

Pedro Silva Lima

# Estudo da solidificação isotérmica de ligas binárias utilizando o modelo do campo de fases

Trabalho apresentado para obtenção  
do título de Engenheiro Metalurgista

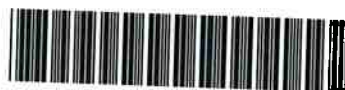
Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da Escola  
Politécnica da USP

Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo  
2017

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

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009264

2841038

TF-2017

L623e

H-2017 E

Catálogo-na-publicação

Lima, Pedro Silva

Estudo da solidificação isotérmica de ligas binárias utilizando o modelo do campo de fases / P. S. Lima, M. A. Martorano -- São Paulo, 2017.

46 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.SOLIDIFICAÇÃO 2.SIMULAÇÃO 3.MODELAGEM MATEMÁTICA

I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t. III.Martorano, Marcelo de Aquino

## Resumo

O objetivo do presente trabalho é estudar a solidificação isotérmica de ligas binárias utilizando o modelo do campo de fases ("phase field"). Esse modelo trata a interface de solidificação como sendo difusa, em contraste ao modelo clássico, também conhecido como de interface aguda ("sharp"). As equações do modelo do campo de fases foram solucionadas utilizando o método dos volumes finitos, na sua formulação explícita. O modelo implementado foi empregado para simular a solidificação de uma liga binária do sistema cobre-níquel. A partir dos resultados do modelo, foi possível avaliar a influência da espessura e da velocidade de movimentação da interface sólido-líquido na existência do equilíbrio local nesta interface, que normalmente se verifica para a solidificação de ligas metálicas. Para velocidades de interface da ordem de  $10^{-3}$  m/s e superiores observou-se o fenômeno de aprisionamento de soluto.

**Palavras-chave:** campo de fases, solidificação isotérmica, volumes finitos, equilíbrio local, interface sólido-líquido.

## Abstract

This work studies the isothermal solidification of binary alloys using the phase-field model, which treats the solidification boundary as being diffuse, in contrast with the classical or sharp-interface model. The phase-field model equations were resolved using an explicit finite-volumes method. The model implemented was used to simulate the solidification of a binary Cu-Ni alloy. From the simulation results, it was possible to analyze the influence of interface thickness and velocity during solidification on the existence of local equilibrium in the interface region, which is normally verified in metallic alloys solidification. For interface velocities of the order of  $10^{-3}$  m/s and above, solute-trapping phenomenon was observed.

**Keywords:** phase-field, isothermal solidification, finite-volumes, local equilibrium, solid-liquid interface.

## Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano pela apresentação deste tema fascinante e pela orientação solícita durante todo o trabalho.

À minha mãe, pela presença incondicional durante toda a minha trajetória.

Aos amigos do Centro de Estudos Universitários do Sumaré, pelo apoio firme durante a elaboração do trabalho.

Ao Gustavo Queiroz pelo empréstimo do computador.

Ao Lucas Moraes pela consultoria em programação.

A todos os demais que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Localização da interface difusa (a) ou aguda (b) em função da variável de fase nos modelos de campo de fase e clássico, respectivamente (Lamotte, 2012).....	4
Figura 2 - Esquema gráfico da divisão de um volume de controle em volumes finitos.....	12
Figura 3 - Exemplo de variação de temperatura ao longo de um passo de tempo segundo diferentes métodos. Adaptado de (Patankar, 1980). ....	13
Figura 4 - Simulação da difusão de soluto em meio homogêneo empregando método dos volumes finitos explícito (VFE). ....	21
Figura 5 - Interface de solidificação comparada à solução analítica para $\beta(T) = 0$ .....	22
Figura 6 - Comparação das resoluções da equação de difusão em estado sólido por diferentes métodos numéricos e em relação à solução analítica.....	23
Figura 7 - Curvas de energia livre das fases sólida e líquida para liga Cu-Ni a 1573 K (a) e aproximação na região da tangente comum às duas curvas (b). ....	26
Figura 8 – (a) Perfil de concentração da interface de solidificação de liga Cu-56%at.Ni a 1573K em diferentes instantes de tempo até atingir um aparente estado estacionário (b) Posição correspondente da interface.....	27
Figura 9 - Diagrama de fases binário Cu-Ni (Committee, 1973).....	28
Figura 10 - Comparação entre as concentrações na região da interface obtidas na simulação com as previstas pelas curvas de energia livre .....	29

Figura 11 – Curvas de energia livre (a) com aproximação na região da tangente comum (b) para liga hipotética descrita pelos parâmetros  $\beta$  e  $W$ ..... 31

Figura 12 - Perfil estacionário é estabelecido imediatamente devido as condições iniciais utilizadas. Curva sólida representa a posição da variável de fase e demais curvas representam a concentração, invariável ao longo do tempo. .... 32

Figura 13 - Perfis de concentração junto à interface do lado do sólido (a) e do líquido (b) e velocidade da interface (c) ao longo do tempo para diferentes espessuras desta. Linhas sólidas indicam concentrações de equilíbrio ( $c_s = 0,54$  e  $c_l = 0,46$ ) previstas pelas curvas de energia livre. .... 35

Figura 14 - Gráfico do deslocamento da interface relativo à posição inicial ( $x = 0,005$  m). .... 37

Figura 15 - Influência da composição inicial da liga nos perfis de concentração junto à interface do lado do sólido (a) e do líquido (b) e de velocidade (c) em função do tempo. Linhas sólidas indicam concentrações de equilíbrio ( $c_s = 0,54$  e  $c_l = 0,46$ ) previstas pelas curvas de energia livre. .... 39

Figura 16 - Concentração de sólido (a) e líquido (b) junto à interface em função da velocidade. Linhas sólidas indicam concentrações de equilíbrio (em azul):  $c_s = 0,54$  e  $c_l = 0,46$  e desvio de 10% a mais ou a menos (em roxo) previstas pelas curvas de energia livre. .... 40

Figura 17 - Deslocamento da interface para diferentes composições de liga ao longo do tempo de simulação ..... 42

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros e propriedades utilizados nas simulações da solidificação da liga Cu-Ni.<sup>24</sup>

## Sumário

1	Introdução .....	1
2	Revisão Bibliográfica .....	3
2.1	Modelo do Campo de Fases .....	3
2.2	Análise da energia livre do sistema .....	4
3	Objetivos .....	8
4	Metodologia .....	9
4.1	Cálculo Variacional .....	9
4.2	Métodos Numéricos .....	10
4.2.1	Método dos Volumes Finitos .....	10
4.3	Etapas de Desenvolvimento do modelo do campo de fases .....	13
4.3.1	Equação de difusão de soluto em fase sólida .....	14
4.3.2	Evolução da variável de fase .....	15
4.3.3	Resolução da equação de difusão pelo modelo do campo de fases .....	16
4.3.4	Acoplamento das equações de concentração e variável de fase .....	18
5	Resultados e Discussão .....	20
5.1	Validação da equação de difusão em estado sólido .....	20
5.2	Validação da equação de Allen-Cahn .....	21
5.3	Validação da Equação de Cahn-Hilliard .....	23
5.4	Aplicação do modelo do campo de fases à solidificação de ligas do sistema Cu-Ni .....	24
5.5	Efeito da espessura da interface .....	29
5.6	Efeito da composição inicial .....	37
6	Conclusões .....	43
7	Trabalhos Futuros .....	44
8	Referências .....	45



