculo é feito através da equação abaixo:

$$S_{sd_i} = \frac{2(\varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{d_i})}{S_{H_i}} \quad (63)$$

O espaçamento entre braços secundários de dendrita da classe de grãos  $i$ , denominado  $S_{H_i}$ , é uma escala de tamanho importante da microestrutura bruta de solidificação. Esse parâmetro pode ser calculado, em função do tempo, com auxílio da equação:

$$S_{H_i} = S_{H\_inicial} + A(t - t_{n_i})^a \quad (64)$$

onde  $S_{H\_inicial}$  é o espaçamento inicial, assumido nulo no presente trabalho,  $A$  e  $a$  são constantes empíricas que dependem do material e  $t_{n_i}$  é o instante de tempo onde ocorre o início da nucleação da classe de grãos  $i$ . No caso das ligas Al-Si, Bamberger et. al. [31] obtiveram empiricamente que  $a = 0,43$  e que  $A$  depende do teor de silício, conforme apresentado na tabela 4.1.

Tabela 4.2 - Constante A para o cálculo do coalescimento de braços secundários Al-Si [31].

Si (% peso)	3,8	5,7	7,5	9,7
A	15,3	14,0	12,8	11,5

### Velocidades de Crescimento

Os parâmetros  $\bar{w}_{dl_i}$  e  $\bar{w}_{ed}$  são, respectivamente, a velocidade de crescimento do envelope dendrítico e a velocidade de crescimento do eutético. A velocidade de crescimento do envelope dendrítico foi assumida igual à da ponta do braço primário e pode ser calculada com auxílio da equação abaixo [3]:

$$\bar{w}_{dl_i} = \frac{4\sigma^* D_i m_i (k-1) \langle C_{dl_i} \rangle^d}{\Gamma} (I_V^{-1}(\Omega_i))^2 \quad (65)$$

onde  $\sigma^* \approx 1/(4\pi^2)$ ,  $\Gamma$  é o coeficiente de Gibbs-Thomson,  $I_V^{-1}$  é o inverso da função de Ivantsov, que pode ser aproximada por [3]:

$$I_V^{-1}(\Omega_i) = 0.4567 \left( \frac{\Omega_i}{1-\Omega_i} \right)^{1.195} \quad (66)$$

sendo que  $\Omega_i$  é a supersaturação adimensional (equação (25)) da classe de grãos i.

Para o caso de crescimento globulítico, deve-se descartar a equação (65) e utilizar a equação (47) para o cálculo de  $\bar{w}_{dl_i}$ .

A velocidade de crescimento do eutético pode ser calculada a partir da equação [32,33]:

$$\bar{w}_{ed} (m/s) = 1.81 \times 10^{-5} (\Delta T_E) \quad (67)$$

onde  $\Delta T_E = T_E - T$  representa o super-resfriamento para o crescimento do eutético e  $T_E$  é a temperatura da reação eutética.

### Espessuras Efetivas de Difusão

A espessura  $\delta_{dl_i}$ , que representa a espessura do filme de difusão ao redor dos envelopes de grão, é utilizada para o cálculo do fluxo de soluto trocado entre os envelopes e o líquido extradendrítico. Para o seu cálculo utilizou-se a equação [12]:

$$\frac{\delta_{dl_i}}{R_i} = \frac{3R_i e^{Pe}}{(R_f^3 - R_i^3)} \int_{R_i}^{R_f} \left( \int_{R_i}^r \frac{e^{-Pe \frac{r'}{R_i}}}{r'^2} dr' \right) r^2 dr \quad (68)$$

onde  $Pe_i = w_{dl_i} R_i / D_i$  é o numero de Péclet para a classe de grãos  $i$ ,  $R_f$  é a meia-distância de separação média entre os envelopes equiaxiais, dada por

$$R_f = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (69)$$

onde  $n$  é a densidade de número de grãos, considerando a somatória de todas as classes que surgiram até um dado o instante. Dessa maneira, nota-se que as primeiras classes a nuclearem terão uma meia-distância de separação maior. Existe uma solução analítica fechada para a integral dada pela equação (69). Esta solução é apresentada na equação (70).

$$\frac{\delta_{dl_i}}{R_i} = \frac{R_i}{(R_f^3 - R_i^3)} \left[ \left( \frac{R_f R_i}{Pe} + \frac{R_i^2}{R_f^2} - R_f^2 \right) e^{-Pe \left( \frac{R_f}{R_i} - 1 \right)} - \left( \frac{R_i^2}{Pe} + \frac{R_i^2}{Pe^2} - \frac{R_f^3}{R_i} \right) + \right. \\ \left. Pe \frac{R_f^3}{R_i} \left( e^{-Pe \left( \frac{R_f}{R_i} - 1 \right)} \frac{Iv \left( Pe \frac{R_f}{R_i} \right)}{Pe \frac{R_f}{R_i}} - \frac{Iv( Pe )}{Pe} \right) \right] \quad (70)$$

para  $Pe < 10^{-5}$

$$\frac{\delta_{dl_i}}{R_i} = \left( 1 - \frac{3}{2} R_i \frac{(R_f^2 - R_i^2)}{(R_f^3 - R_i^3)} \right)$$

Na equações (68) e (70), foi utilizado  $R_i$ , o raio instantâneo dos envelopes de grão da classe  $i$ . Este raio pode ser calculado a partir da fração instantânea de envelopes da classe  $i$  através da equação abaixo:

$$R_i = \left( \frac{3\varepsilon_{g_i}}{4\pi n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (71)$$

A espessura  $\delta_{sd_i}$  representa a espessura de difusão no sólido adjacente à interface com o líquido interdendrítico, permitindo o cálculo do fluxo de difusão de retorno ("back diffusion"), geralmente presente nos modelos para a formação da microssegregação em ligas metálicas. Esta espessura foi calculada utilizando-se a equação:

$$\delta_{sd_i} = \frac{\varepsilon_{s_i}}{6(\varepsilon_{s_i} + \varepsilon_{d_i})} S_{H_i} \quad (72)$$

### Modelo para Nucleação de Grãos

Dentre os modelos revisados no item 3.2.3.1, foi assumido que a densidade de número de núcleos ativados em função do super-resfriamento segue uma distribuição log-normal, representada pela equação (38) e abaixo reproduzida:

$$\frac{dn}{d\Delta T} = \left( \frac{n_0}{\sigma_\phi \Delta T_n \sqrt{2\pi}} \right) \exp \left[ - \left( \frac{\ln \Delta T - \ln \Delta T_n}{\sigma_\phi \sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (38)$$

O sistema de equações apresentado na tabela 4.1 em conjunto com as equações suplementares apresentadas no item 4.1.2.6 foi solucionado numericamente através do método dos volumes finitos, na sua formulação explícita [14].

## 4.2 Coleta das Curvas de Resfriamento

Neste subitem serão descritos brevemente os procedimentos utilizados para coleta das curvas de resfriamento no interior do metal durante a solidificação equiaxial de ligas Al-Si. Mais informações podem ser encontradas na dissertação de Mestrado de Juan Marcelo Rojas Arango [30].

Foram utilizadas ligas de composição nominal Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si (frações em peso), preparadas a partir de alumínio comercialmente puro (Al-CP 99,97% Al) e silício grau metalúrgico (Si-GM 99,6% Si). Nos ensaios realizados com inoculante, foi adicionado ao metal líquido inoculante na forma de uma liga-mãe Al-3%Ti-1%B, em formato de vareta, para se atingir o teor nominal de 0,05%Ti.

As ligas metálicas foram preparadas a 760°C e então vazadas em um sistema de solidificação que consistiu em um molde cilíndrico com comprimento de 0,4 m e raio de 0,075 m de areia-resina contendo três termopares conectados a um sistema de aquisição de dados, esquematizado na figura 4.2. Os termopares utilizados nos ensaios eram do tipo K e podem apresentar um erro padrão de  $\pm 2,2^{\circ}\text{C}$  ou  $\pm 0,75\%$  da temperatura medida, conforme norma ASTM E230 [34].

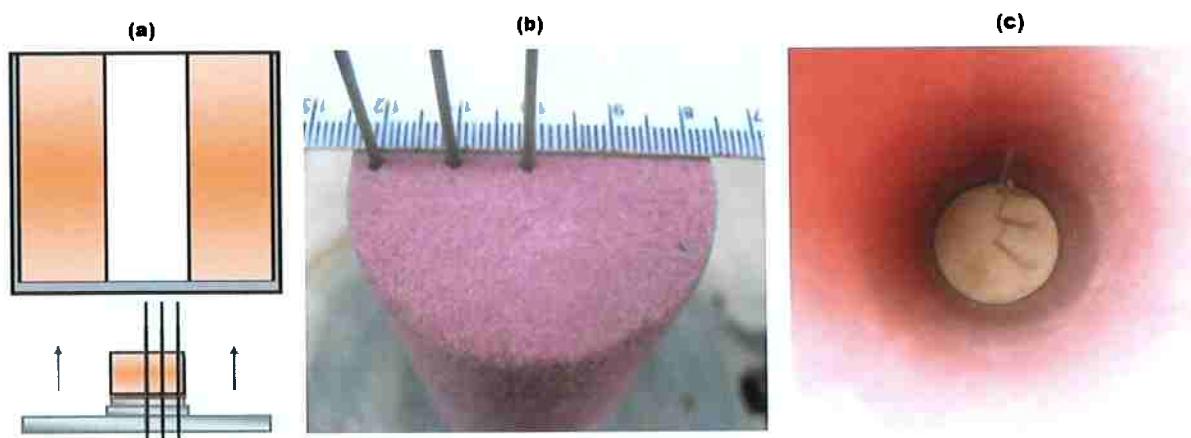


Figura 4.2 - Molde com o sistema de termopares utilizado nos ensaios: (a) Representação gráfica da cavidade cilíndrica e base do molde, (b) Posição dos termopares na base do molde e (c) Cavidade cilíndrica e base contendo os termopares [30].

Durante o vazamento, que demorou aproximadamente 15 segundos, o molde permaneceu inclinado aproximadamente 60° para evitar o aprisionamento de bolhas resultantes da agitação do metal líquido durante a queda para o interior da cavidade cilíndrica, conforme esquematizado na figura 4.3. Após o vazamento, uma tampa

cerâmica foi posicionada sobre a cavidade para evitar perdas térmicas pelo topo. Dessa forma, pode-se considerar que há transferência de calor apenas no sentido radial.

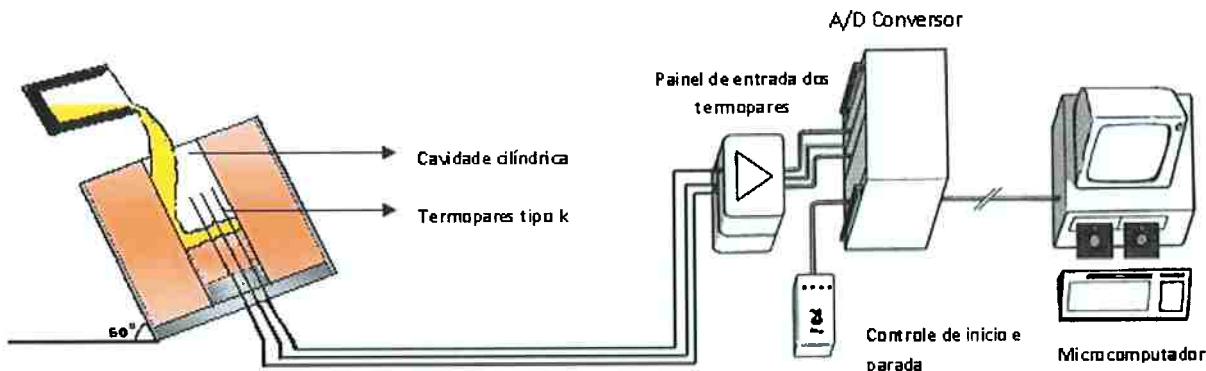


Figura 4.3 - Desenho esquemático do sistema de solidificação completo [30].

### 4.3 Simulações Realizadas

Em uma primeira análise, a solidificação de uma liga Al-7%Si foi simulada a partir do modelo determinístico implementado por Aguiar [6]. Nesta análise, visou-se verificar a capacidade do presente modelo em simular o processo de solidificação e as potencialidades desse modelo em calcular a curva de resfriamento; a evolução da fração de sólidos; a evolução da densidade de núcleos ativados que, por sua vez, está associado ao tamanho de grão final; e a evolução da distribuição de diâmetros dos grãos nos instantes iniciais da solidificação.

Em seguida, foi realizada uma análise paramétrica do presente modelo, de modo a avaliar o efeito de algumas variáveis de processo (taxa de resfriamento e quantidade de inoculante) e do tipo de inoculante (super-resfriamento médio e fator de forma da distribuição log-normal). Outro dado de entrada também avaliado foi o valor adotado para a temperatura *liquidus* (que está relacionado com a composição da liga), a fim de verificar a sensibilidade do modelo a esta variável, que pode conter erros experimentais.

Por fim, foram realizadas comparações entre os dados calculados pelo modelo determinístico utilizado e os obtidos experimentalmente por Arango [30]. Em seu trabalho, Arango utilizou três termopares, como mostrado na figura 4.2, para

acompanhar a solidificação de ligas de alumínio-silício de composição nominal 3, 7 e 11% sem ou com adição de inoculante.

No presente trabalho, esses termopares foram nomeados da seguinte maneira:  $T_0$  para o termopar mais interno,  $T_1$  para o intermediário e  $T_2$  para o mais externo. Com valores medidos da temperatura, foi calculado o fluxo de extração de calor de três diferentes maneiras: interpolação linear entre  $T_0$  e  $T_1$ , interpolação linear entre  $T_0$  e  $T_1$  e regressão linear, através dos métodos dos mínimos quadrados, dos três termopares. Uma quarta abordagem ainda foi utilizada, assumindo o fluxo de calor constante. Neste último caso, estabeleceu-se o REV no interior do metal e o seu contorno entre os termopares  $T_0$  e  $T_1$ .

As curvas de resfriamento calculadas através destes quatro procedimentos de cálculo do fluxo foram comparadas com os dados experimentais do termopar mais interno ( $T_0$ ) no item 5.3.1. A partir da abordagem que propiciou a melhor aderência com as curvas de resfriamento experimentais, calculou-se a evolução da fração de sólido em função da diminuição da temperatura e comparou-se a fração de eutético com a medida por Arango [30]. Numa última etapa de validação, comparou-se o tamanho de grão final com aquele medido experimentalmente.

Para realização das simulações, o algoritmo do modelo implementado por Aguiar [6] foi compilado no compilador CodeGear<sup>TM</sup> C++Builder<sup>®</sup> 2009. O código foi executado em um computador pessoal com processador Core i7 e com 6 Gb de memória RAM.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Qualitativa

Neste subitem, foi realizada uma análise qualitativa do modelo determinístico utilizado, de modo a verificar a capacidade do presente modelo em simular a solidificação de ligas metálicas e prever o tamanho de grão final. Os dados utilizados para a simulação estão apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Dados utilizados na análise qualitativa do modelo determinístico.

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
$R_{liq}$	Taxa de resfriamento (antes da solidificação)	1,0	K/s
$C_0$	Concentração inicial de soluto (Si)	6,3	%peso
$D_l$	Coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$	$m^2/s$
$D_s$	Coeficiente de difusão do silício no sólido	0,0	$m^2/s$
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$	m.K
$m_l$	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	-6,5	K/%peso
$k_0$	Coeficiente de partição	0,13	-
$T_L$	Temperatura <i>liquidus</i> da liga	891	K
$T_E$	Temperatura eutética	850	K
$\Delta H_f$	Calor latente de solidificação do alumínio puro	$9,50 \times 10^8$	J/m <sup>3</sup>
$\Delta H_{f, eut}$	Calor latente de solidificação do eutético	$1,31 \times 10^9$	J/m <sup>3</sup>
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$	$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
$\Delta T_n$	Super-resfriamento médio para nucleação	8,0	K
$\sigma_\phi$	Fator de forma da distribuição de super-resfriamentos	1,0	-
$n_0$	Densidade máxima de partículas	$4,0 \times 10^7$	$m^{-3}$
N	Número de classes de grãos	1000	-
$\Delta t$	Passo de tempo	0,001	s

Em todas as simulações, os valores de  $\Gamma$  (coeficiente de Gibbs-Thomson),  $m_l$  (inclinação da linha *liquidus*),  $k_0$  (coeficiente de partição),  $T_E$  (temperatura eutética),  $\Delta H_f$  (calor latente de solidificação do alumínio puro) e  $\overline{\rho c_p}$  (calor específico

volumétrico) foram obtidos da compilação de dados sobre propriedades para as ligas de alumínio-silício levantada por Gandin [35]. Já o calor latente de solidificação do eutético foi obtido a partir de dados do Smithells Metals Reference Book [36] para o calor latente de solidificação do silício puro, que é igual a  $4,22 \times 10^9$  J/m<sup>3</sup>. Foi assumido que a composição do eutético é dada pelo diagrama de fases da figura 3.2. Dessa forma, a composição, em massa, do eutético é de aproximadamente 89% de alumínio primário e 11% de silício. A partir desta composição, foi aplicada a regra das misturas para o calor de solidificação do eutético, obtendo-se o valor de  $1,31 \times 10^9$  J/m<sup>3</sup>.

Os resultados dessa simulação são apresentados nas figuras 5.1 a 5.5. Como pode ser visto na figura 5.1, o presente modelo tem a capacidade de simular a curva de resfriamento durante toda a solidificação e durante o resfriamento posterior até a temperatura ambiente. Esta era uma das limitações do modelo proposto por Quested e Greer [5], que simula apenas o crescimento globulítico que ocorre no início da solidificação, não considerando a interação entre os campos de soluto ou o encontro ("impingement") entre estes grãos. Este encontro afeta significativamente o crescimento dos grãos nos estágios mais avançados da solidificação.

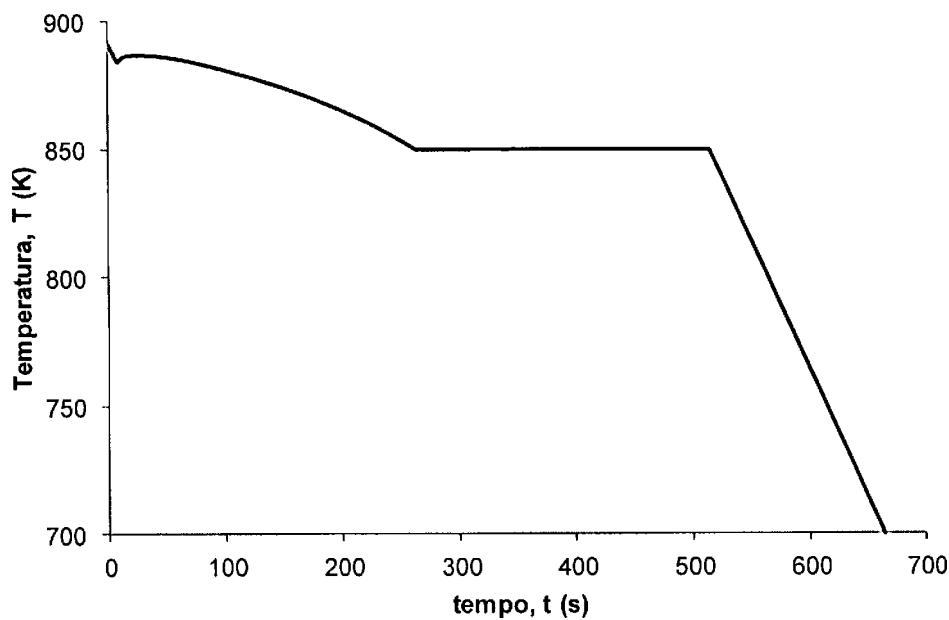


Figura 5.1 - Curva de resfriamento para as condições apresentadas na tabela 5.1.

Na figura 5.2, a curva de resfriamento está associada a evolução das frações de grãos, de sólido primário e de eutético em função do tempo. Quando a fração de grãos atinge o valor unitário, todo o sistema será composto por sólido (primário e eutético) e líquido interdendrítico. Esse valor é atingido rapidamente porque foi aplicada a correção de Avrami para corrigir a sobreposição e encontro ("impingement") entre os envelopes de grão. No presente modelo, a partir do instante (a), inicia-se a solidificação eutética, mas continua-se o cálculo da fração de sólido primário simultaneamente ao cálculo da fração de eutético. Essa abordagem é menos simplificada do que aquela conduzida por Lameiras e Martorano [16], onde o cálculo da fração sólido primário é interrompido e considera-se que todo o sólido que se forma é eutético. Entretanto, apesar do equacionamento mais robusto, o resultado do presente modelo também indica que todo o sólido formado a partir do instante (a) é eutético, uma vez que a fração de sólido primário mantém-se constante.

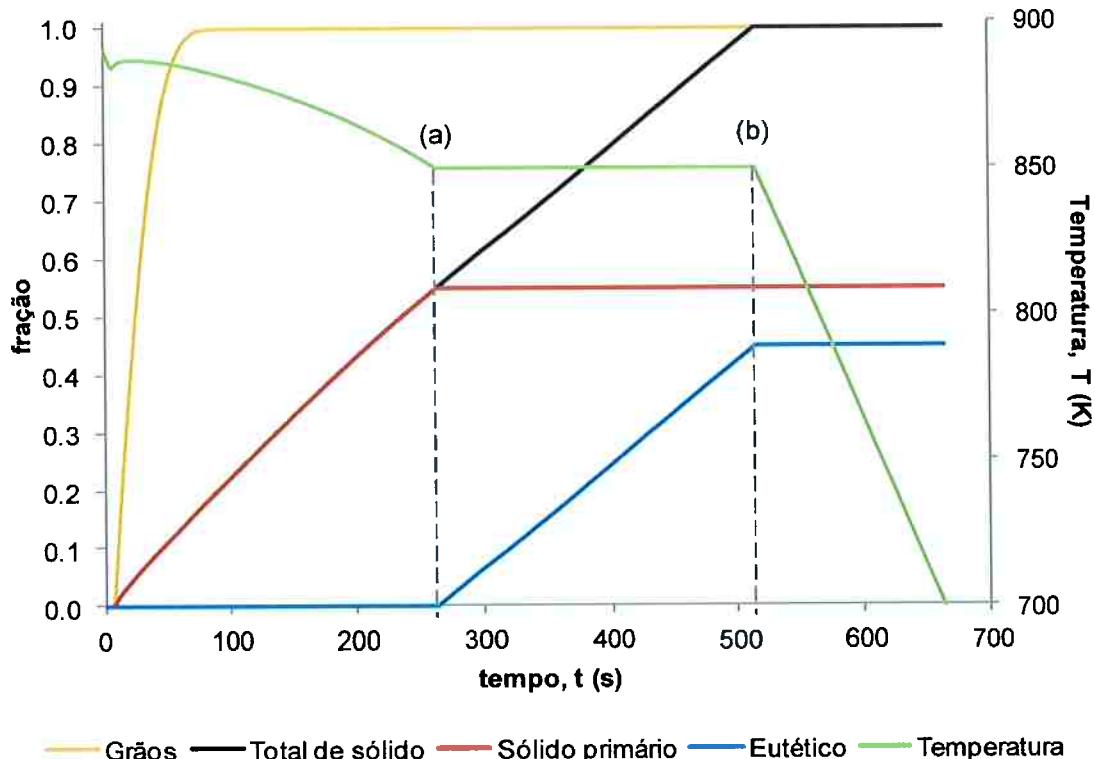


Figura 5.2 - Evolução das frações de grãos, sólido total, sólido primário e eutético. As linhas tracejadas verticais marcam o início (a) e término (b) da solidificação do eutético.

A figura 5.3 ilustra a evolução da concentração de soluto nos líquidos inter e extradendrítico. A curva referente ao líquido extradendrítico foi interrompida no momento em que a fração deste líquido torna-se nula. A partir deste momento, que ocorre antes da temperatura eutética, todos os grãos tornam-se coesos, não existindo mais o crescimento de grão. Dessa forma, o eutético se formará apenas entre os braços dendríticos e não entre os grãos. Nos instantes iniciais da curva referente ao líquido interdendrítico, há um pico de concentração, que está associado à recalescência na curva de resfriamento. Como uma das hipóteses assumidas na implementação do presente modelo é a de equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido interdendrítico, a concentração no líquido interdendrítico está relacionada com a composição através do diagrama de fases (figura 3.2). Na recalescência, há um mínimo local na temperatura, que relaciona-se a um máximo local na curva de composição em função do tempo, uma vez que a linha *liquidus* decresce com o aumento da composição.

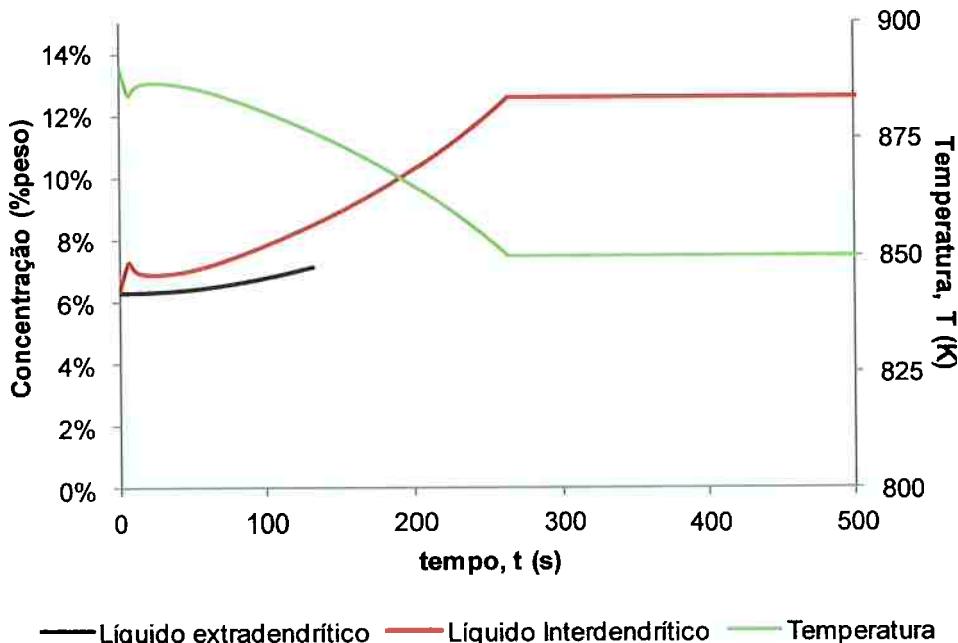


Figura 5.3 - Evolução das concentrações de silício no líquido extradendrítico e interdendrítico.

A figura 5.4 também apresenta a evolução da densidade de núcleos ativados em função do tempo. A partir da densidade de núcleos final ( $n$ ), é possível calcular o tamanho de grão final através da equação abaixo [4]:

$$TG_{médio} = \left( \frac{0,5}{n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (73)$$

Ainda em relação à figura 5.4, verifica-se que ocorre ativação dos núcleos apenas antes da temperatura mínima na recalescência. Nos primeiros instantes após essa temperatura mínima, a não ativação pode ser explicada pelo fato da temperatura local aumentar, causando uma diminuição do super-resfriamento do líquido. Após um intervalo maior de tempo, a temperatura atinge um valor máximo e passa a decair novamente, atingindo valores menores que no ponto de mínimo na recalescência. No entanto, mesmo assim não se verifica a ativação de novos núcleos. Isto ocorre devido à rejeição de soluto durante a solidificação para o líquido extradendrítico, como observado anteriormente na figura 5.3. O aumento da concentração de soluto diminui o super-resfriamento do líquido pois diminui a temperatura liquidus, impedindo a ativação de novos núcleos. É por este motivo que a simulação apenas dos instantes iniciais da solidificação realizada por Greer et. al. [4] e Quested e Greer [5] permite a determinação do tamanho de grão final, pois após estes instantes não ocorre a nucleação de novos grãos.

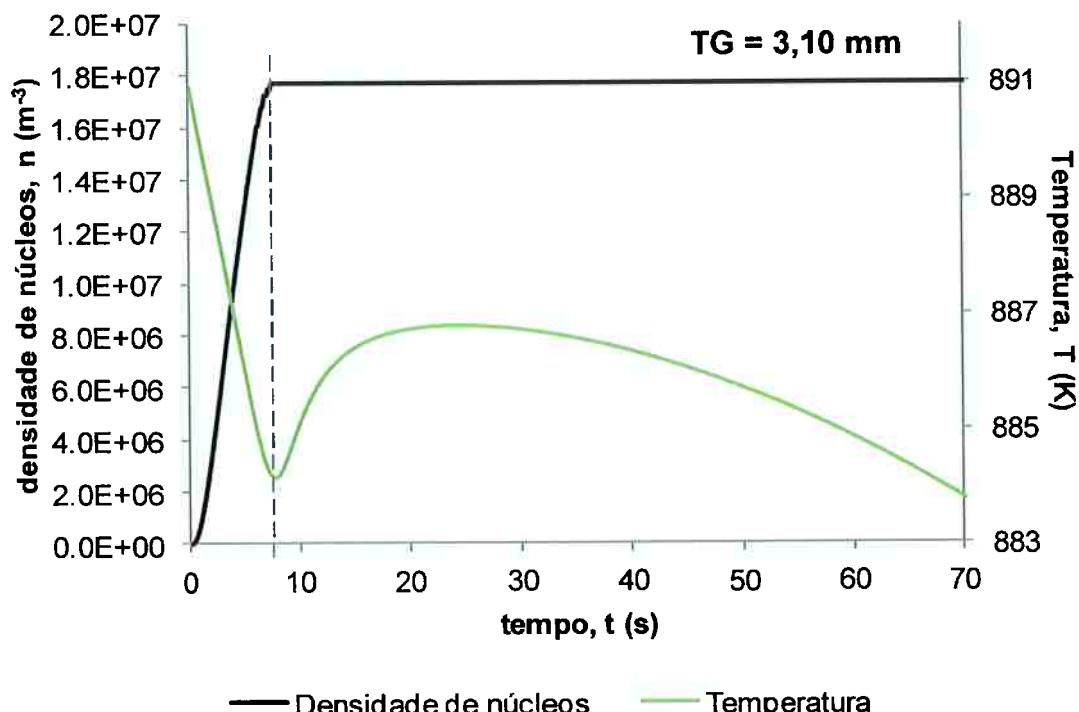
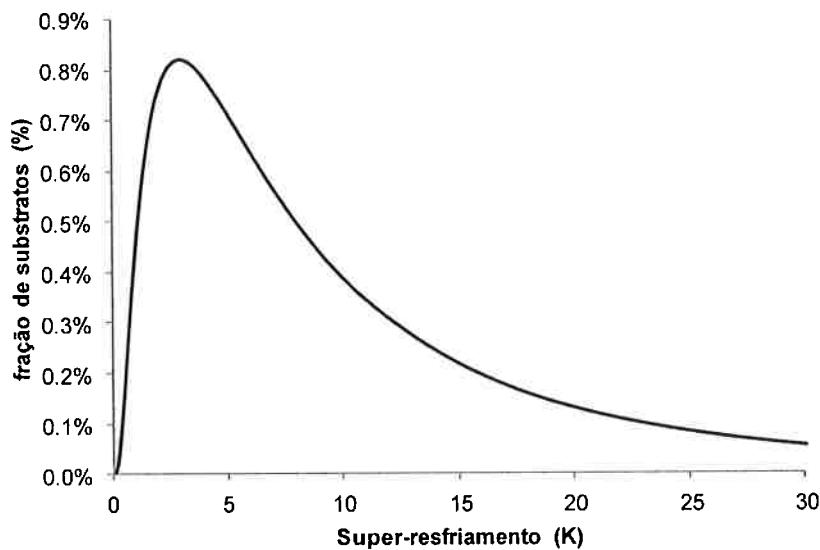
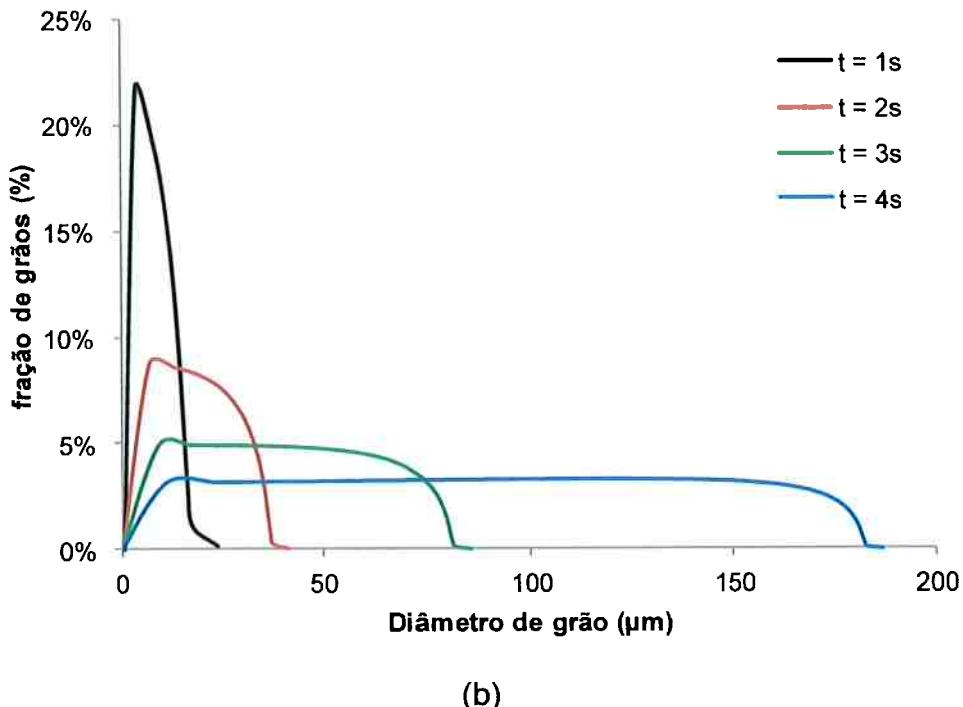


Figura 5.4 - Evolução da densidade de núcleos e tamanho médio de grão final. A linha tracejada marca a temperatura mínima da recalescência.

A figura 5.5 mostra a evolução da distribuição de diâmetros de grão nos instantes iniciais da solidificação. Nesta figura, é possível verificar a rápida mudança na distribuição de tamanhos de grão no início da solidificação, enquanto a nucleação de novos grãos ainda está ocorrendo. A possibilidade de acompanhar essa evolução nos instantes iniciais só é possível com a introdução das classes de grãos, proposta por este modelo. Essa abordagem, contudo, não pode ser estendida para os instantes finais da solidificação porque o efeito de encontro dos grãos ("impingement") só é contabilizado no cálculo da fração total de sólidos.



(a)



(b)

Figura 5.5 - (a) Distribuição log-normal de super-resfriamento para ativação dos substratos. (b) Evolução da distribuição de diâmetros de grão com o tempo para instantes iniciais da solidificação.

## 5.2 Análise Paramétrica

Neste subitem, foi realizada uma análise paramétrica do modelo utilizado. Foram avaliados os efeitos de variáveis de processo (taxa de resfriamento e quantidade de inoculante) e do tipo de inoculante (super-resfriamento médio e fator de forma da distribuição log-normal). Também foi avaliado o efeito da temperatura *liquidus* nos resultados da simulação, o que auxiliará durante a comparação a ser realizada posteriormente entre os resultados do modelo e os dados experimentais. Foram conduzidas diversas simulações onde as variáveis que não estiverem sendo alteradas foram mantidas nos valores apresentados na tabela 5.2 (caso de referência).

Tabela 5.2 - Dados de referência para a análise paramétrica. As linhas destacadas em negrito correspondem às variáveis estudadas na análise paramétrica.