## 1 Introdução

A modelagem matemática é uma ferramenta fundamental para a engenharia, pois permite economizar recursos financeiros, materiais e tempo. Se os modelos sozinhos não explicam a natureza, também é certo que estes constituem uma ajuda poderosa na análise de problemas complexos que não poderiam ser adequadamente explorados pela ciência convencional sem perda significativa de informações devido à simplificação necessária a esse tipo de abordagem (Bhadeshia, 2008). Em particular, a modelagem desempenha um papel importante na indústria metalúrgica, nomeadamente na solidificação de metais. Esse processo, presente em toda cadeia de produção metalúrgica, seja na fabricação de lingotes ou na produção de peças por fundição, por exemplo, pode envolver variáveis de difícil monitoramento e experimentos numerosos e custosos.

A solidificação de metais e suas ligas envolve fenômenos que ocorrem em escalas de espaço e tempo muito variadas. Por exemplo, o ajuste da composição do líquido e do sólido na interface sólido-líquido ocorre em uma escala atômica ou microscópica, enquanto que o transporte de calor e soluto ocorre em escalas pelo menos uma ordem de grandeza maior (Wheeler *et al.*, 1992). Modelos como o do campo de fases ("phase-field") foram criados para possibilitar a simulação destes fenômenos. Os modelos clássicos de solidificação assumem que a interface sólido-líquido é uma superfície ideal, sem espessura, e requer a aplicação de condições de conservação de energia e soluto (condições de Stefan) em cada pedaço desta interface. Este requisito dificulta a aplicação do modelo clássico a problemas onde a interface sólido-

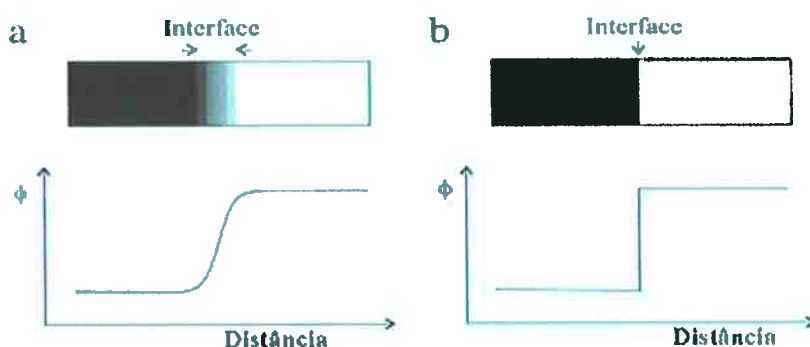
líquido tem geometria complexa, como é o caso da interface dendrítica. O modelo do campo de fases elimina este problema, pois no seu equacionamento não é necessário conhecer a posição ou geometria da interface. No entanto, o modelo do campo de fases apresenta limitações numéricas severas, pois a espessura da região da interface deve ser suficientemente fina para que os resultados se aproximem daqueles do modelo clássico. Desta forma, uma investigação sobre o efeito da espessura da região da interface no ajuste de composição e equilíbrio local na interface sólido-líquido, que é uma hipótese sempre considerada no modelo clássico, é de grande interesse.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Modelo do Campo de Fases

O modelo do campo de fases ("phase-field") tornou-se bastante utilizado para a simulação da movimentação de interfaces durante a solidificação, difusão em superfícies e transformações de fase em geral (Boettinger *et al.*, 2002). Trata-se de um modelo que considera a região entre as fases como sendo uma interface difusa ao longo de dezenas de distâncias interatômicas (Kobayashi, 1993). Essa interface é descrita por uma *variável de fase* ( $\phi$ ), que é função do tempo e da posição e varia suavemente (pode ser modelada por uma função de classe C1), mas de forma bastante localizada, entre 0 e 1 ao longo da interface líquido-sólido. Geralmente, 0 e 1 correspondem às fases completamente líquida e sólida, respectivamente, mas alguns autores podem adotar a notação inversa. A posição exata da interface é admitida para  $\phi = 0,5$  (Cahn e Hilliard, 1958)

O modelo do campo de fases é visto como uma alternativa ao chamado modelo clássico, também conhecido como modelo de interface aguda ("sharp-interface model"), que descreve a interface como possuindo espessura nula. Logo, neste caso a variável  $\phi$  seria discreta, valendo 0 ou 1, e não é diferenciável, como ilustra a Figura 1.



**Figura 1 - Localização da interface difusa (a) ou aguda (b) em função da variável de fase nos modelos de campo de fase e clássico, respectivamente (Lamotte, 2012).**

O modelo do campo de fases evita algumas dificuldades matemáticas inerentes ao método clássico. Por exemplo, no modelo clássico deve-se aplicar condições de contorno à interface para adequar a solução do interior da fase a uma interface cuja posição é desconhecida (problema de Stefan). Outra vantagem do modelo do campo de fases é a possibilidade de lidar facilmente com mudanças de topologia da interface, como por exemplo coalescimento de duas regiões sólidas (Boettinger *et al.*, 2002).

Diferentes modelos de campo de fases foram propostos, baseados em diferentes abordagens (Steinbach, 2009). Este trabalho emprega um modelo que faz um tratamento termodinâmico do fenômeno de solidificação, visando prever a formação de interfaces de modo a minimizar a energia livre, conforme será desenvolvido nos itens seguintes.

## **2.2 Análise da energia livre do sistema**

Partindo-se do tratamento isotérmico de um sistema onde a concentração total é mantida constante, pode-se chegar a um variacional da energia livre  $F$  do

sistema, que deve sempre diminuir para qualquer transformação que ocorra, conforme mostra a equação (1) (Boettinger *et al.*, 2002),

$$F = \int_V \left[ f(\phi, c, T) + \frac{\varepsilon_c^2}{2} |\nabla c|^2 + \frac{\varepsilon_\phi^2}{2} |\nabla \phi|^2 \right] dV \quad (1)$$

onde  $f(\phi, c, T)$  é a densidade de energia livre e  $\varepsilon_c$  e  $\varepsilon_\phi$  são os coeficientes de energia gradiente associados à concentração e à variável de fase, respectivamente, na região da interface.

A energia gradiente é uma contribuição da presença de interface sobre a energia livre total. Na presença de elevados gradientes, como no caso de uma interface entre duas fases, o valor da densidade de uma propriedade termodinâmica é diferente da simples soma dos valores dessa mesma propriedade nos volumes monofásicos. Essa contribuição foi apresentada rigorosamente pela primeira vez em 1959 por Cahn e Hilliard (Cahn e Hilliard, 1959).