Símbolo	Parâmetro	Valor	Unidade
$R_{liq}$	<b>Taxa de resfriamento</b>	1,0	K/s
$C_o$	<b>Concentração inicial de soluto (Si)</b>	6,3	%peso
$D_l$	Coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$	$m^2/s$
$D_s$	Coeficiente de difusão do silício no sólido	0,0	$m^2/s$
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$	m.K
$m_l$	Inclinação da linha liquidus	-6,5	K/%peso
$k_o$	Coeficiente de partição	0,13	-
$T_L$	<b>Temperatura <i>liquidus</i> da liga</b>	891	K
$T_E$	Temperatura eutética	850	K
$\Delta H_f$	Calor latente de solidificação do alumínio puro	$9,50 \times 10^8$	J/m <sup>3</sup>
$\Delta H_{f, eut}$	Calor latente de solidificação do eutético	$1,31 \times 10^9$	J/m <sup>3</sup>
$\overline{\rho c_p}$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$	J.m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup>
$\Delta T_n$	<b>Super-resfriamento médio para nucleação</b>	8,0	K
$\sigma_\phi$	<b>Fator de forma da distribuição de super-resfriamentos</b>	1,0	-
$n_o$	<b>Densidade máxima de partículas</b>	$4,0 \times 10^7$	m <sup>-3</sup>
N	Número de classes de grãos	1000	-
$\Delta t$	Passo de tempo	0,001	s

### 5.2.1 Análise do Efeito da Taxa de Resfriamento

Nestas simulações, as taxas de resfriamento imediatamente antes do início da solidificação foram 0,1 K/s, 1,0 K/s e 10,0 K/s. Deste modo, é possível utilizar a equação (52) para o cálculo de  $\dot{Q}$ . As demais condições foram mantidas de acordo com a tabela 5.2. A figura 5.6 mostra a curva de resfriamento em toda a sua extensão para as taxas iguais a 1,0 e 10,0 K/s. A partir desta figura, pode-se verificar que a taxa de resfriamento tem forte influência sobre o formato global da curva de resfriamento.

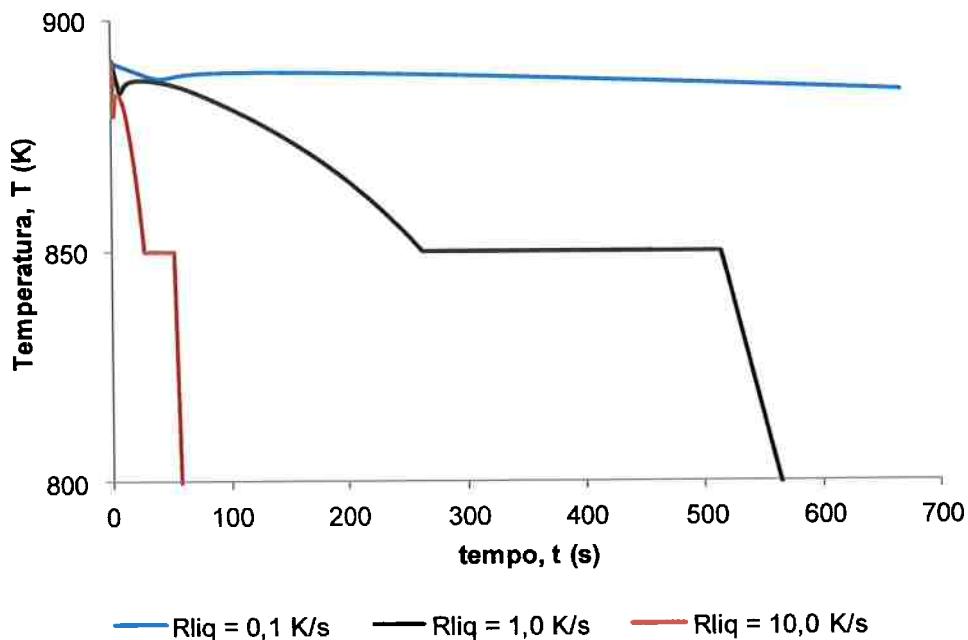


Figura 5.6 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes valores de taxa de resfriamento ( $R_{liq}$ ).

A figura 5.7 mostra o detalhe das curvas de resfriamento na região da recalescência e a evolução da densidade de núcleos ativados. Observa-se na figura 5.7 que, com o aumento da taxa de resfriamento, o máximo super-resfriamento atingido antes da recalescência (coincidente com a mínima temperatura) é maior, fazendo com que um número maior de núcleos seja ativado. Em virtude disso, o tamanho de grão final diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Este resultado é consistente com observações experimentais, pois sabe-se que um aumento da taxa de resfriamento leva a estruturas de grão mais refinadas. A figura 5.7 mostra também que o intervalo para nucleação foi de aproximadamente 1 segundo para a taxa de resfriamento de 10 K/s, enquanto aumentou para cerca de 7 segundos e 42 segundos para as taxas de 1 e 0,1 K/s, respectivamente.

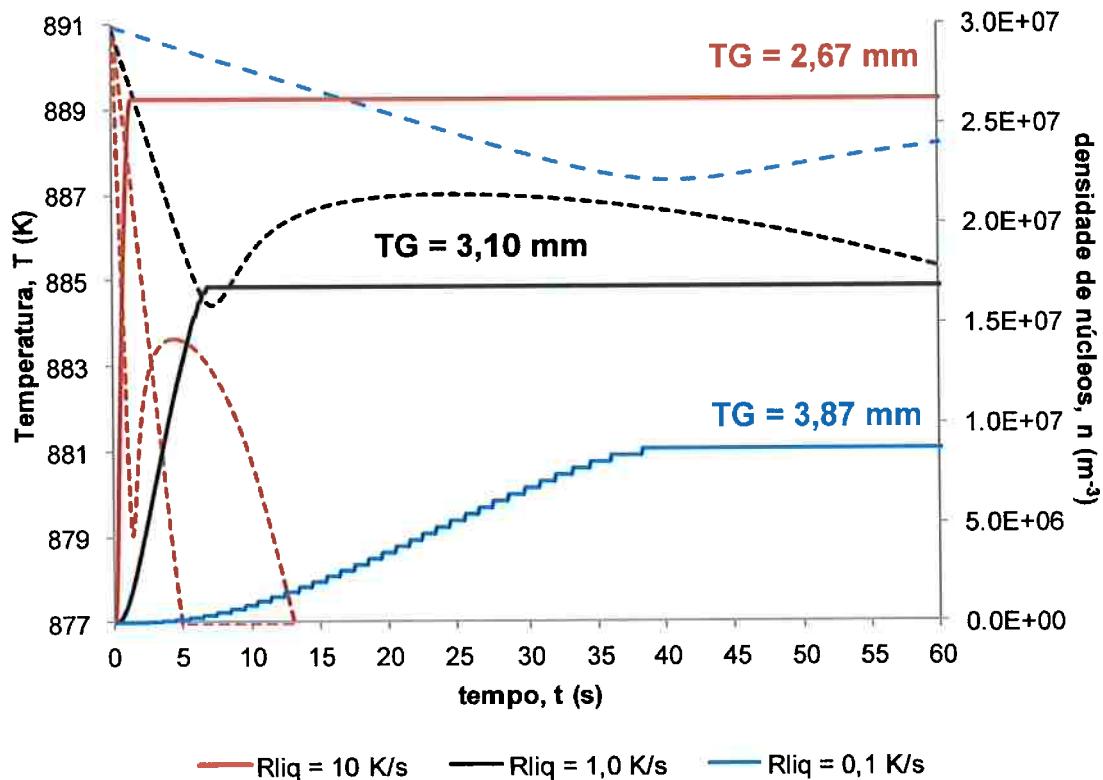


Figura 5.7 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes valores de taxa de resfriamento. Em linhas tracejadas, detalhe das curvas de resfriamento na região da recalescência. Os tamanhos médios de grão finais (após a solidificação completa) também estão indicados.

### 5.2.2 Análise do Efeito da Temperatura Liquidus

A análise do efeito da temperatura *liquidus* nos resultados da simulação auxiliará no momento de comparar os resultados do modelo com os resultados experimentais. Existe um erro na estimativa desta temperatura e o presente item mostrará se este erro pode afetar significativamente os resultados do modelo. Nestas simulações, a temperatura *liquidus* foi alterada através de variações na composição inicial da liga. Para que a temperatura *liquidus* assumida fosse igual a 881, 891 ou 901K, adotaram-se composições iniciais de, respectivamente, 7,8%, 6,3% e 4,8% Si. Os demais parâmetros foram mantidos iguais aos da tabela 5.2.

Como pode ser observado nas figura 5.8, o formato global da curva de resfriamento não sofre grande alteração com a variação da temperatura *liquidus*. O que ocorre é uma translação vertical da curva antes da temperatura eutética. Contudo, com o aumento da concentração inicial de soluto na liga, a difusão deste

sólido passa a limitar o crescimento dos grãos, fazendo com que um maior super-refriamento seja atingido. Com um super-refriamento maior, há a ativação de um maior número de substratos, diminuindo o tamanho de grão final, como mostrado na figura 5.9. Contudo, o efeito sobre o tamanho de grão é relativamente pequeno: um aumento de 10 K na temperatura *liquidus* (de 891 K para 901 K) provocou um aumento da ordem de 4% no tamanho de grão; no outro sentido, uma redução de 10 K (de 891 K para 881 K) provoca uma diminuição de aproximadamente 3% no tamanho de grão. Ambas as alterações são menores que o desvio padrão das medidas experimentais, que é da ordem de 10% [30]. Isto significa que os erros envolvidos na estimativa da temperatura *liquidus* e da composição da liga não são propagados para o cálculo do tamanho de grão final, apesar de alterarem significativamente as curvas de refriamento. Isto permite variar a temperatura *liquidus* em relação ao seu valor tabelado e a composição da liga a fim de melhorar a aderência entre as curvas de refriamento experimentais e as simuladas.

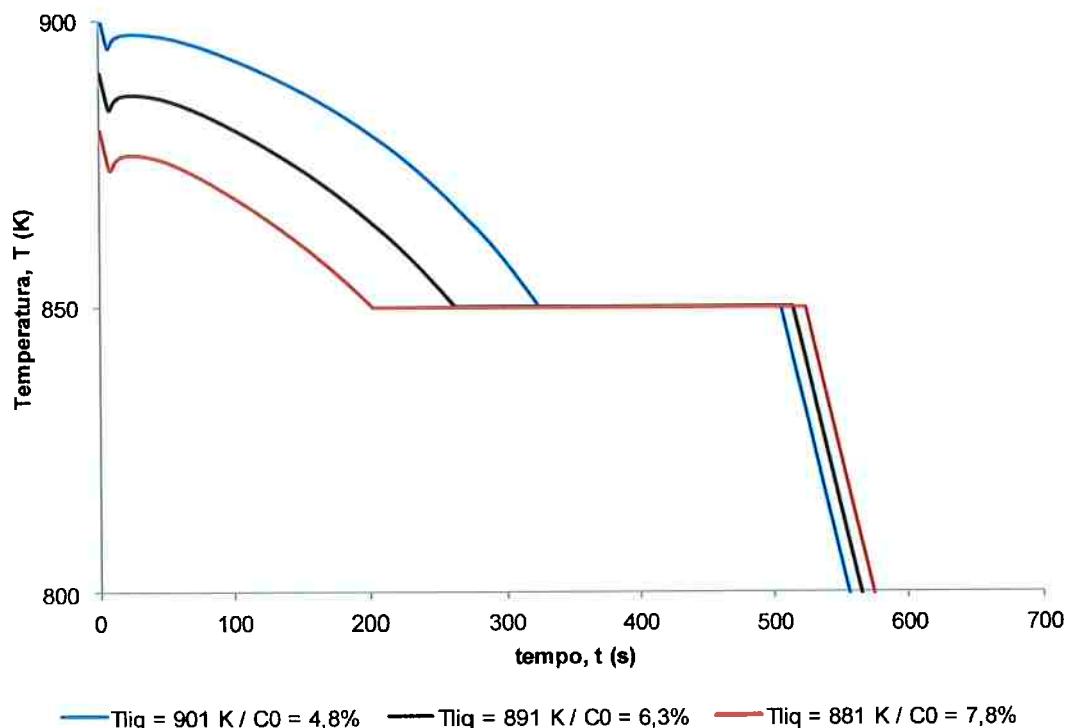


Figura 5.8 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes valores da temperatura *liquidus* ( $T_{liq}$ ).

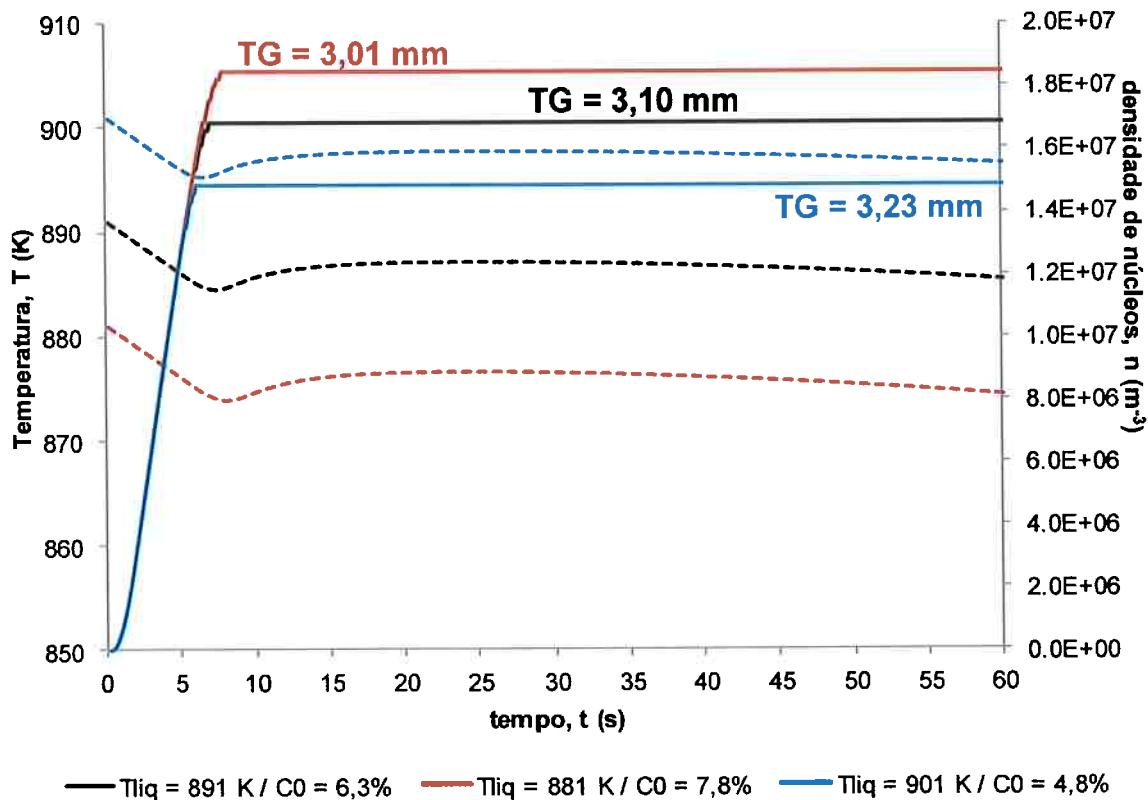


Figura 5.9 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes valores de taxa de resfriamento. Em linhas tracejadas, detalhe das curvas de resfriamento na região da recalescência. Os tamanhos médios de grão (após o final da solidificação) também estão indicados.

Apesar da variação da temperatura *liquidus* através de alterações da composição não afetar significativamente o tamanho de grão final, essas variações têm forte efeito sobre a fração de eutético. Ao passo que para  $T_{\text{liq}} = 881 \text{ K}$  ( $C_0 = 7.8\%$ ), a fração de eutético calculada foi de aproximadamente 57%, com o aumento de 10 K para  $T_{\text{liq}} = 891 \text{ K}$  ( $C_0 = 6.3\%$ ), houve uma diminuição da fração de eutético para 45% (redução de 22%); com um novo aumento de 10 K para  $T_{\text{liq}} = 901 \text{ K}$ , a fração de eutético foi calculada em 32% (redução de 29%). Este comportamento pode ser visualizado na figura 5.8, onde o patamar da reação eutética aumenta de extensão com a diminuição da temperatura *liquidus*.

### 5.2.3 Análise do Efeito da Quantidade de Inoculante

Neste subitem, foi avaliado o efeito da quantidade de inoculante adicionada ao banho líquido. Sabe-se que o que o aumento desta quantidade leva a uma estrutura de grãos mais refinadas e a modificações nas curvas de resfriamento [3-5].

No modelo determinístico utilizado, a quantidade de inoculante pode ser alterada variando-se o parâmetro  $n_0$ , definido na equação (38), que determina a densidade total de número de partículas de inoculante ou a densidade máxima de grãos, uma vez que foi assumido que apenas um grão poderia nuclear sobre uma partícula de inoculante. Os demais parâmetros foram obtidos iguais aos da tabela 5.2.

A figura 5.10 mostra a curva global de resfriamento obtidas nessas simulações para valores de  $n_0$  iguais a  $4,0 \times 10^5$ ,  $4,0 \times 10^7$  e  $4,0 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$ . Como pode ser visto nesta figura, a variação da quantidade de inoculante não altera o formato global da curva, mas apenas a região da recalescência, que está apresentada em detalhes na figura 5.11.

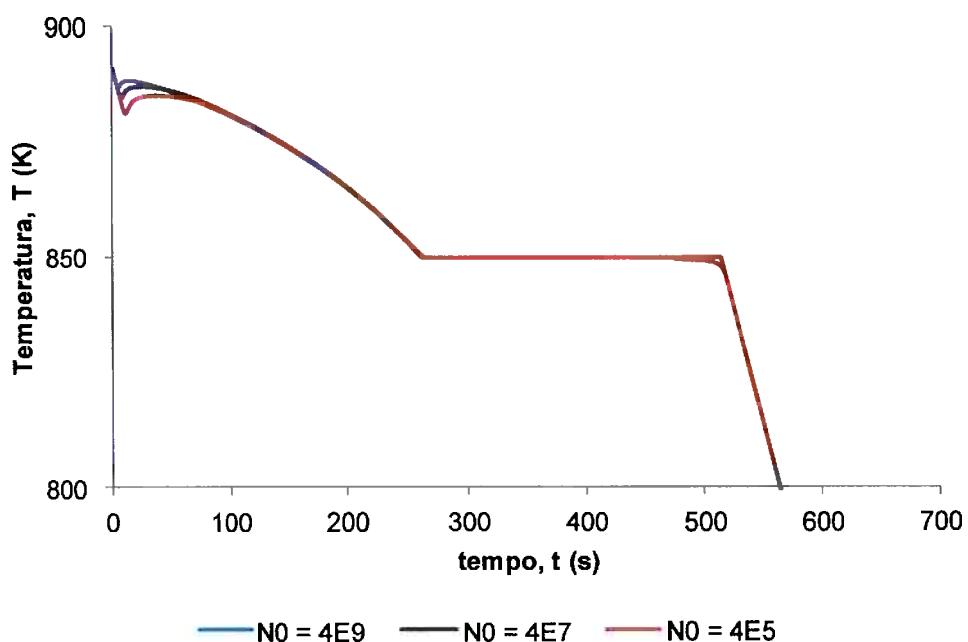


Figura 5.10 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes densidades máximas de núcleos.