No problema tratado por este trabalho, a contribuição devido ao gradiente de concentração será desprezada. Após essa simplificação e considerando o coeficiente da energia gradiente da variável de fase constante, devem ser verificadas as seguintes relações na condição de equilíbrio (Boettinger *et al.*, 2002):

$$\frac{\delta F}{\delta \phi} = \frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon_\phi^2 \nabla^2 \phi = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\delta F}{\delta c} = \frac{\partial f}{\partial c} = cte \quad (3)$$

Equações evolutivas para composição e variável de fase simples, mas que satisfazem a condição de reduzir a energia livre total do sistema, foram postuladas como:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M_{\phi} \left[ \frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2 \nabla^2 \phi \right] \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[ M_c c (1-c) \nabla \frac{\partial f}{\partial c} \right] \quad (5)$$

onde os coeficientes  $M_{\phi}$  e  $M_c$  são mobilidades relacionadas à cinética da interface e ao coeficiente de difusão, respectivamente. A equação (4) é conhecida como equação de Allen-Cahn (Allen e Cahn, 1972) e a equação (5) é conhecida como equação de Cahn-Hilliard (Cahn e Hilliard, 1959).

As duas equações estão acopladas pela função de densidade de energia livre  $f(\phi, c, T)$ , que pode ser escrita para uma solução sólida binária ideal por:

$$f(\phi, c, T) = (1-c) f_A(\phi, T) + c f_B(\phi, T) + \frac{R}{v_m} T [(1-c) \ln(1-c) + c \ln c] \quad (6)$$

onde  $f_A$  e  $f_B$  são as energias livres dos componentes A e B, respectivamente, em função da temperatura (T) e da quantidade de cada fase presente, R é a constante universal dos gases e  $v_m$  é o volume molar médio da solução (assume-se constante). Essas funções foram escritas como (Kobayashi, 1993):

$$f_A(\phi, T) = W_A \int_0^{\phi} p(p-1) \left[ p - \frac{1}{2} - \beta_A(T) \right] dp \quad (7)$$

$$f_B(\phi, T) = W_B \int_0^{\phi} p(p-1) \left[ p - \frac{1}{2} - \beta_B(T) \right] dp \quad (8)$$

onde  $W_A$  e  $W_B$  são constantes relacionadas com a espessura e a energia específica da interface e  $\beta_A$  e  $\beta_B$  representam o desvio da temperatura em relação à temperatura de fusão ( $T_M$ ) do elemento puro.

As variáveis  $\beta$  e  $W$  se relacionam entre si e através da espessura e da tensão da interface, conforme as equações (Wheeler *et al.*, 1992):

$$W = 12 \frac{\sigma}{\delta} \quad (9)$$

$$\beta(T) = \left( \frac{L\delta}{2\sigma} \right) \left( \frac{T - T_M}{T_M} \right) \quad (10)$$

De onde:

$$\beta(T) \cdot W = 6L \left( \frac{T - T_M}{T_M} \right) \quad (11)$$

### **3 Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo geral construir e validar um modelo com base no modelo do campo de fases ("phase-field") para simulação da solidificação isotérmica de uma liga binária. Tem-se como objetivo específico aplicar o modelo desenvolvido à solidificação isotérmica de uma liga binária do sistema Cu-Ni e verificar o efeito da espessura da região da interface e da sua velocidade na hipótese de equilíbrio termodinâmico local.



## 4 Metodologia

Neste item serão apresentados os métodos e ferramentas matemáticas utilizados para o desenvolvimento do modelo do campo de fases empregado na simulação da solidificação isotérmica de uma liga binária. Primeiramente, são abordados alguns elementos fundamentais do cálculo variacional. Em seguida, explica-se o método numérico dos volumes finitos em sua formulação explícita, empregado na discretização das equações do problema. Finalmente, o modelo é elaborado através de validações sucessivas pela resolução de problemas simples, cujas soluções serão acopladas para constituir o modelo final, mais complexo.

### 4.1 Cálculo Variacional

A equação (1) descreve a energia livre total do sistema e representa matematicamente um *funcional*. Para desenvolver a equação do campo de fases, este funcional deve ser diferenciado de uma forma especial, chamada de derivada variacional, que será descrita neste item. Um exemplo genérico de funcional está representado na equação abaixo, onde  $u_x$  é a derivada de  $u$  em relação a  $x$  (Kang *et al.*, 2006):

$$I[u(x)] = \int_{x_1}^{x_2} F(x, u(x), u_x(x)) dx \quad (12)$$

Os funcionais são bastante utilizados para a resolução de problemas de engenharia onde se quer encontrar uma função que maximize ou minimize o funcional (energia, por exemplo), sob certas condições. Isso acontece quando se tem *variação* nula. Pode-se estabelecer um paralelo entre a variação de um

funcional  $I[u(x)]$  (representada por  $\delta I$ ) e o *diferencial*  $dy/dx$  de uma função  $y(x)$ . Da mesma forma que o diferencial nulo indica localmente um ponto de máximo ou mínimo para uma função, a *variação* nula de um funcional indica um ponto estacionário, ou seja, um ponto de mínimo ou máximo. Tipicamente, isso ocorre quando o integrando da equação abaixo é nulo:

$$\delta I = \int_{x_1}^{x_2} \left( \frac{\partial F}{\partial u} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial u_x} \right) \right) \delta u dx \quad (13)$$

onde  $\delta y$  é uma variação infinitesimal da função em qualquer direção. A equação (14) é conhecida como equação de Euler-Lagrange, onde  $\delta I / \delta u$  é a chamada *derivada variacional* de  $I$  em relação a  $u$ .

$$\frac{\delta I}{\delta u} = \frac{\partial F}{\partial u} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial u_x} \right) = 0 \quad (14)$$

Para o caso bidimensional, onde  $u = u(x, y)$ , sendo  $x$  e  $y$  duas variáveis independentes, a equação de Euler-Lagrange pode ser escrita conforme a equação (15).

$$\frac{\delta I}{\delta u} = \frac{\partial F}{\partial u} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial F}{\partial u_x} \right) - \frac{d}{dy} \left( \frac{\partial F}{\partial u_y} \right) = 0 \quad (15)$$

## 4.2 Métodos Numéricos

### 4.2.1 Método dos Volumes Finitos

O método dos volumes finitos é bastante utilizado na resolução de problemas de transferência de massa e de calor. Este método se revela

apropriado nesses casos, pois as equações algébricas a serem resolvidas representam fisicamente o princípio de conservação, o que é uma vantagem em relação a outros métodos numéricos, como o método das diferenças finitas e dos elementos finitos. Também por esse motivo, as equações discretizadas devem ser desenvolvidas na sua forma conservativa (Patankar, 1980).