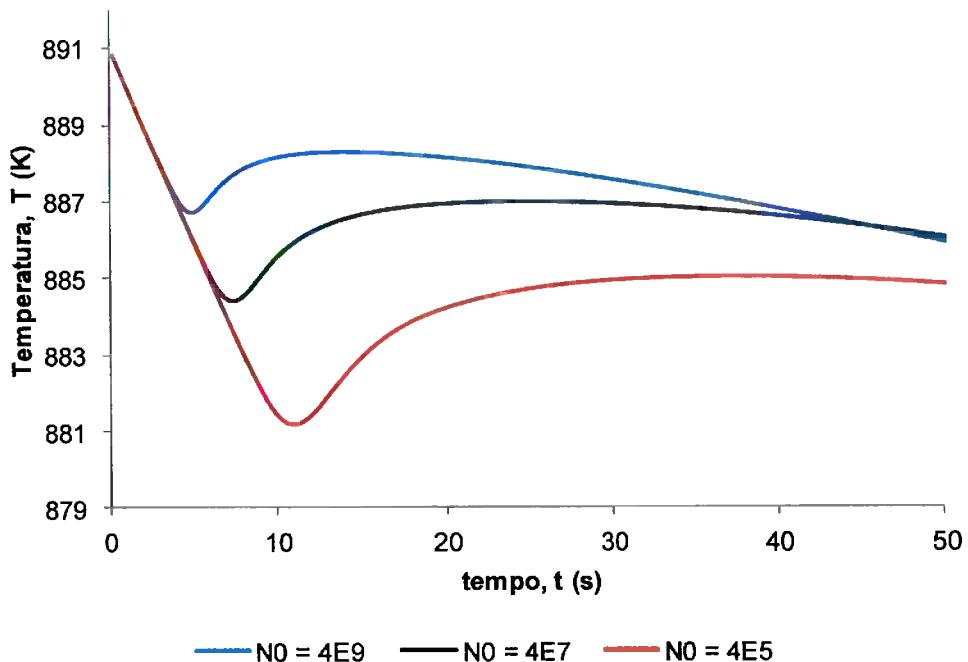


Figura 5.11 - Detalhe da região da recalescência para diferentes densidades máximas de núcleos.

Pode-se verificar que o aumento da adição de inoculante levou a recalescência a ocorrer mais cedo e em uma temperatura maior. Isto ocorre porque a adição de inoculantes faz com que um maior número de núcleos seja ativado para um mesmo super-resfriamento, como mostrado na figura 5.12. Esses núcleos passam a crescer e a fração de sólido evolui mais rapidamente quando comparado com níveis menores de adição de inoculante, pois existe uma maior quantidade de grãos no sistema com a mesma fração de sólido, resultando em uma fração de sólido maior. Desta forma, o calor latente é liberado em taxas maiores em instantes anteriores, causando o aumento da temperatura e, portanto, a formação da recalescência mais cedo.

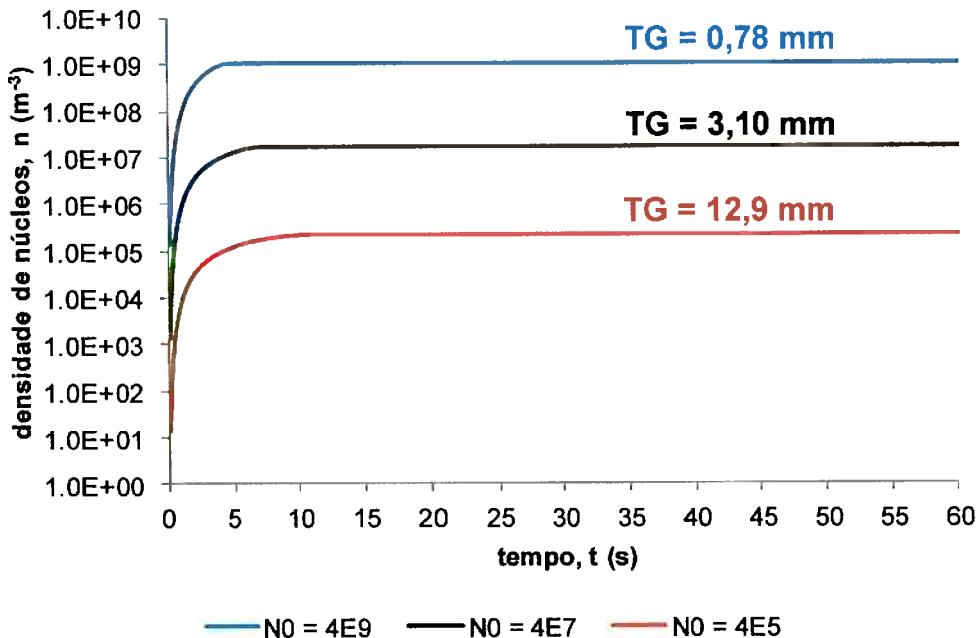


Figura 5.12 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes densidade máximas. O tamanho de grão final também está indicado.

#### 5.2.4 Análise do Efeito do Tipo de Inoculante

##### Efeito do Super-Resfriamento Médio para Nucleação ( $\Delta T_n$ )

Nestas simulações, o efeito do super-resfriamento médio para nucleação, definido na equação (38) para a distribuição log-normal, foi analisado. Para tal, seu valor foi assumido igual a 4, 8 ou 12 K, enquanto os outros parâmetros foram mantidos iguais aos da tabela 5.2.

A figura 5.13 apresenta as três distribuições log-normal utilizadas durante as simulações. Pode-se verificar que, com uma redução do super-resfriamento médio, a distribuição é deslocada para a esquerda, evidenciando que uma maior quantidade de núcleos será ativada para o mesmo super-resfriamento local. Isto acarretaria em um efeito semelhante ao aumento da quantidade de inoculante, discutido no item anterior, contudo, como pode ser observado nas figuras 5.14 e 5.15, o efeito é bem menos pronunciado. Na figura 5.14, nota-se que não há alterações significativas no formato da curva global de resfriamento.

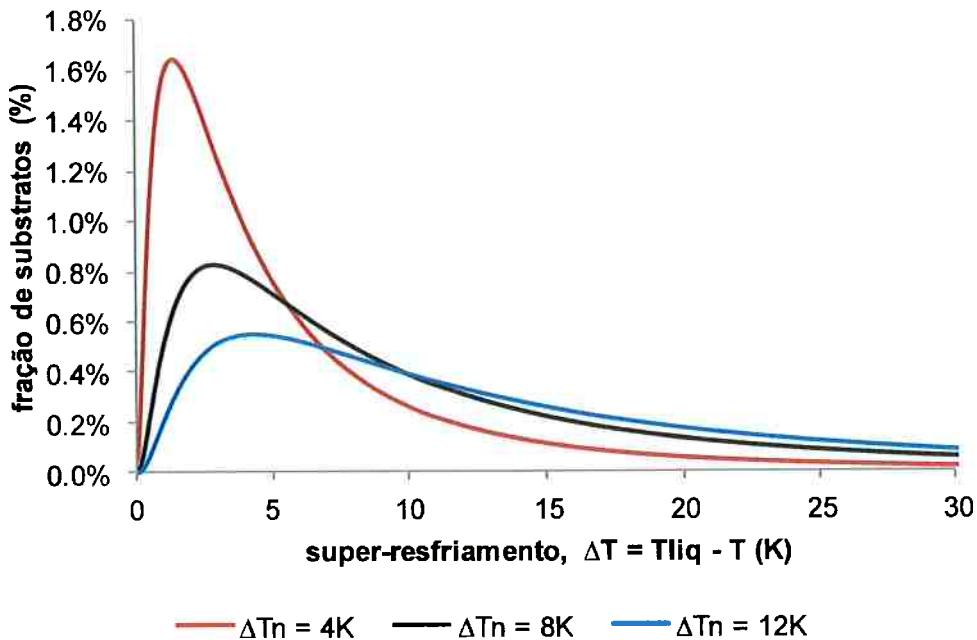


Figura 5.13 - Distribuição log-normal de super-resfriamentos para ativação dos substratos. Nas três distribuições, o fator de forma,  $\sigma_\phi$ , utilizado foi igual a 1.

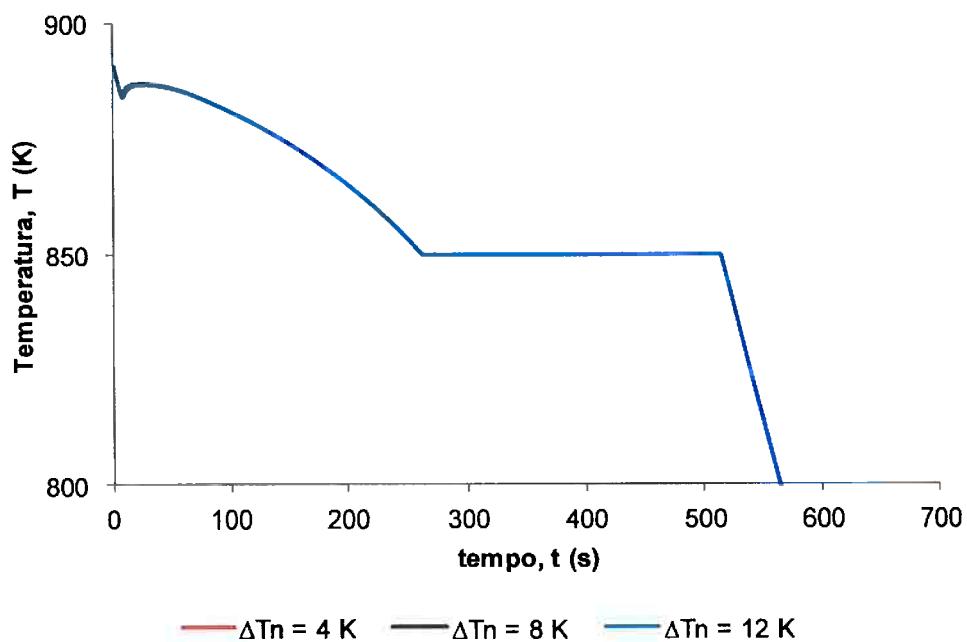


Figura 5.14 - Curvas de resfriamento calculadas para diferentes super-resfriamentos médios.

Na figura 5.15, que mostra em detalhes a região da recalescência, nota-se que uma redução do super-resfriamento médio para nucleação provoca a ocorrência da recalescência em temperaturas maiores e mais cedo, como esperado.

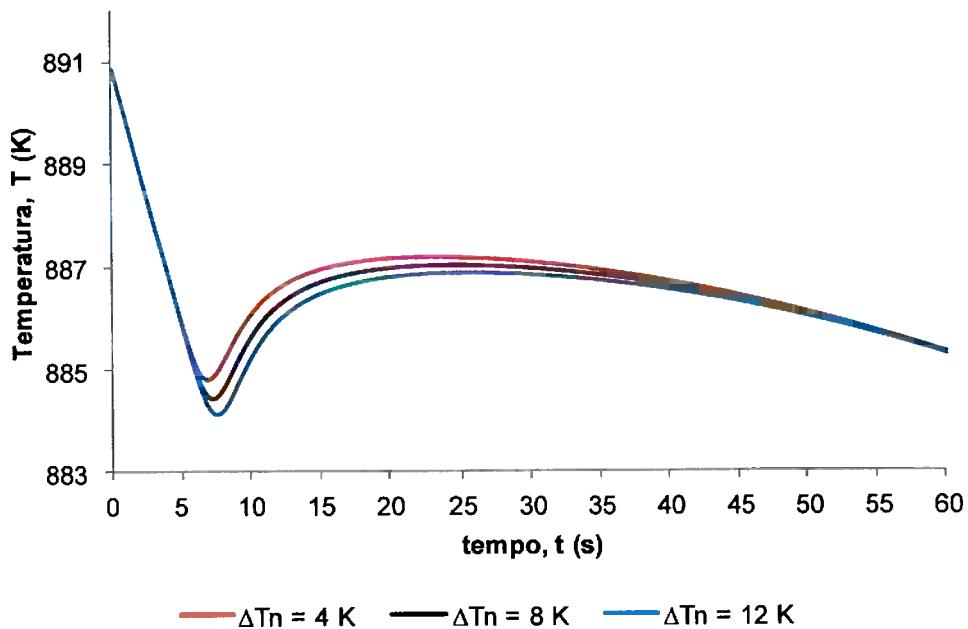


Figura 5.15 - Detalhe da região da recalescência para diferentes super-resfriamentos médios.

Como a alteração da temperatura mínima na recalescência é relativamente pequena, a variação da densidade de núcleos ativados também é pouco significativa. Um aumento de 200% em relação ao super-resfriamento de 4 K, ou seja, aumentando-se o super-resfriamento médio de 4 a 12 K, provoca um aumento no tamanho de grão final de apenas 32% (de 2,67 para 3,52 mm), como mostrado na figura 5.16.

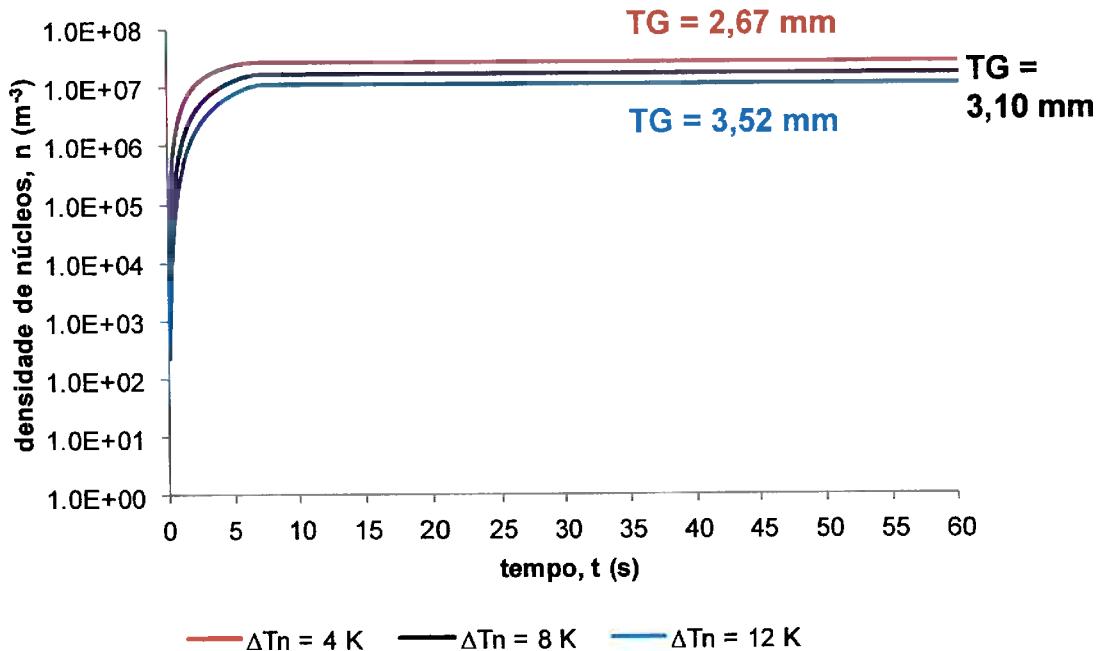


Figura 5.16 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes super-resfriamentos médios. O tamanho de grão final também está indicado.

### Efeito do Fator de Forma ( $\sigma_\phi$ )

Nestas simulações, o efeito do fator de forma da distribuição log-normal, definido na equação (38), foi analisado. Para realização dessa análise, seu valor foi assumido igual a 0,1, 1 ou 10, enquanto os outros parâmetros foram mantidos iguais aos da tabela 5.2.

A figura 5.17 apresenta as três distribuições log-normal utilizadas durante as simulações. O efeito do fator de forma sobre o formato da distribuição não é tão intuitivo quanto o efeito do desvio padrão sobre as distribuições gaussianas (normais). Para valores cada vez menores que 1,0 formato da distribuição aproxima-se do formato de uma distribuição normal, com aumento da simetria em relação ao super-resfriamento médio. Já para fatores de forma cada vez maiores que 1, a distribuição deforma-se ainda mais a esquerda.

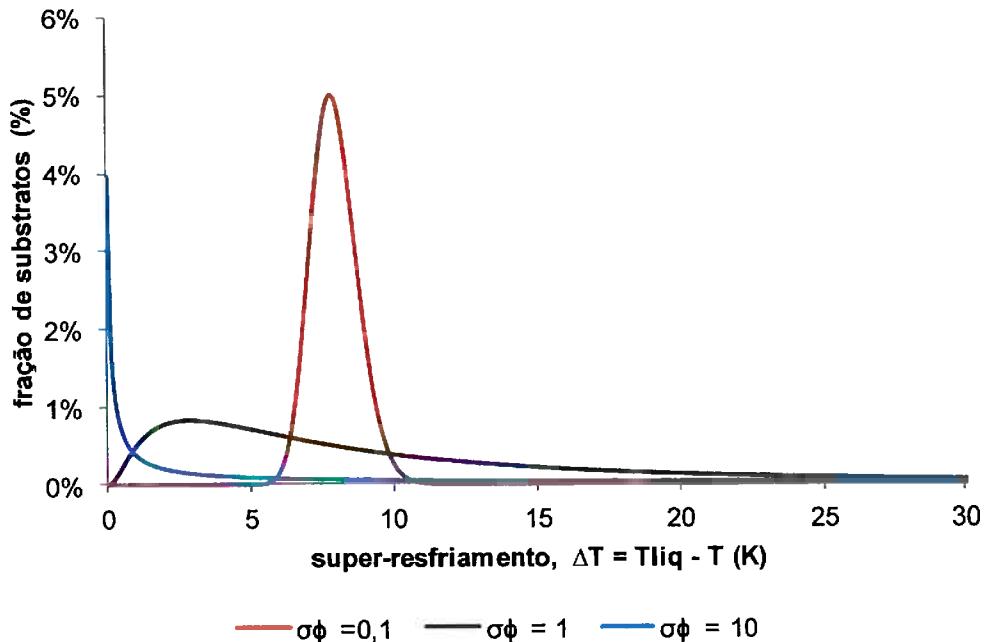


Figura 5.17 - Distribuição log-normal de super-resfriamentos para ativação dos substratos. Nas três distribuições, o super-resfriamento médio,  $\Delta T_n$ , utilizado foi igual a 8 K.