Nesse método, divide-se o domínio em volumes de controle, chamados “volumes finitos”, cada um contendo um nó em seu interior. Os modelos matemáticos são integrados no interior de cada volume, realizando-se algumas aproximações, de modo a obter uma equação algébrica para cada volume (Patankar, 1980). Este método se contrasta ao das *diferenças finitas*, onde as equações diferenciais são aplicadas aos nós da malha e cada um de seus termos são aproximados por uma equação de diferenças.

No método dos volumes finitos, cada volume  $P$  se relaciona diretamente apenas com seus vizinhos imediatos (a oeste e a leste – unicamente, no caso 1D – a norte e a sul –no caso 2D). A Figura 2 esquematiza uma malha 2D de volumes finitos utilizando a notação usual para identificar os volumes, que será também utilizada ao longo deste trabalho. Os pontos centrais de cada volume são identificados por letra maiúscula, sendo  $P$  o ponto central do volume resolvido pela equação e  $W$ ,  $E$ ,  $S$  e  $N$  os pontos centrais dos volumes vizinhos a oeste, leste, sul e norte, respectivamente. As interfaces do volume em que está contido  $P$  e os volumes vizinhos são denotadas por essas mesmas letras, mas escritas em minúsculas.

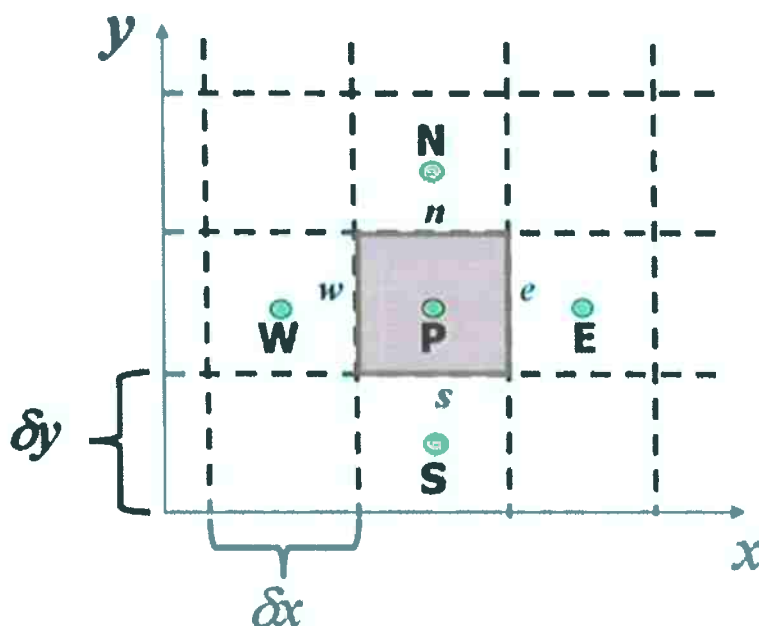


Figura 2 - Esquema gráfico da divisão de um volume de controle em volumes finitos.

No caso do presente trabalho, todos os problemas serão tratados unidimensionalmente. Portanto, haverá apenas volumes a oeste e leste do volume central.

#### 4.2.1.1 Formulação explícita

As equações deste trabalho foram discretizadas segundo a formulação explícita do método dos volumes finitos. Neste tipo de abordagem, formula-se a hipótese de que a grandeza a ser calculada permanece constante ao longo de todo o intervalo de tempo de cada iteração. O seu valor só é atualizado ao final de cada intervalo, conforme mostra o esquema da Figura 3.

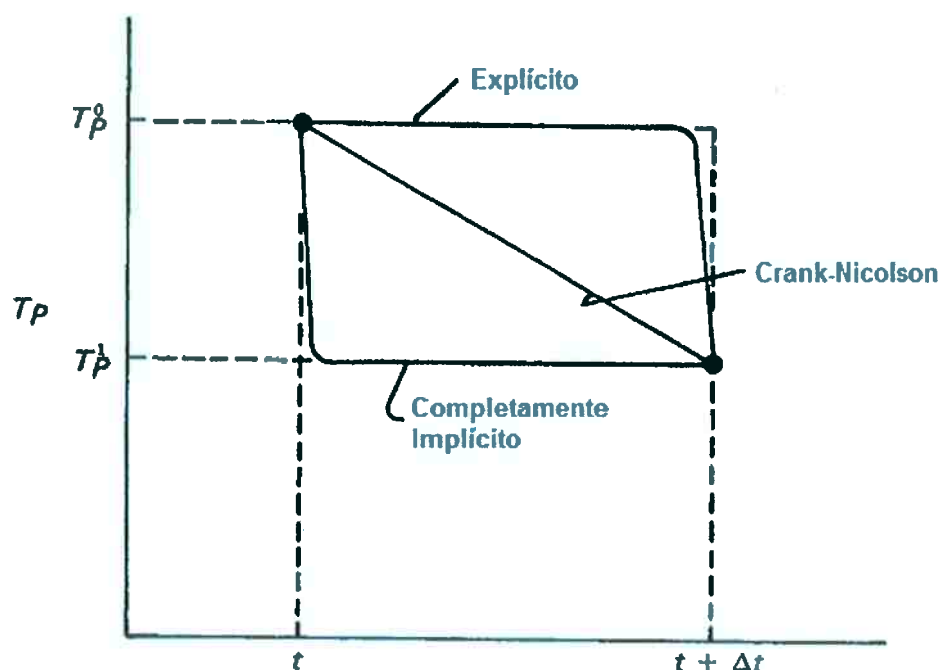


Figura 3 - Exemplo de variação de temperatura ao longo de um passo de tempo segundo diferentes métodos. Adaptado de (Patankar, 1980).

Isso permite que a equação de cada volume seja resolvida de forma independente a cada iteração  $k$ , uma vez que os parâmetros obtidos na iteração  $k-1$  já estarão disponíveis.

#### 4.3 Etapas de Desenvolvimento do modelo do campo de fases

Previamente à aplicação do método de campo de fases a um problema de solidificação de uma liga binária, o modelo foi testado para ser validado em três etapas, onde se compararam os resultados gerados pela resolução numérica de problemas simples aos resultados da solução analítica.