De maneira similar ao efeito do super-resfriamento médio, o efeito do fator de forma não é significativo sobre o formato global da curva de resfriamento, como apresentado na figura 5.18.

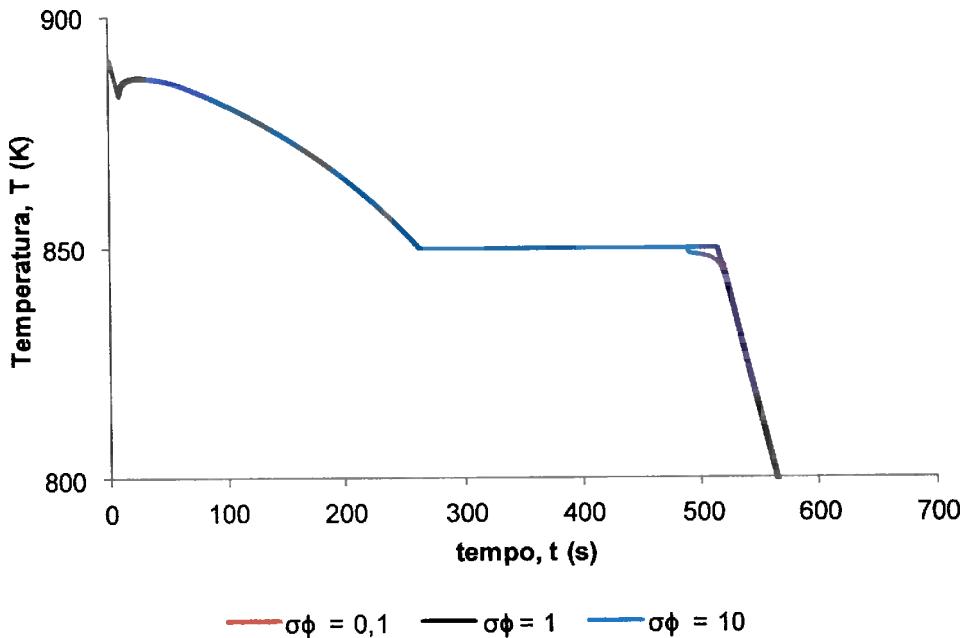


Figura 5.18 - Curvas de resfriamentos calculada para diferentes fatores de forma.

Já na figura 5.19, que detalha a região da recalescência, é possível verificar o efeito do fator de forma. Para fatores de forma pequenos (0,1), a temperatura mínima é menor, evidenciando que o tempo para ativação dos núcleos é maior, pois a maioria dos núcleos se forma em maiores super-resfriamentos (figura 5.17). Entretanto, o aumento de temperatura neste caso é mais acentuado. Isto ocorre porque a distribuição de super-resfriamentos (figura 5.17) é mais estreita, aproximando-se da nucleação instantânea, onde todos os núcleos seriam ativados praticamente no mesmo instante. Por outro lado, para o fator de forma 10, a distribuição é mais larga, de modo que o aumento de temperatura após a temperatura mínima é menos acentuado, o que está relacionado com um menor ativação dos núcleos, como apresentado na figura 5.20.

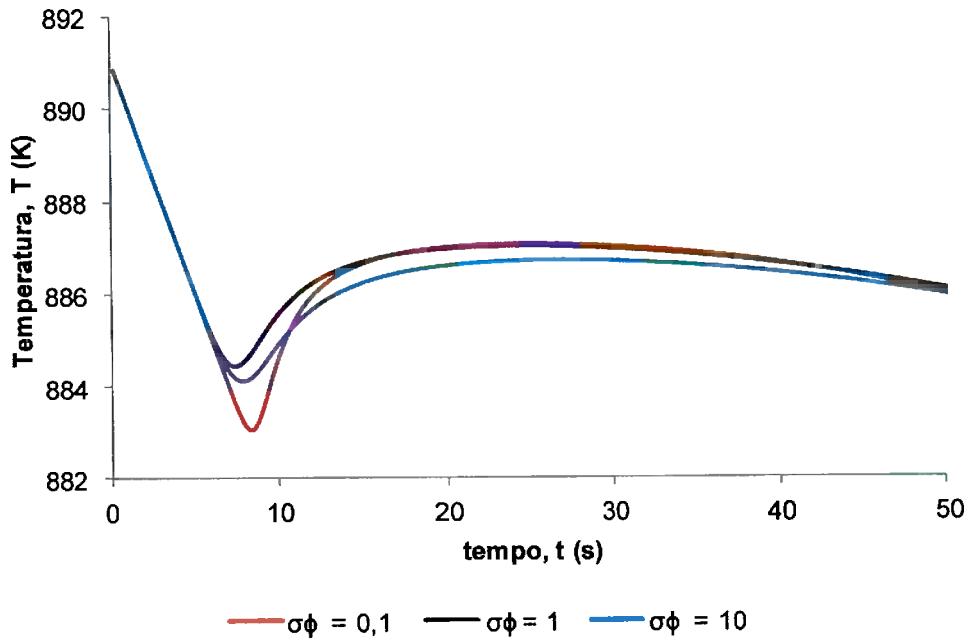


Figura 5.19 - Detalhe da região da recalescência para diferentes fatores de forma.

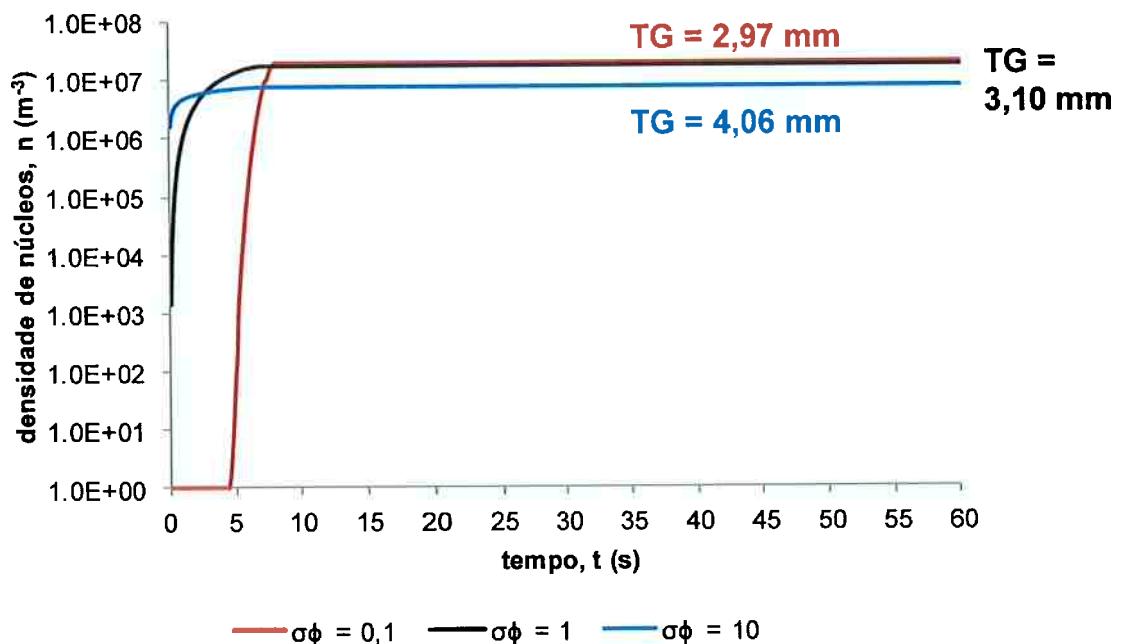


Figura 5.20 - Evolução da densidade de núcleos calculada para diferentes fatores de forma. O tamanho de grão final também está indicado.

Devido ao formato da distribuição variar muito com o fator de forma, o efeito deste sobre o tamanho de grão não pode ser analisado de maneira satisfatória com apenas três duplas ( $\sigma_\phi$ ;  $TG_{\text{médio}}$ ) ( (0,1; 2,97mm), (1; 3,10mm) e (10; 4,06mm), da figura 5.20). Em virtude disso, novas simulações foram realizadas a fim de avaliar o efeito do fator de forma sobre tamanho de grão final, uma vez que já foi discutido que o fator de forma tem pouco efeito sobre o formato da curva de resfriamento. Como as distribuições são muito estreitas, o passo de tempo foi diminuído e o número de classes foi aumentado para 0,00025 e 2500, respectivamente. As figuras 5.21 e 5.22 apresentam o efeito do fator de forma sobre o tamanho de grão, enquanto que a figura 5.23 apresenta o efeito do fator de forma sobre o formato da distribuição log-normal. Devido ao fato do efeito do fator de forma sobre o formato da distribuição ser distinto para valores maiores e menores que 1, o comportamento do tamanho de grão em função do fator de forma também possui dois comportamentos. Entretanto, é interessante destacar que no intervalo entre 0,2 e 3, o tamanho de grão se mantém aproximadamente constante e igual a 3,0 mm.

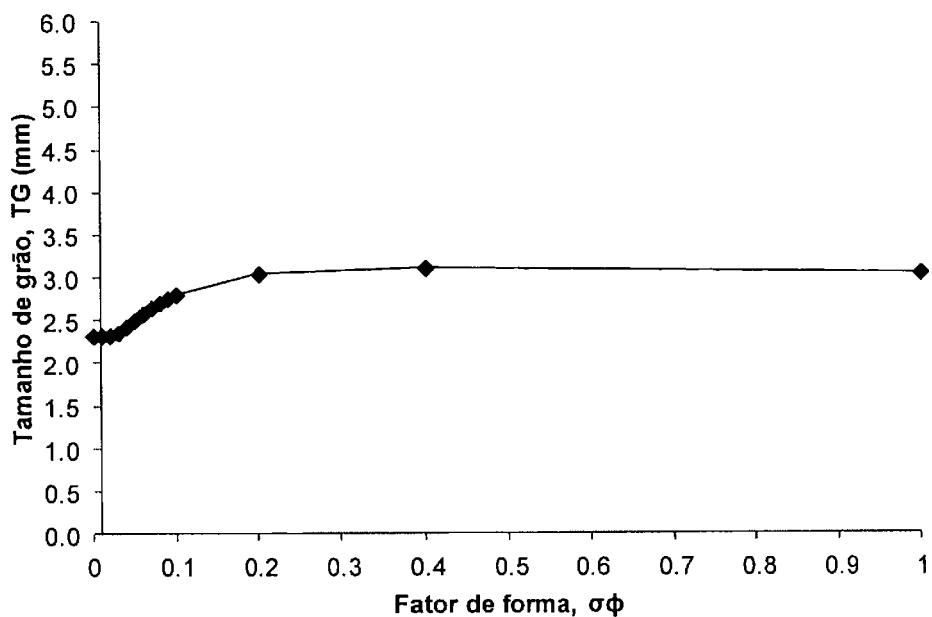


Figura 5.21 - Efeito do fator de forma, entre 0,01 e 1, sobre o tamanho de grão final.

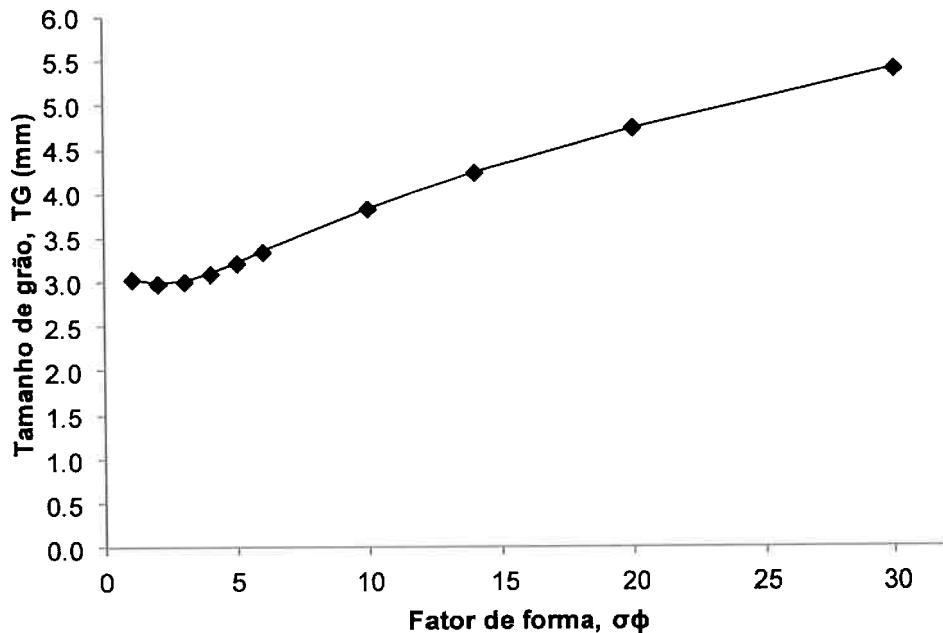


Figura 5.22 - Efeito do fator de forma, entre 1 e 30, sobre o tamanho de grão final.

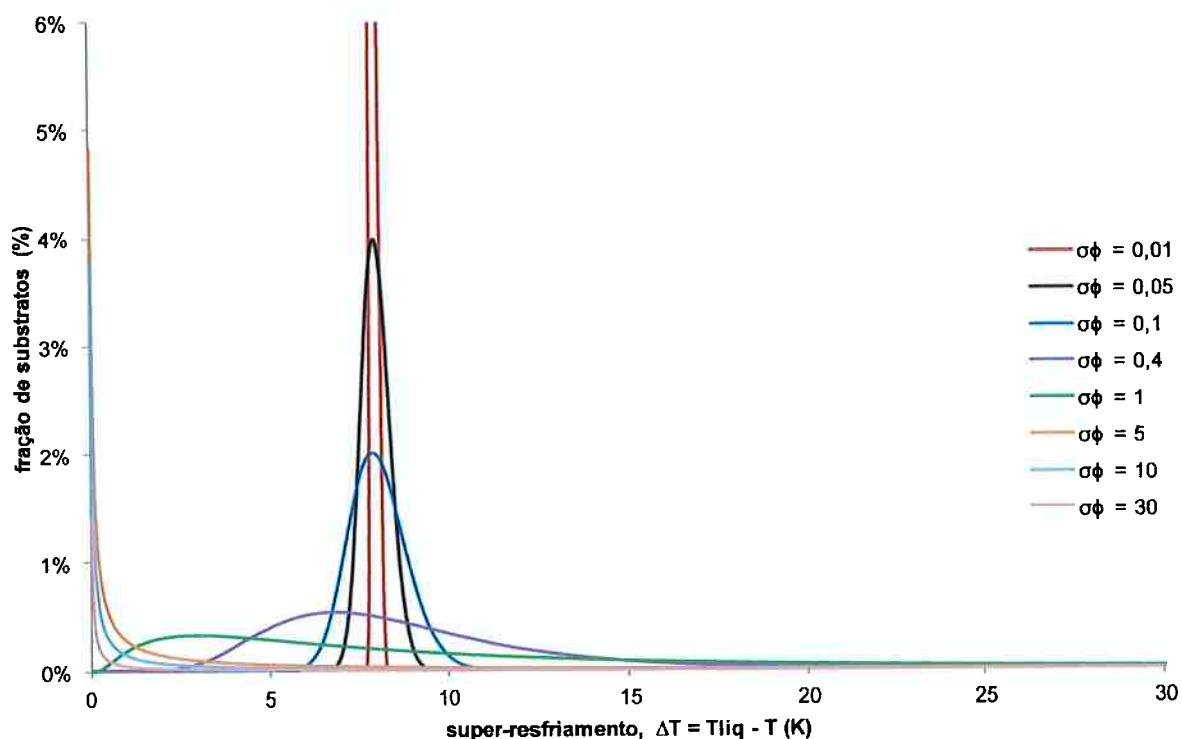


Figura 5.23 - Distribuição log-normal para diferentes fatores de forma.

### 5.2.5 Resumo da Análise Paramétrica

Com base nos gráficos apresentados nas figuras 5.6 a 5.23, pode-se afirmar que, dentre as variáveis analisadas, a taxa de resfriamento é aquela que mais influencia no formato global da curva de resfriamento. O tamanho de grão também é fortemente dependente deste parâmetro, decrescendo com o aumento dessa taxa. Em outro extremo, a temperatura *liquidus* (composição inicial) praticamente apenas translada verticalmente a curva de resfriamento antes do patamar eutético, apesar de alterar as frações finais de eutético e sólido primário. Dessa forma, o seu valor pode ser alterado a fim de melhor ajustar as curvas aos dados experimentais.

Em relação ao inoculante, todos os parâmetros analisados (quantidade, super-resfriamento médio e fator de forma) alteram muito pouco o formato global da curva de resfriamento. Contudo, a quantidade de inoculante está intensamente relacionada com o tamanho de grão final, enquanto que o super-resfriamento médio e o fator de forma apresentam efeitos menos pronunciados. No caso do fator de forma, pode-se assumir que o tamanho de grão mantém-se constante quando o fator de forma varia de 0,2 a 3, que parecem ser os valores observados experimentalmente; em seu trabalho, Quested e Greer [5] obtiveram o valor de 0,876 para o fator de forma.

## 5.3 Comparação com Dados Experimentais

Neste subitem, foram realizadas comparações entre os dados calculados pelo modelo determinístico utilizado e os obtidos experimentalmente por Arango [30]. No item 5.3.1 são comparadas as curvas de resfriamento calculadas a partir das quatro abordagens descritas no item 4.3: interpolação linear entre  $T_0$  (termopar mais interno) e  $T_1$ , interpolação linear entre  $T_0$  e  $T_2$  (termopar mais externo), regressão linear dos valores de  $T_0$ ,  $T_1$  e  $T_2$  e fluxo de calor constante. No item 5.3.2, comparou-se a fração final de eutético com a calculada pela abordagem que propiciou a melhor aderência das curvas de resfriamento. E, por fim, no item 5.3.3, o tamanho de grão, calculado a partir da densidade de núcleos ativados e da equação (73), foi comparado com o medido experimentalmente.

### 5.3.1 Curvas de Resfriamento

A partir dos dados apresentados nas tabelas 5.3, 5.4 e 5.5, as curvas de resfriamento para as ligas Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si foram calculadas utilizando-se as quatro abordagens mencionadas anteriormente. As curvas globais e os detalhes da região da recalescência são apresentados nas figuras 5.24 a 5.35.

Tabela 5.3 - Dados utilizados para simulação da solidificação das ligas Al-3%Si.

Símbolo	Parâmetro	Valor		Unidade
		Sem inoc.	Com inoc.	
$C_0$	Concentração inicial de soluto (Si)	1,8	1,6	%peso
$D_l$	Coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$		$\text{m}^2/\text{s}$
$D_s$	Coeficiente de difusão do silício no sólido	$2,0 \times 10^{-12}$		$\text{m}^2/\text{s}$
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$		$\text{m.K}$
$m_l$	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	-6,0		$\text{K}/\text{%peso}$
$k_0$	Coeficiente de partição	0,12		-
$T_L$	Temperatura <i>liquidus</i> da liga	915	916	K
$\Delta H_f$	Calor latente de solidificação do alumínio puro	$9,50 \times 10^8$		$\text{J}/\text{m}^3$
$\Delta H_{f, eut}$	Calor latente de solidificação do eutético	$1,31 \times 10^9$		$\text{J}/\text{m}^3$
$\rho c_p$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$		$\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
$\Delta T_n$	Super-resfriamento médio para nucleação	4,0	1,15	K
$\sigma_\phi$	Fator de forma da distribuição de super-resfriamentos	1,0	0,876	-
$n_0$	Densidade máxima de partículas	$2,6 \times 10^8$	$5,5 \times 10^{11}$	$\text{m}^{-3}$
N	Número de classes de grãos	1000		-
$\Delta t$	Passo de tempo	0,001		s

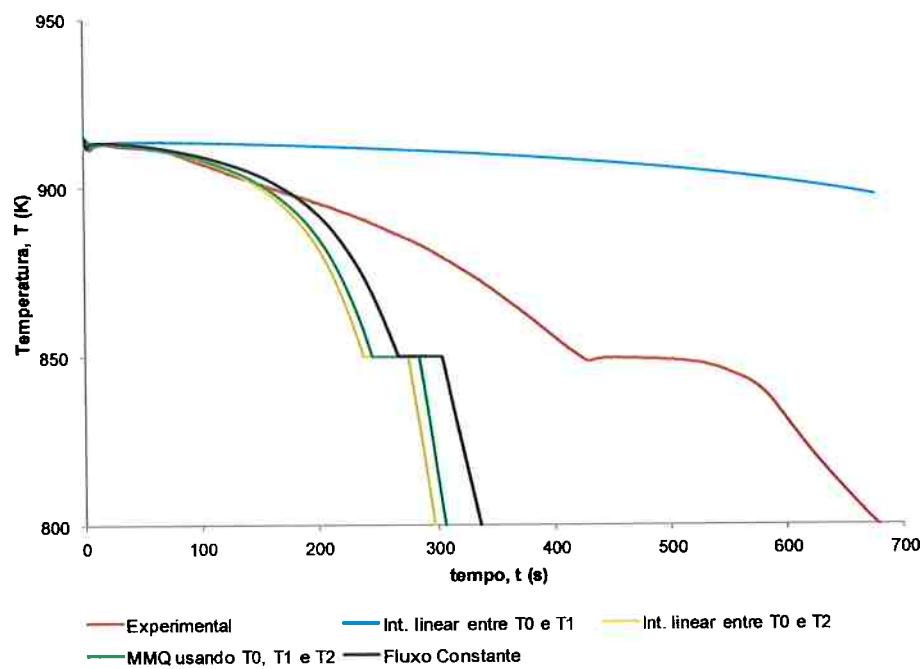


Figura 5.24 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,6K/s.

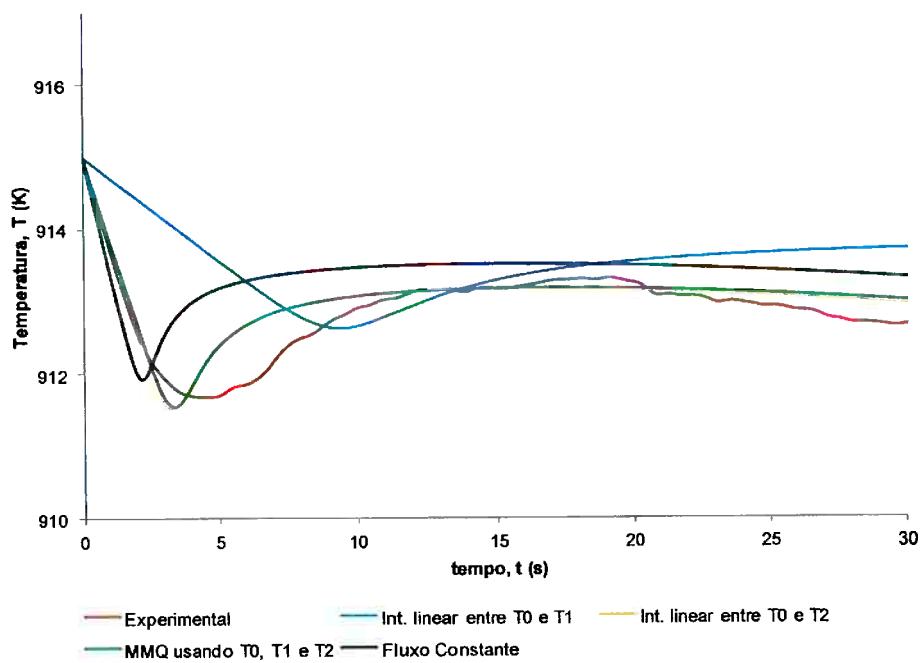


Figura 5.25 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-3%Si sem adição de inoculante.

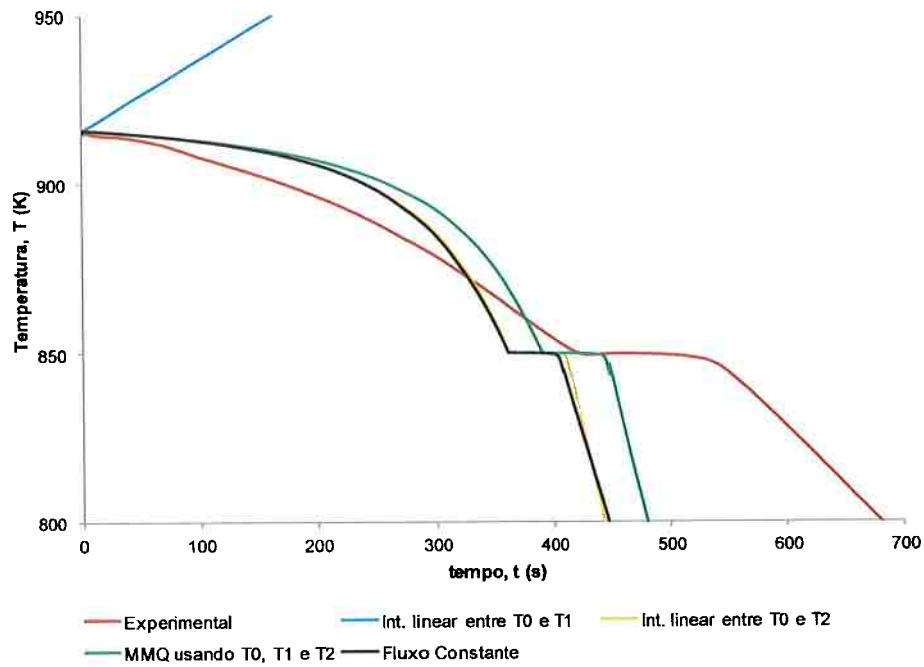


Figura 5.26 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-3%Si com adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,2K/s.

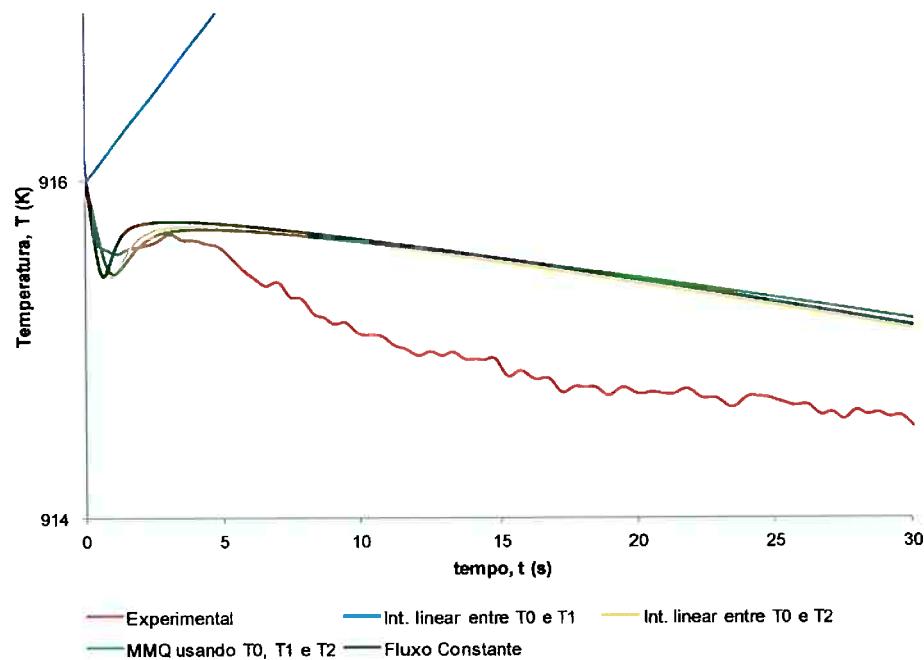


Figura 5.27 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-3%Si com adição de inoculante.

Tabela 5.4 - - Dados utilizados para simulação da solidificação das ligas Al-7%Si.

Símbolo	Parâmetro	Valor		Unidade
		Sem inoc.	Com inoc.	
$C_0$	Concentração inicial de soluto (Si)	6,9	6,5	%peso
$D_l$	Coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$		$m^2/s$
$D_s$	Coeficiente de difusão do silício no sólido	$2,0 \times 10^{-12}$		$m^2/s$
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$		$m \cdot K$
$m_l$	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	-6,5		$K/\%peso$
$k_0$	Coeficiente de partição	0,13		-
$T_L$	Temperatura <i>liquidus</i> da liga	887	889,5	K
$\Delta H_f$	Calor latente de solidificação do alumínio puro	$9,50 \times 10^8$		$J/m^3$
$\rho c_p$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$		$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
$\Delta T_n$	Super-resfriamento médio para nucleação	8,0	1,15	K
$\sigma_\phi$	Fator de forma da distribuição de super-resfriamentos	1,0	0,876	-
$n_0$	Densidade máxima de partículas	$4,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^8$	$m^{-3}$
N	Número de classes de grãos	1000		-
$\Delta t$	Passo de tempo	0,001		s

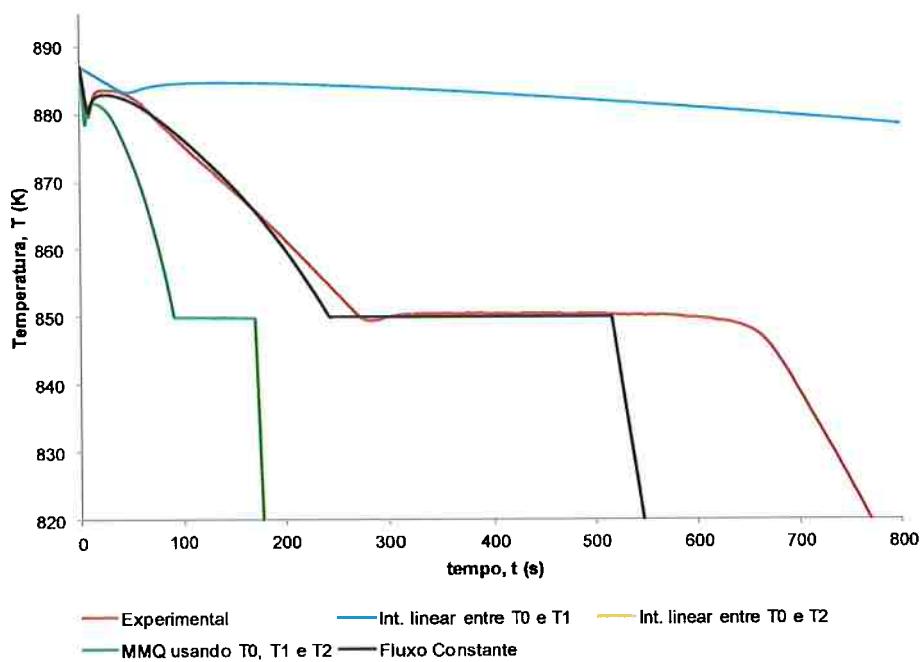


Figura 5.28 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-7%Si sem adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,0K/s.

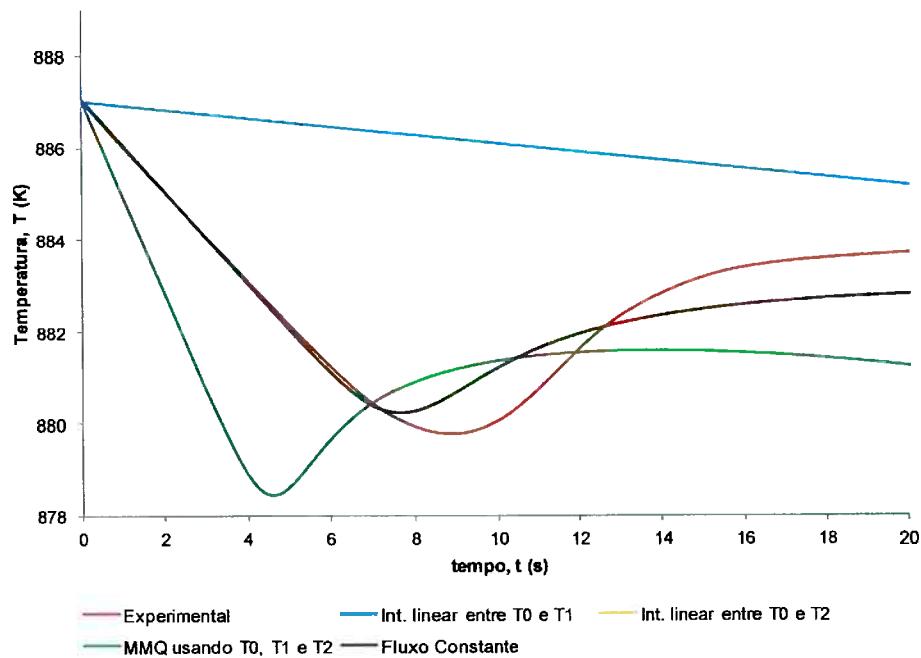


Figura 5.29 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-7%Si sem adição de inoculante.

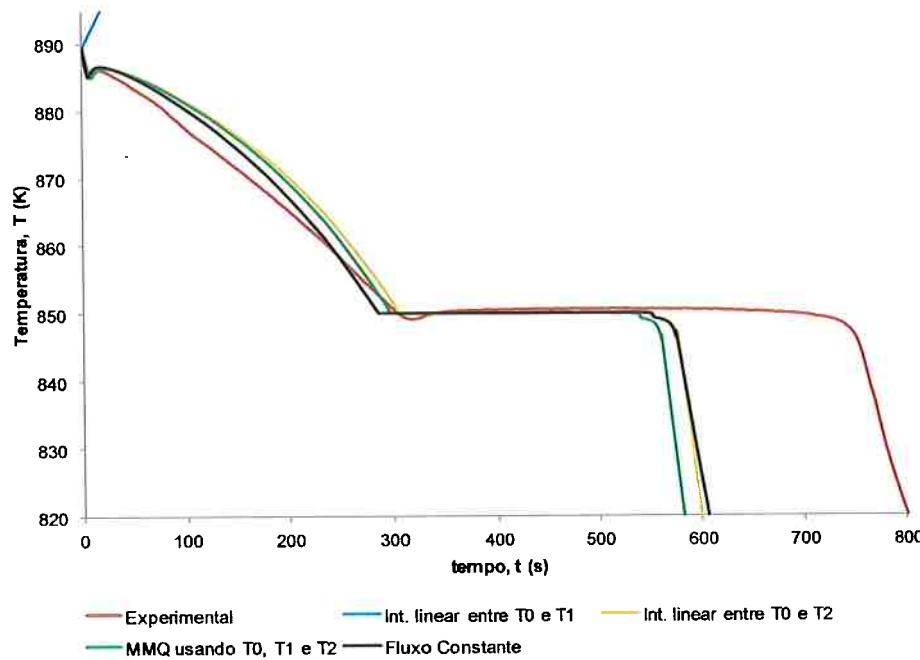


Figura 5.30 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-7%Si com adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -0,9K/s.

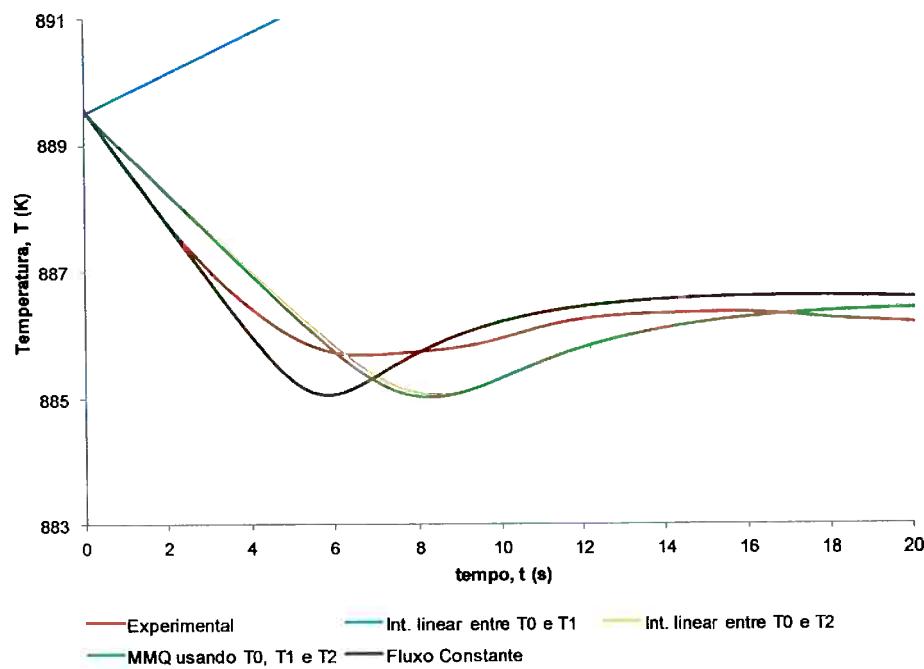


Figura 5.31 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-7%Si com adição de inoculante.