#### 4.3.1 Equação de difusão de soluto em fase sólida

A primeira etapa de validação consistiu em resolver numericamente um problema de difusão de soluto em um sólido, utilizando-se o método dos volumes finitos para discretizar a equação (16), que está na forma conservativa:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D \nabla c = D(\nabla^2 c) \quad (16)$$

Primeiramente, integraram-se os dois membros da equação (16). Para um problema unidimensional, supondo concentração constante ao longo do volume finito P no lado esquerdo da equação, tem-se:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{x_w}^{x_e} \frac{\partial c}{\partial t} dx dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{x_w}^{x_e} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx dt \quad (17)$$

$$(c_P^{t+\Delta t} - c_P^t)(x_e - x_w) = \left( D_e \frac{\partial c^t}{\partial x_e} - D_w \frac{\partial c^t}{\partial x_w} \right) \Delta t \quad (18)$$

onde  $D_e = D_w = D$  constante em todo o domínio são os coeficientes de difusão no sólido. Considerando variação linear da concentração dentro de um mesmo volume a cada passo de tempo no lado direito da equação, pode-se fazer a seguinte aproximação:

$$\frac{\partial c}{\partial x_e} = \frac{c_E - c_P}{x_E - x_P}; \quad \frac{\partial c}{\partial x_w} = \frac{c_W - c_P}{x_W - x_P} \quad (19)$$

No modelo empregado, os volumes possuem dimensões iguais. Deste modo, os pontos centrais de cada volume são equidistantes. Após se rearranjar a equação (18), tem-se:

$$c_P^{t+\Delta t} = \frac{(a_P - a_E - a_W)c_P^t + a_E c_E^t + a_W c_W^t}{a_P} \quad (20)$$



onde  $a_P = \Delta x / \Delta t$  e  $a_E = a_W = D / \Delta x$ . As condições de contorno são aplicadas nas bordas do domínio  $\Omega$  de tamanho  $\ell$ :

$$\begin{cases} x = 0 \rightarrow c_{x=0} = c_a = cte; \\ x = \ell \rightarrow \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \\ t = 0, \forall x \in \Omega \rightarrow c_x = c_0 \end{cases} \quad (21)$$

#### 4.3.2 Evolução da variável de fase

Uma segunda etapa de validação do método aplicado foi a resolução numérica da equação (4), também empregando a formulação explícita dos volumes finitos. Para discretizar essa equação, integram-se os dois membros no tempo e no espaço:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{x_w}^{x_e} \frac{\partial \phi}{\partial t} dx dt = -M_\phi \int_t^{t+\Delta t} \int_{x_w}^{x_e} \left[ \frac{\partial f}{\partial \phi} - \varepsilon^2_\phi \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right] D dx dt \quad (22)$$

$$(\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_P^t) \Delta x = -M_\phi \left[ -\varepsilon^2_\phi \left( \frac{\partial \phi^t}{\partial x_e} - \frac{\partial \phi^t}{\partial x_w} \right) + \frac{\partial f}{\partial \phi} \Delta x \right] \Delta t \quad (23)$$

Derivando a equação (6) em relação a  $\phi$  e considerando um metal puro, tem-se:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} = W \phi (\phi - 1) \left[ \phi - \frac{1}{2} - \beta(T) \right] \quad (24)$$

De onde, rearranjando (23):

$$\phi_P^{t+\Delta t} = \phi_P^t = \frac{(\Delta x / \Delta t - 2M_\phi \varepsilon^2_\phi) \phi_P^t + M_\phi \varepsilon^2_\phi (\phi_E^t + \phi_W^t) - M_\phi \Delta x W \phi_P^t (\phi_P^t - 1) [\phi_P^t - 1/2 - \beta(T)]}{\Delta x / \Delta t} \quad (25)$$

As condições de contorno empregadas foram do tipo Neumann (derivada nula) em ambos os lados, segundo exige o modelo (Kobayashi, 1993). A



condição inicial do problema é um volume de controle com 50% de fase líquida e 50% de fase sólida, o que corresponde a:

$$\begin{cases} \phi = 1, & \text{se } x < \ell / 2 \\ \phi = 0, & \text{se } x > \ell / 2 \end{cases} \quad (26)$$

#### 4.3.3 Resolução da equação de difusão pelo modelo do campo de fases

A terceira etapa de validação consistiu na resolução da equação (5). Essa equação é equivalente à equação derivada da segunda lei de Fick, resolvida na primeira etapa de validação do modelo. Esta nova resolução, no entanto, utilizou o modelo do campo de fases.

A variável de fase foi fixada no valor unitário (correspondente ao estado sólido) e utilizada na parcela da derivada da energia livre em relação à concentração. A equação foi discretizada, como mostrado a seguir:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{x_w}^{x_e} \frac{\partial c}{\partial t} dx d\tau = M_c \int_t^{t+\Delta t} \int_{x_w}^{x_e} \frac{\partial}{\partial x} \left[ c(1-c) \frac{\partial f}{\partial c} \right] dx dt \quad (27)$$

$$(c_p^{t+\Delta t} - c_p^t) \frac{\Delta x}{\Delta t} = M_c \left[ \left( c_e (1-c_e) \frac{\frac{\partial f'}{\partial c_e} - \frac{\partial f'}{\partial c_p}}{\Delta x} \right) - \left( c_w (1-c_w) \frac{\frac{\partial f'}{\partial c_p} - \frac{\partial f'}{\partial c_w}}{\Delta x} \right) \right] \quad (28)$$

Seja:

$$M_c c_i (1-c_i) = \rho_i \quad (29)$$

onde  $\rho$  é considerado uma resistência difusiva do sistema na interface  $i$ . Assim, a equação (28) pode ser reescrita como:

$$(c_P^{t+\Delta t} - c_P^t) \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\frac{\partial f^t}{\partial c_E} - \frac{\partial f^t}{\partial c_P}}{\frac{\Delta x}{\rho_e}} - \frac{\frac{\partial f^t}{\partial c_P} - \frac{\partial f^t}{\partial c_W}}{\frac{\Delta x}{\rho_w}} \quad (30)$$

Ora,

$$\begin{cases} \frac{\Delta x}{\rho_e} = \frac{\Delta x/2}{\rho_e} + \frac{\Delta x/2}{\rho_e} = \frac{\Delta x}{2} \left( \frac{\rho_E + \rho_E}{\rho_P \rho_E} \right) = 1/a_e \\ \frac{\Delta x}{\rho_w} = \frac{\Delta x/2}{\rho_w} + \frac{\Delta x/2}{\rho_w} = \frac{\Delta x}{2} \left( \frac{\rho_W + \rho_W}{\rho_P \rho_W} \right) = 1/a_w \end{cases} \quad (31)$$

Substituindo-se (31) em (30) e rearranjando convenientemente, tem-se:

$$c_P^{t+\Delta t} \frac{\Delta x}{\Delta t} = c_P^t \frac{\Delta x}{\Delta t} - (a_e + a_w) \frac{\partial f^t}{\partial c_P} + a_e \frac{\partial f^t}{\partial c_E} + a_w \frac{\partial f^t}{\partial c_W} \quad (32)$$

Os termos de derivadas da energia livre são obtidos derivando a equação (6) em relação à concentração:

$$\frac{\partial f(\phi, c, T)}{\partial c} = f_B(\phi, T) - c f_A(\phi, T) + \frac{R}{v_m} T \left[ \ln \left( \frac{c}{1-c} \right) \right] \quad (33)$$

Das equações (7) e (8), obtém-se:

$$\begin{cases} f_A = \frac{W_A}{12} \phi^2 (\beta_A (6 - 4\phi) + 3(\phi - 1)^2) \\ f_B = \frac{W_B}{12} \phi^2 (\beta_B (6 - 4\phi) + 3(\phi - 1)^2) \end{cases} \quad (34)$$

Considerando uma caso hipotético onde  $\beta = 0$  ( $T = T_f$ ) e  $\phi = 1$  (estado sólido), tem-se que  $f_A = f_B = 0$ . Assim, (33) fica:

$$\frac{\partial f(c, T)}{\partial c} = \frac{R}{v_m} T \left[ \ln \left( \frac{c}{1-c} \right) \right] \quad (35)$$

Para cada passo de tempo, a equação (35) é resolvida em cada volume com os valores de concentração do tempo anterior e os valores de derivada obtidos são substituídos na equação (32). Dadas as mesmas condições iniciais e de contorno, a resolução da equação de difusão pelo modelo do campo de fases é equivalente à resolução apresentada na seção 4.3.1.