Tabela 5.5 - Dados utilizados para simulação da solidificação das ligas Al-11%Si.

Símbolo	Parâmetro	Valor		Unidade
		Sem inoc.	Com inoc.	
$C_0$	Concentração inicial de soluto (Si)	10,5	10,9	%peso
$D_l$	Coeficiente de difusão do silício no líquido	$3,0 \times 10^{-9}$		$m^2/s$
$D_s$	Coeficiente de difusão do silício no sólido	$2,0 \times 10^{-12}$		$m^2/s$
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thomson	$1,96 \times 10^{-7}$		$m.K$
$m_l$	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	-7,0		$K/\%peso$
$k_o$	Coeficiente de partição	0,14		-
$T_L$	Temperatura <i>liquidus</i> da liga	864,5	862	K
$\Delta H_f$	Calor latente de solidificação do alumínio puro	$9,50 \times 10^8$		$J/m^3$
$\rho c_p$	Calor específico volumétrico	$2,35 \times 10^6$		$J.m^{-3}.K^{-1}$
$\Delta T_n$	Super-resfriamento médio para nucleação	12,0	1,15	K
$\sigma_\phi$	Fator de forma da distribuição de super-resfriamentos	1,0	0,876	-
$n_o$	Densidade máxima de partículas	$1,5 \times 10^7$	$1,23 \times 10^8$	$m^{-3}$
N	Número de classes de grãos	1000		-
$\Delta t$	Passo de tempo	0,001		s

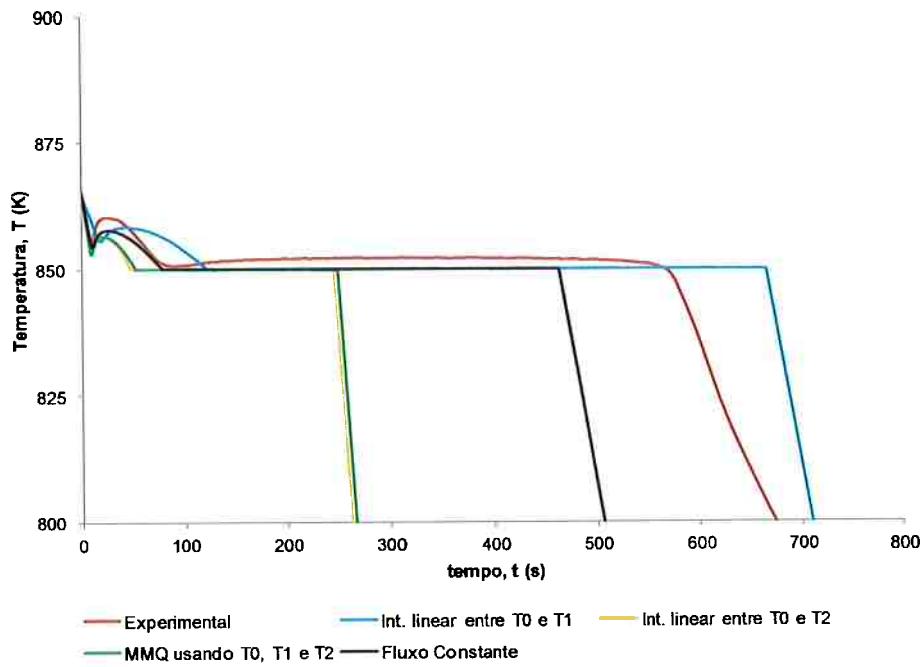


Figura 5.32 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-11%Si sem adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a  $-1,17\text{K/s}$ .

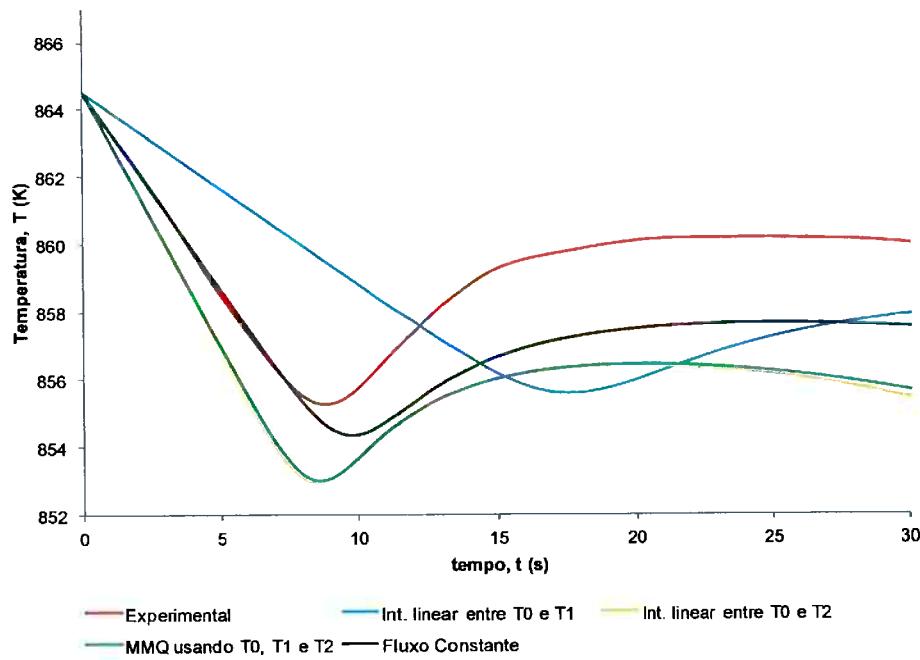


Figura 5.33 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-11%Si sem adição de inoculante.

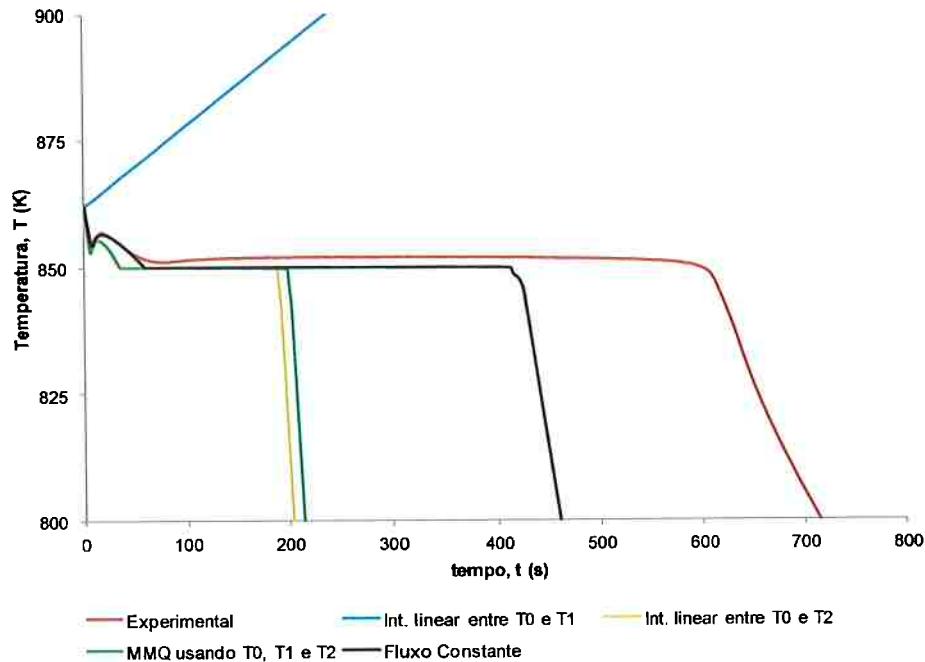


Figura 5.34 - Curva de resfriamento comparada com os resultados experimentais de Arango [30] para a liga Al-11%Si com adição de inoculante. Para o fluxo constante, assumiu-se uma taxa de resfriamento constante e igual a -1,29K/s.

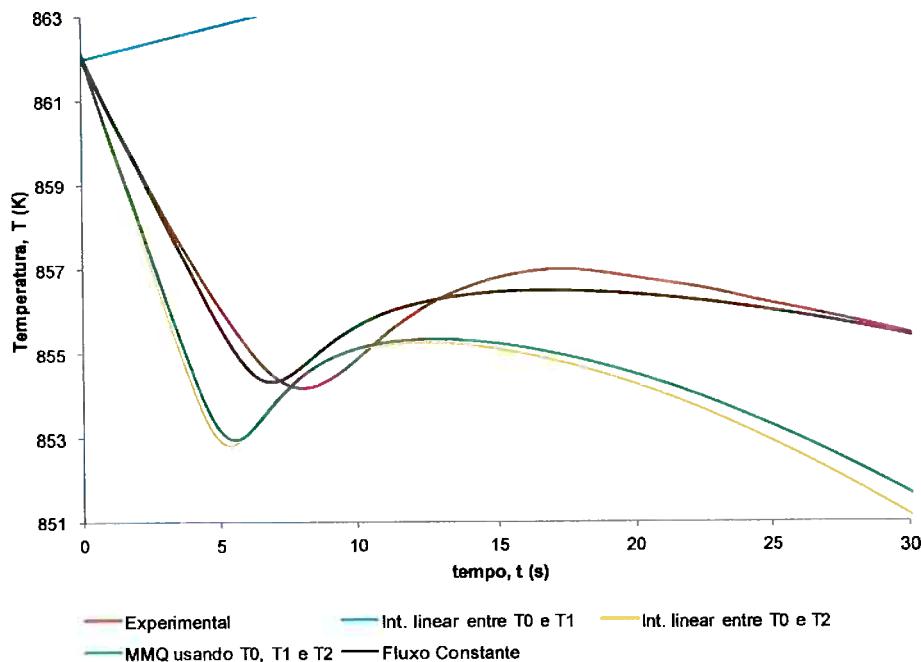


Figura 5.35 - Detalhe da região da recalescência para a solidificação da liga Al-11%Si com adição de inoculante.

Como pode ser visto nas figuras acima, as curvas que forneceram melhor aderência aos dados experimentais foram aquelas nas quais considerou-se que o fluxo de calor extraído pelo molde é constante no decorrer do tempo e igual ao fluxo

imediatamente antes da solidificação, apesar de isto não ocorrer de fato. Com a diminuição da temperatura do metal, a diferença entre as temperaturas do metal e do molde diminui, ou seja, o gradiente térmico e, portanto, o fluxo de extração de calor diminui no decorrer da solidificação. Isto pode ser verificado pelo fato da extensão do patamar eutético calculado pelo modelo ser menor do que o patamar observado experimentalmente. O fato do fluxo constante ser maior do que o real em tempos mais avançados também pode ser verificado pela constatação de que a inclinação da curva de resfriamento apresenta inclinação mais acentuada na curva calculada (em cor preta) do que a curva experimental (em cor vermelha), após o patamar da reação eutética.

A tabela 5.6 apresenta uma comparação entre as taxas de resfriamento utilizadas na simulação para se obter o melhor ajuste e aquelas obtidas a partir dos dados experimentais num intervalo de temperatura de 5K acima da temperatura *liquidus*. Como pode ser visto nesta tabela, os valores utilizados são todos inferiores ao experimentais e, mesmo assim, nota-se que a solidificação encerra-se antes da experimental, atestando mais uma vez que há um decréscimo do fluxo de extração de calor no decorrer do processo.

Tabela 5.6 - Comparaçao entre as taxas de resfriamento utilizadas nas simulações de fluxo constante e as experimentais antes do início da solidificação. O asterisco (\*) denota a adição de inoculante.

	Al-3%Si	Al-3%Si*	Al-7%Si	Al-7%Si*	Al-11%Si	Al-11%Si*
Simulação	1,60	1,20	1,00	0,90	1,17	1,29
Experimental	1,60	1,36	1,15	0,92	1,30	1,33

Em virtude da queda real no fluxo de calor, procurou-se calcular um fluxo de calor variável a partir das temperaturas fornecidas pelos três termopares inseridos no interior do metal, como descrito anteriormente. Contudo, pela análise das figuras 5.24 a 5.35, o cálculo do gradiente de temperatura a partir dos três termopares apresentou uma pior aderência em comparação ao caso do fluxo constante. Apesar da abordagem de um fluxo variável no tempo ser considerada mais próxima da realidade, os erros associados à medição das temperaturas prejudicam o cálculo do fluxo de calor, que depende da diferença entre os valores em termopares diferentes.

A incerteza da medida chega a ser mais de 19 vezes maior que a diferença entre os valores de temperatura em dois termopares no mesmo instante, como mostrado na figura 5.36.

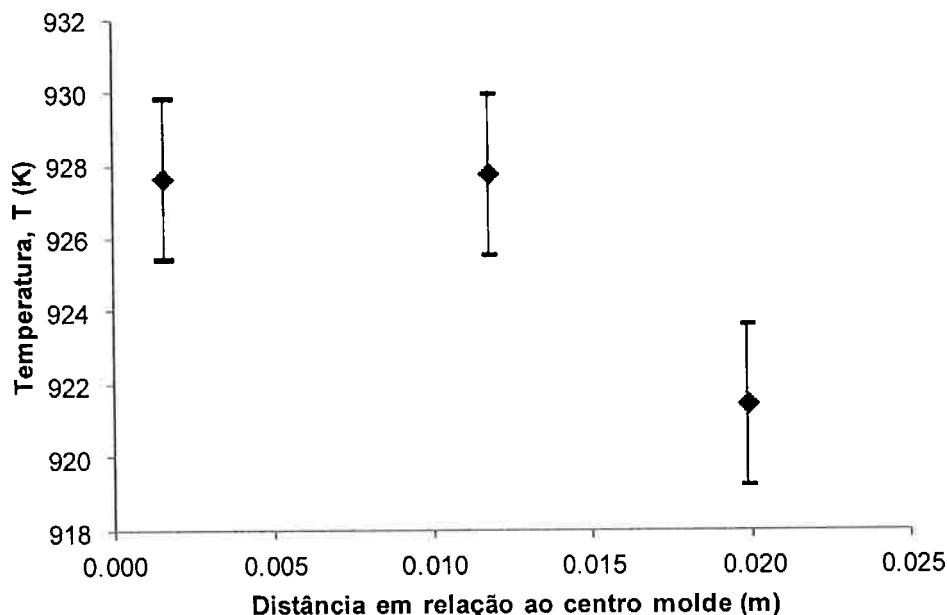


Figura 5.36 - Perfil de temperatura em função do raio para o instante  $t = 0,1$  s da solidificação da liga Al-11%Si com adição de inoculante.

Provavelmente devido a essas incertezas, o gradiente de temperatura calculado para se obter o fluxo, em alguns casos, foi até positivo, o que é incoerente com o fato de o processo ocorrer com extração de calor pelo molde. Em função desse gradiente positivo, a curva calculada a partir das temperaturas dos termopares  $T_0$  e  $T_1$  apresentou comportamento contrário ao esperado, com a temperatura aumentando com o decorrer do tempo, como pode ser observado nas figuras 5.26, 5.30 e 5.34.

Este erro de medição também explica porque o patamar eutético apresenta temperaturas diferentes nas figuras 5.32 (Al-11% sem adição de inoculante) e 5.34 (Al-11%Si com adição de inoculante). A diferença entre as temperaturas é da ordem de 2 K, menor, portanto, que a incerteza da temperatura medida pelo termopar.

### 5.3.2 Fração de Eutético

Uma vez que as simulações utilizando-se o fluxo de calor constante foram as que apresentaram melhor aderência com os resultados experimentais, a partir dos resultados dessas simulações, comparou-se a fração de eutético calculada pelo modelo determinístico com àquela obtida experimentalmente por Arango [30]. Os resultados estão apresentados na tabela 5.7. As frações calculadas pelo modelo estão mais próximas dos valores previstos pelo modelo de Scheil, que assume desprezível a difusão de soluto no sólido. E, como esperado, a fração fornecida pela regra das alavancas, principalmente para valores menores de teores de silício, é muito menor que a fração de Scheil [15]. Os valores calculados pelo modelo apresentaram boa aderência com a frações medidas experimentalmente. Para teores mais baixos de silício, a aderência foi pior em virtude da maior diferença entre os teores de silício medidos experimentalmente e os utilizados como dado de entrada para as simulações. Essa maior diferença é decorrente do fato da inclinação da linha *liquidus* ser menor para teores mais baixos. Dessa forma, para alterar a temperatura *liquidus* a fim de melhor ajustar a curva de resfriamento, é necessário variar mais o teor de silício, afastando-se dos valores experimentais. E, como discutido no item 5.2.2, variações na temperatura *liquidus* e na concentração inicial de soluto alteram a fração de eutético final.

Tabela 5.7 - Fração volumétrica de eutético (Vv), comparada com as frações calculadas pela análise térmica (Vv Fourier), pelo modelo de Scheil (Vv Scheil), pela regra das alavancas (Vv RA) e pelo modelo determinístico utilizado (Vv modelo). O asterisco (\*) denota a adição de inoculante.

Composição Nominal	3%Si	3%Si*	7%Si	7%Si*	11%Si	11%Si*
<b>Teor de Si [30]</b>	2,7	2,4	7,4	8,0	11,9	12,1
<b>Teor de Si modelo</b>	1,8	1,6	6,9	6,5	10,5	10,9
<b>Vv Fourier (%) [30]</b>	15	15	50	52	85	90
<b>Vv (%) [30]</b>	16 $\pm$ 2	13 $\pm$ 2	42 $\pm$ 6	41 $\pm$ 5	94 $\pm$ 5	82 $\pm$ 4
<b>Vv modelo (%)</b>	10	9	49	46	81	84
<b>Vv Scheil (%)</b>	11	10	50	47	81	84
<b>Vv RA (%)</b>	2	1	48	44	81	84

A evolução prevista pelo presente modelo para a fração de sólidos em função da temperatura é apresentada para os ensaios com Al-3%Si na figura 5.37. Observa-se que esta fração passa a aumentar na temperatura *liquidus* da liga, como esperado. A quantidade de sólido aumenta rapidamente no início da solidificação e a taxa de formação de sólido decresce posteriormente, até o início da solidificação eutética. Nota-se que, na temperatura da reação eutética (assumida igual a 850 K), a fração de sólido aumenta abruptamente e, nesta temperatura, a fração de líquido, que deve se transformar em eutético, é de aproximadamente 10 e 9% para os casos sem e com inoculante, respectivamente.

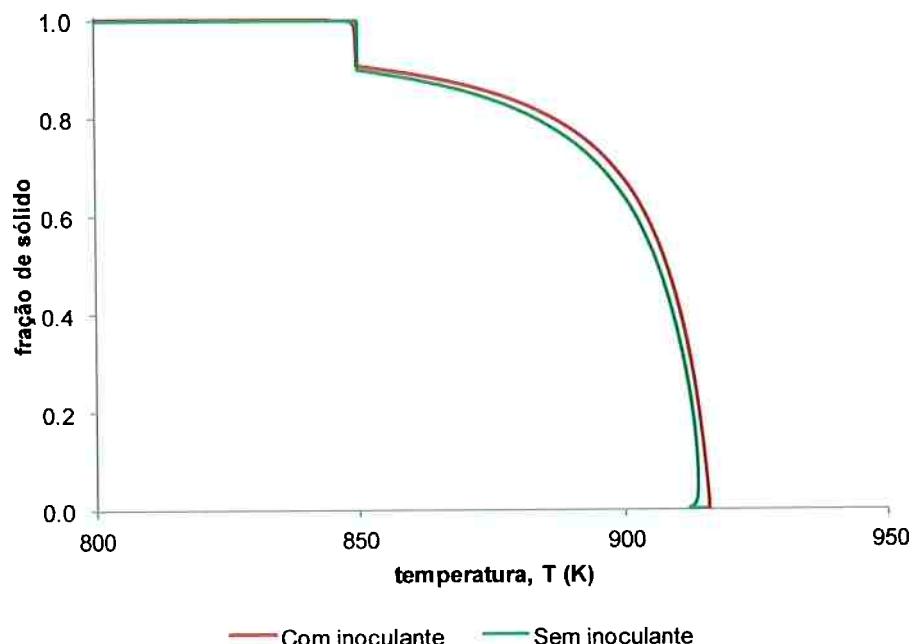


Figura 5.37 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-3%Si com e sem adição de inoculante.

A evolução da fração de sólido para a liga Al-3%Si com inoculante calculada pelo modelo foi comparada com a fração calculada a partir do modelo da regra das alavancas e do modelo de Scheil [15]. Os resultados estão apresentados na figura 5.38. Esta figura melhor representa a constatação obtida da análise da tabela 5.7 de que a fração de sólido prevista pelo modelo aproxima-se mais do modelo de Scheil.

Isto é consistente com o fato da difusão de Si na liga sólida ser desprezível, como o que também foi observado por Arango [30].

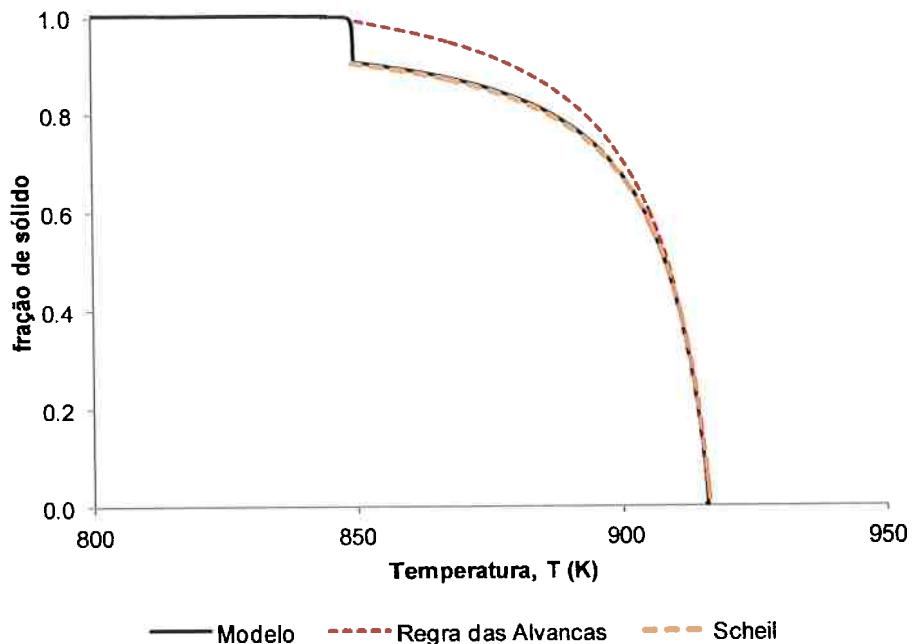


Figura 5.38 - Fração de sólido obtida pelo presente modelo, pela regra das alavancas e pelo modelo de Scheil para a liga Al-3%Si com adição de inoculante.

### 5.3.3 Tamanho de Grão Final

O último parâmetro utilizado para validação do presente modelo foi a comparação entre o tamanho de grão medido por Arango [30] através do método do intercepto circular e o calculado a partir da densidade de núcleos ativados ao final da solidificação através da equação (73), representada abaixo. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.8.

$$TG_{m\acute{e}dio} = \left( \frac{0,5}{n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (73)$$

Tabela 5.8 - Tamanho de grão calculado a partir do modelo, comparado com o medido através do método do intercepto circular. O teor de titânio absorvido pela liga ao final da solidificação também é apresentado. O asterisco (\*) denota a adição de inoculante.

	3%Si	3%Si*	7%Si	7%Si*	11%Si	11%Si*
$n_0$ (m <sup>-3</sup> )	$2,6 \times 10^8$	$5,5 \times 10^{11}$	$4,0 \times 10^7$	$4,0 \times 10^8$	$1,5 \times 10^7$	$1,23 \times 10^8$
$n_{\text{ativados}}$ (m <sup>-3</sup> )	$1,1 \times 10^8$	$1,4 \times 10^{11}$	$1,8 \times 10^7$	$3,8 \times 10^8$	$6,5 \times 10^6$	$1,21 \times 10^8$
$n_0 / n_{\text{ativados}}$ (%)	42	25	45	95	43	98
TG modelo (mm)	1,7	0,15	3,06	1,1	4,2	1,60
TG experimental (mm) [30]	$1,6 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,1$	$3,03 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$
Teor de Ti (%) [30]	-	0,072	-	0,048	-	0,055

Em primeiro lugar, deve-se destacar que o tamanho de grão previsto pelo modelo apresentou ótima aderência com os resultados experimentais. Quando o efeito da adição de inoculante sobre o tamanho de grão é analisado, nota-se que, para a liga Al-3%Si, houve uma redução de aproximadamente 88% (de 1,7 mm para 0,15 mm). Já para as ligas Al-7%Si (de 3,03 mm para 1,1 mm) e Al-11%Si (4,4 mm para 1,6 mm), a redução foi de cerca de 64%. (de 3,03 mm para 1,1 mm). A diminuição do percentual de redução do tamanho de grão (de 88% para 64%) com o aumento do teor de silício caracteriza o envenenamento do inoculante pelo silício. Esse envenenamento pode ser explicado pela formação de uma camada sobre as partículas de inoculante, reduzindo a eficiência para inoculação [37].

Ainda em relação aos ensaios com adição de inoculantes, como o teor de titânio final diminuiu cerca de 33% (de 0,072% para 0,048%) da liga com 3% Si para a liga com 7% Si, seria esperado, se não ocorresse envenenamento pelo silício, que a redução no parâmetro  $n_0$  acompanha-se esse percentual. Contudo, como apresentado na tabela 5.8, este valor reduziu de 99,93% (de  $5,5 \times 10^{11}$  para  $4,0 \times 10^8$ ). Esse comportamento repete-se quando as ligas com 3%Si e 11%Si são comparadas: o teor de titânio reduziu de 24% (de 0,072% para 0,055%), enquanto que a densidade máxima de núcleos diminuiu de 99,98% (de  $5,5 \times 10^{11}$  para  $1,23 \times 10^8$ ). Portanto, para considerar o envenenamento do inoculante pelo silício, é necessário alterar o parâmetro de entrada  $n_0$ .

Como nos ensaios realizados por Arango procurou-se adicionar a mesma quantidade de inoculante nos três casos, seria esperado encontrar a diminuição da eficiência do inoculante associada a uma redução do percentual de núcleos ativados. Contudo, isto não foi observado nas simulações para as ligas com adição de inoculante: o percentual de núcleos ativados aumentou de 25% para 98% com o aumento do teor de silício de 1,6% (nominal 3%) para 10,9% (nominal 11%). O fato de uma maior quantidade de núcleos ser ativado pode ser explicado, em parte, por uma maior taxa de resfriamento, como discutido no item 5.2.1: nos casos mencionados, a taxa aumentou de 1,2 (Al-3%Si) para 1,29 (Al-11%Si). Além disso, a densidade de substratos ( $n_0$ ) na liga Al-3%Si ( $5,5 \times 10^{11} \text{ m}^{-3}$ ) é cerca de 4000 vezes maior do que a na liga Al-11%Si ( $1,23 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ ). Como a densidade de núcleos é maior, há uma maior quantidade de grãos crescendo no início da solidificação. Este crescimento está associado com a liberação de calor latente. Devido a maior liberação de calor latente na liga Al-3%Si, o super-resfriamento máximo atingido na recalescência é menor do que o da liga Al-11%Si. Logo, com um menor super-resfriamento, uma menor quantidade de classes de substratos são ativadas.

Em relação aos ensaios sem adição de inoculante, nota-se que o percentual de núcleos ativados é similar nos três casos, sendo próximo de 45%. Contudo, foi necessário assumir um número máximo de substratos cada vez menor com o aumento do teor de silício. Isto seria um indício de que o aumento do teor de silício dificultaria a nucleação, visto que o tamanho de grão aumenta com o aumento do teor de silício. Este aumento poderia estar relacionado com um possível efeito do silício sobre a tensão interfacial do alumínio, já que silício sólido (a temperatura de fusão do silício é de 1685 K) está dissolvido no banho de alumínio líquido nas temperaturas iniciais do ensaio (iguais a temperatura de fusão do alumínio - 933 K). Com um aumento da tensão interfacial, a energia necessária para formação do núcleo (que possui uma parcela associada a formação da interface sólido-líquido) aumentaria, provocando um aumento do super-resfriamento necessário para nucleação e reduzindo o número de núcleos formados. Como este efeito sobre a tensão superficial não é levado em consideração no presente modelo, é necessário alterar o dado de entrada, ou seja, o valor de  $n_0$ .

## 6 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados apresentados:

- 1) O modelo matemático utilizado pode ser utilizado durante todo o período da solidificação e tem a capacidade de prever tanto o tamanho médio de grão quanto a fração volumétrica de eutético ao final da solidificação.
- 2) Os resultados da análise paramétrica mostram que o efeito da taxa de resfriamento, dentre os parâmetros analisados, é o mais pronunciado sobre o formato da curva de resfriamento e sobre o tamanho de grão final.
- 3) Os parâmetros referentes ao inoculante (quantidade, super-resfriamento médio para nucleação, fator de forma da distribuição) alteram muito pouco o formato da curva de resfriamento. O super-resfriamento médio e o fator de forma também afetam muito pouco o tamanho de grão final; variações do fator de forma entre 0,2 e 3 praticamente não alteram o tamanho de grão.
- 4) As incertezas associadas à medição da temperatura inviabilizam o uso de medidas experimentais para o cálculo do fluxo de calor através do gradiente de temperatura. Dentre as abordagens utilizadas, as curvas de resfriamento que forneceram melhor aderência aos dados experimentais para a solidificação de ligas alumínio-silício foram aquelas nas quais considerou-se que o fluxo de calor extraído da liga é constante no decorrer do tempo e igual ao fluxo imediatamente antes da solidificação.
- 5) Para as simulações com fluxo de calor constante, os resultados obtidos pelo modelo para a fração volumétrica de eutético e tamanho médio de grão apresentaram boa aderência aos dados experimentais durante a solidificação de ligas de alumínio-silício.

- 6) O modelo reproduz a redução da eficiência do inoculante com aumento do teor de soluto, efeito conhecido como envenenamento do inoculante.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Properties and selection: Nonferrrous alloys and special-purpose material.** ASM International, 1992.
- [2] **Casting.** ASM International, 1992.
- [3] WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. A unified solute diffusion-model for columnar and equiaxed dendritic alloy solidification. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 171, n. 1-2, p. 199-211, 1993.
- [4] GREER, A.L.; BUNN, A.M.; TRONCHE, A.; EVANS, P.V.; BRISTOW, D.J. Modelling of inoculation of metallic melts: Application to grain refinement of aluminium by al-ti-b. **Acta Materialia**, v. 48, n. 11, p. 2823-2835, 2000.
- [5] QUESTED, T.E.; GREER, A.L. The effect of the size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys. **Acta Materialia**, v. 52, n. 13, p. 3859-3868, 2004.
- [6] AGUIAR, D.T.D. **Modelo matemático multigrãos e multifásico para previsão da solidificação equiaxial.** São Paulo, 2011. 125 p. Tese (Dissertação de Mestrado), Universidade de São Paulo.
- [7] GANDIN, C.A.; RAPPAZ, M. A coupled finite-element cellular-automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 42, n. 7, p. 2233-2246, 1994.
- [8] GANDIN, C.A.; RAPPAZ, M. A 3d cellular automaton algorithm for the prediction of dendritic grain growth. **Acta Materialia**, v. 45, n. 5, p. 2187-2195, 1997.
- [9] RAPPAZ, M.; BELLET, M.; DEVILLE, M. **Numerical modeling in materials science and engineering.** Springer, 2003.
- [10] RAPPAZ, M.; THEVOZ, P. Solute diffusion-model for equiaxed dendritic growth - analytical solution. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 12, p. 2929-2933, 1987.
- [11] RAPPAZ, M.; THEVOZ, P. Solute diffusion-model for equiaxed dendritic growth. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 7, p. 1487-1497, 1987.
- [12] MARTORANO, M.A.; BECKERMANN, C.; GANDIN, C.A. A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 34A, n. 8, p. 1657-1674, 2003.
- [13] NI, J.; BECKERMANN, C. A volume-averaged 2-phase model for transport phenomena during solidification. **Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy**, v. 22, n. 3, p. 349-361, 1991.
- [14] PATANKAR, S.V. **Numerical heat transfer and fluid flow.** Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [15] KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of solidification.** 4<sup>a</sup> edição Trans Tech Publications Ltd, 1998.
- [16] FRANCISCO LAMEIRAS, J.; MARTORANO, M.D.A. Modelo matemático para a solidificação equiaxial em ligas binárias. **Publicatio UEPG Ciências Exatas e da Terra**, v. 13, n. 2, p. 17-29, 2007.
- [17] RAPPAZ, M. Modeling of microstructure formation in solidification processes. **International Materials Reviews**, v. 34, n. 3, p. 93-123, 1989.
- [18] LIU, X.; QI, G.; BIAN, X. The size sudden change and structure evolvement of the macro-grains of al-si alloys. **Materials Science Forum**, v. 331-337, n. p. 367-372, 2000.

- [19] OLDFIELD, W. A quantitative approach to casting solidification - freezing of cast iron. *Asm Transactions Quarterly*, v. 59, n. 4, p. 945-&, 1966.
- [20] AVRAMI, M. Kinetics of phase change ii - transformation time relations for random distribution nuclei. *Journal of Chemical Physics*, v. 8, n. p. 212-224, 1940.
- [21] DUSTIN, I.; KURZ, W. Modeling of cooling curves and microstructures during equiaxed dendritic solidification. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, v. 77, n. 5, p. 265-273, 1986.
- [22] MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. Simple model for grain refinement during solidification. *Acta Metallurgica*, v. 23, n. 2, p. 229-237, 1975.
- [23] HUNT, J.D. Steady-state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials Science and Engineering*, v. 65, n. 1, p. 75-83, 1984.
- [24] DANTZIG, J.A.; RAPPAZ, M. *Solidification*. CRC Press, 2009.
- [25] THEVOZ, P.; DESBOLLES, J.L.; RAPPAZ, M. Modeling of equiaxed microstructure formation in casting. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 20, n. 2, p. 311-322, 1989.
- [26] MARTORANO, M.A.; BISCUOLA, V.B. Predicting the columnar-to-equiaxed transition for a distribution of nucleation undercoolings. *Acta Materialia*, v. 57, n. 2, p. 607-615, 2009.
- [27] BENEDICT, R.P. *Fundamentals of temperature, pressure and flow measurements*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
- [28] ASTM *Manual on the use of thermocouples in temperature measurement*. Baltimore, ASTM Technical Publication 470B, 1990.
- [29] WEATHERS, J.; JOHNSON, A.; LUCK, R.; WALTERS, K.; BERRY, J.T. Effects of thermocouple on highly transient temperature measurements in mold media for aluminum castings. *Transactions of the American Foundry Society*, v. 113, n. p. 253-263, 2005.
- [30] ARANGO, J.M.R. *Análise térmica de ligas al-si com adição de inoculante*. São Paulo, 2009. 103 p. Tese (Mestrado), Universidade de São Paulo.
- [31] BAMBERGER, M.; WEISS, B.Z.; STUPEL, M.M. Heat-flow and dendritic arm spacing in chill-cast al-si alloys. *Materials Science and Technology*, v. 3, n. 1, p. 49-56, 1987.
- [32] MAGNIN, P.; KURZ, W. An analytical model of irregular eutectic growth and its application to fe-c. *Acta Metallurgica*, v. 35, n. 5, p. 1119-1128, 1987.
- [33] GRUGEL, R.; KURZ, W. Growth of interdendritic eutectic in directionally solidified al-si alloys. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 18, n. 6, p. 1137-1142, 1987.
- [34] *Standart specification and temperature-electromotive force (emf) tables for standadized thermocouples*. ASTM E230/E230M-11, 2011.
- [35] GANDIN, C.A. From constrained to unconstrained growth during directional solidification. *Acta Materialia*, v. 48, n. 10, p. 2483-2501, 2000.
- [36] BRANDES, E.A.; BROOK, G.B., 7<sup>a</sup> ed., v. Butterworth Heinemann, 1992.
- [37] SPITTLE, J.A. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, v. 19, n. 4, p. 210-222, 2006.