#### 4.3.4 Acoplamento das equações de concentração e variável de fase

Uma vez validada a resolução da equação de difusão pelo modelo do campo de fases com variável de fase constante, as equações (4) e (5) foram resolvidas conjuntamente, acopladas pelo termo de energia livre. Utilizaram-se parâmetros de entrada correspondentes aos de uma liga Cu-Ni para uma primeira verificação. Depois, foram feitos testes com valores hipotéticos para os parâmetros entrada, observando-se a sua influência na solução numérica.

Os modelos finais para a concentração e variável de fase de uma liga hipotética A-B (com  $c$  = concentração de B) são apresentados, respectivamente, nas equações (36) e (38), abaixo:

$$c_p^{t+\Delta t} \frac{\Delta x}{\Delta t} = c_p^t \frac{\Delta x}{\Delta t} - (a_e + a_w) \frac{\partial f^t}{\partial c_p} + a_e \frac{\partial f^t}{\partial c_e} + a_w \frac{\partial f^t}{\partial c_w} \quad (36)$$

onde,

$$\frac{\partial f(\phi, c, T)}{\partial c} = \frac{W_B}{12} \phi^2 (\beta_B (6 - 4\phi) + 3(\phi - 1)^2) - c \frac{W_A}{12} \phi^2 (\beta_A (6 - 4\phi) + 3(\phi - 1)^2) + \frac{R}{v_m} T \left[ \ln \left( \frac{c}{1-c} \right) \right] \quad (37)$$

$$\phi_p^{t+\Delta t} \frac{\Delta x}{\Delta t} = (\Delta x / \Delta t - 2M_\phi \varepsilon^2_\phi) \phi_p^t + M_\phi \varepsilon^2_\phi \phi_E^t + M_\phi \varepsilon^2_\phi \phi_W^t - M_\phi \Delta x \frac{\partial f^t}{\partial \phi_p} \quad (38)$$

onde,

$$\frac{\partial f}{\partial \phi}(\phi, c, T) = cW_B \phi' (\phi' - 1) (\phi' - 1/2 - \beta_B(T)) + (1-c)W_A \phi' (\phi' - 1) (\phi' - 1/2 - \beta_A(T)) \quad (39)$$

Para cada passo de tempo, obteve-se um valor para a concentração e para a variável de fase em função da posição. O tempo para estabilização do perfil de concentrações foi verificado e então os valores de concentração do líquido e do sólido junto à interface foram comparados aos valores esperados de acordo com a termodinâmica, analisando-se as curvas de energia livre correspondentes aos parâmetros de entrada para o sólido ( $\phi = 1$ ) e para o líquido ( $\phi = 0$ ), dadas pelas equações (40) e (41) reproduzidas abaixo, respectivamente:

$$f^S(c, T) = \frac{R}{v_m} T [(1-c) \ln(1-c) + c \ln c] \quad (40)$$

$$f^L(c, T) = cL_B \left( \frac{T_M^B - T}{T_M^B} \right) + (1-c)L_A \left( \frac{T_M^A - T}{T_M^A} \right) + \frac{R}{v_m} T [(1-c) \ln(1-c) + c \ln c] \quad (41)$$

## 5 Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos durante as etapas de validação do modelo empregado, bem como sua utilização para descrever a solidificação isotérmica de uma liga cobre-níquel e verificar o efeito de diferentes parâmetros na acurácia do modelo.

### 5.1 Validação da equação de difusão em estado sólido

A aplicação do método dos volumes finitos para a resolução da equação (16) permitiu a obtenção de dados que foram comparados à solução analítica correspondente à segunda lei de Fick, expressa pela equação abaixo:

$$\frac{c_x - c_0}{c_a - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (42)$$

onde erf é a função erro de Gauss. A equação discretizada resolvida está apresentada abaixo.

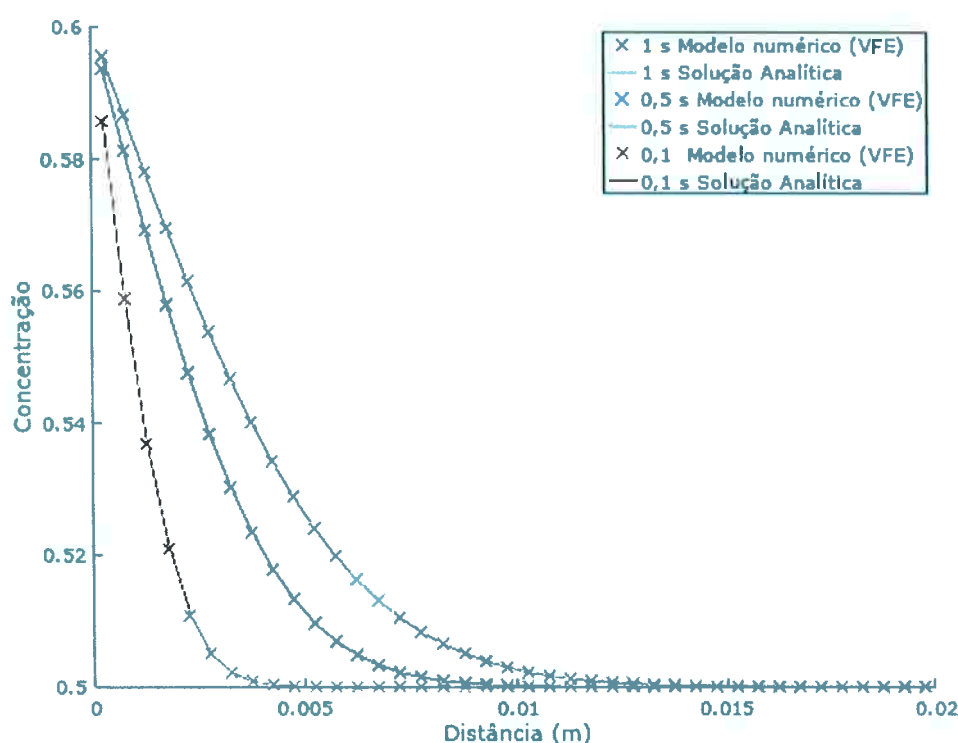
$$c_p^{t+\Delta t} = \frac{(\Delta x/\Delta t - 2D/\Delta x)c_p^t + D/\Delta x(c_E^t + c_W^t)}{\Delta x/\Delta t} \quad (43)$$

Para os volumes nas condições de contorno leste e oeste, tem-se, respectivamente:

$$c_p^{t+\Delta t} = \frac{(\Delta x/\Delta t - D/\Delta x)c_p^t + D/\Delta x(c_E^t + 2D/\Delta x c_a)}{\Delta x/\Delta t} \quad (44)$$

$$c_p^{t+\Delta t} = \frac{(\Delta x/\Delta t - D/\Delta x)c_p^t + D/\Delta x c_W^t}{\Delta x/\Delta t} \quad (45)$$

Os parâmetros utilizados foram: concentração fixa no limite as oeste ( $x = 0$ )  $c_a = 0,6$ ; concentração inicial em todo o domínio  $c_0 = 0,5$ ; coeficiente de difusão no sólido  $D = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ; passo de tempo  $\Delta t = 10^{-3} \text{ s}$ ; comprimento do domínio  $l = 0,02 \text{ m}$ , dividido em 40 volumes iguais ( $\Delta x = 5 \times 10^{-4}$ ). Para um tempo total de simulação de 1 s, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4. Nota-se que os resultados da simulação estão perfeitamente de acordo com a solução analítica, o que valida esta etapa do modelo.

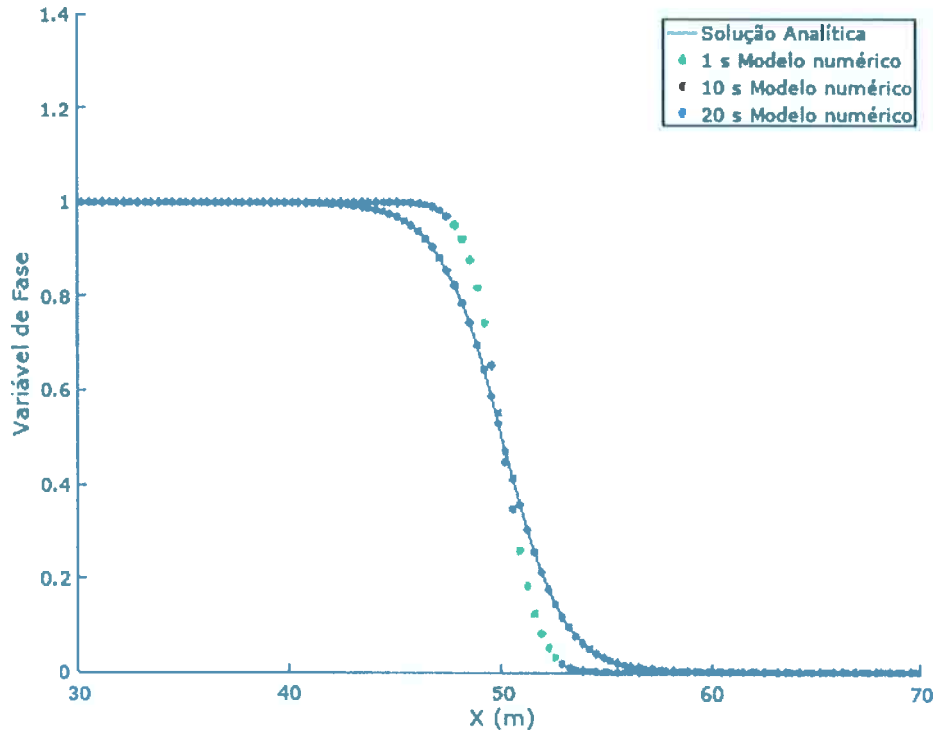


**Figura 4 - Simulação da difusão de soluto em meio homogêneo empregando método dos volumes finitos explícito (VFE).**

## 5.2 Validação da equação de Allen-Cahn

Foi simulada a solidificação de um metal puro hipotético descrito pelos parâmetros  $\varepsilon = 1 \text{ (J/m)}^{1/2}$ ,  $M_\phi = 1 \text{ m}^3/(\text{J.s})$ ,  $T_M = 1 \text{ K}$ ,  $W = 1 \text{ J/m}^3$ ,  $L = 1 \text{ J/m}^3$  e  $\beta(T) = 0$ . Esse valor de  $\beta$  indica solidificação na temperatura de fusão,  $T_M$ .

A equação (5) foi resolvida numericamente pelo método dos volumes finitos explícito, utilizando uma malha de 300 volumes, domínio de comprimento total  $\ell = 100$  m e um passo de tempo de  $10^{-3}$  s. O resultado em comparação com a solução analítica estão apresentados na Figura 5.



**Figura 5 - Interface de solidificação comparada à solução analítica para  $\beta(T) = 0$**

Percebe-se que a posição da interface se estabiliza antes de 10 s, correspondendo ao estado estacionário previsto pela solução analítica de Harrowell e Oxtoby (Harrowell e Oxtoby, 1987), descrita na equação a seguir:

$$\phi = \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\left(x - \frac{\ell}{2}\right)\sqrt{\frac{W\varepsilon^2}{2}}\right)\right)} \quad (46)$$

### 5.3 Validação da Equação de Cahn-Hilliard

A equação de difusão apresentada no item 5.1 foi resolvida utilizando o modelo do campo de fases implementado para uma região completamente sólida ( $\phi = 1$ ), validando desta forma o cálculo do perfil de concentração de soluto por meio da equação de Cahn-Hilliard. Os parâmetros de concentração e tamanho de malha e volume de controle foram iguais ao da resolução apresentada no item 5.1:  $C_a = 0,6$ ;  $C_0 = 0,5$ ;  $\Delta t = 10^{-3}$  s;  $\ell = 0,02$  m, dividido em 40 volumes iguais. O coeficiente de mobilidade  $M_\phi$  foi escolhido igual a  $10^{-5}$  e os valores  $R$ ,  $T$  e  $v_m$  iguais a 1, de modo a manter a relação  $M = \frac{Dv_m}{RT}$  (no item 5.1,  $D = 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s). A Figura 6 apresenta os resultados obtidos.

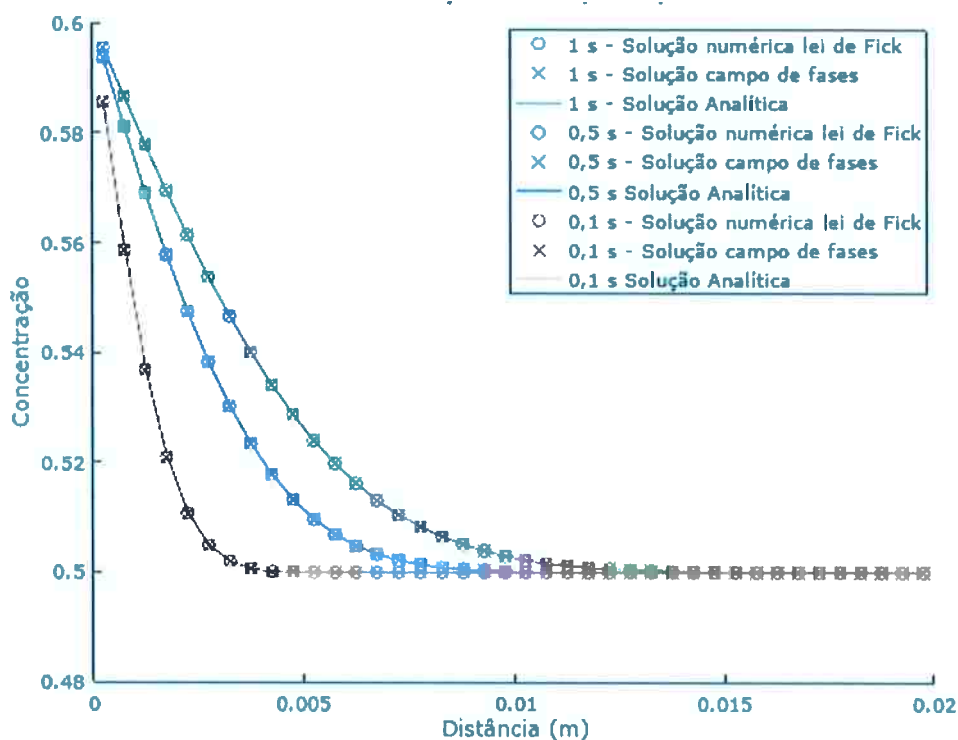


Figura 6 - Comparação das resoluções da equação de difusão em estado sólido por diferentes métodos numéricos e em relação à solução analítica.



As soluções obtidas foram iguais pelos diferentes métodos, completando a terceira parte da validação do modelo do campo de fases elaborado para este trabalho. Nos itens seguintes, será apresentada a aplicação do modelo completo para simular a solidificação de uma liga do sistema Cu-Ni.

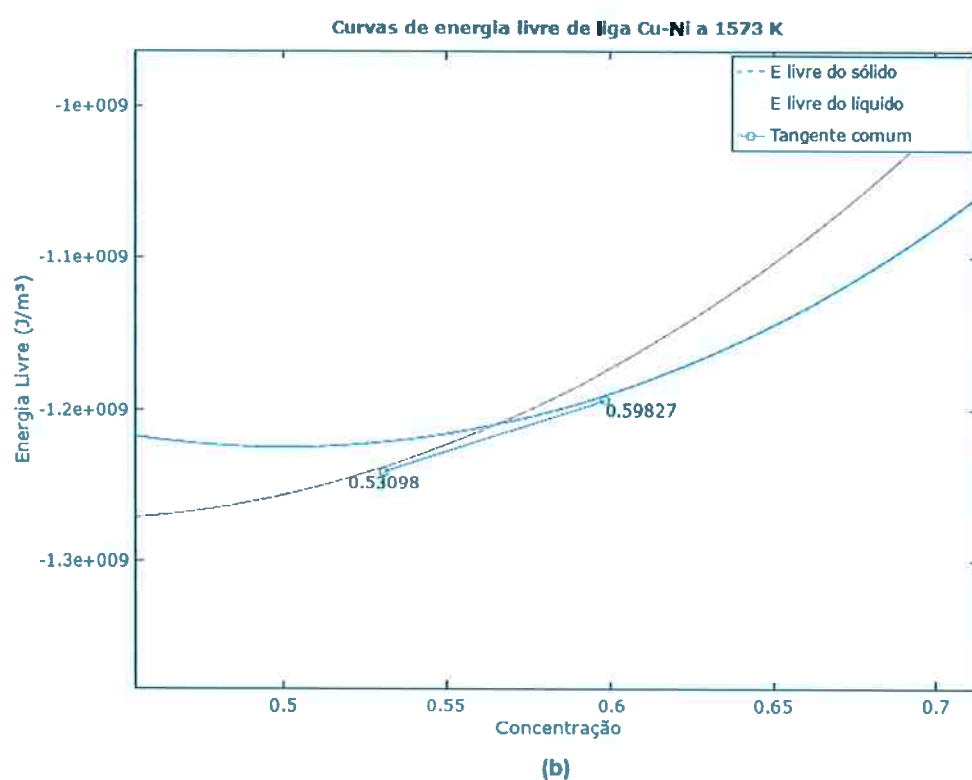
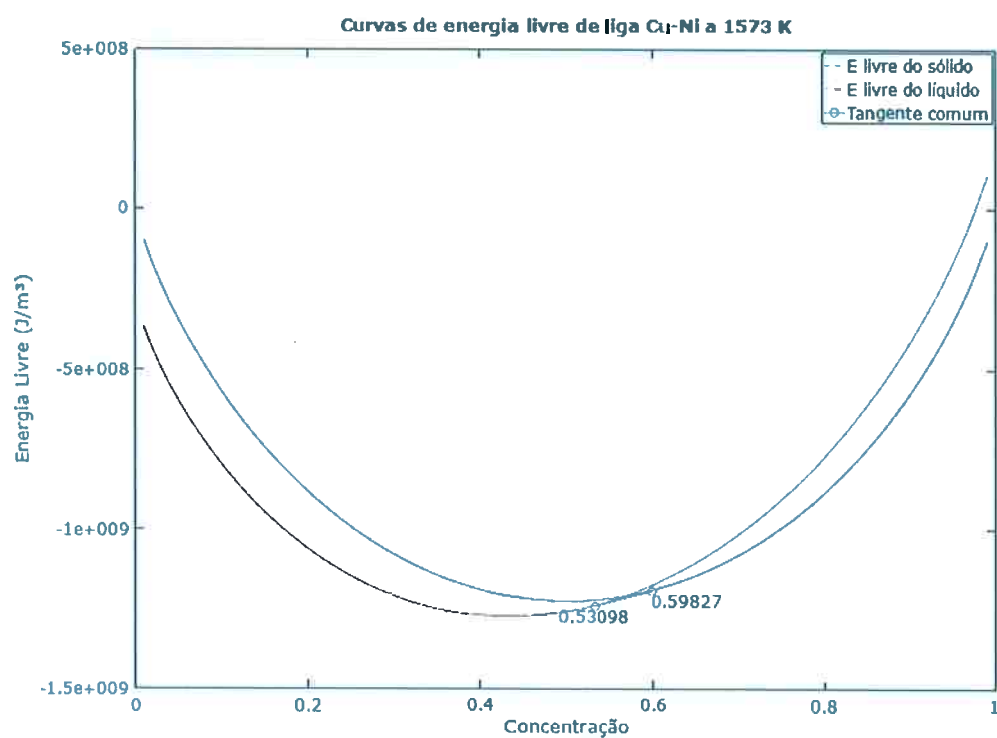
#### 5.4 Aplicação do modelo do campo de fases à solidificação de ligas do sistema Cu-Ni

O modelo completo de campo de fases implementado no presente trabalho foi testado para simular a solidificação isotérmica de uma liga binária do sistema Cu-Ni. Foram utilizados parâmetros e propriedades das ligas deste sistema apresentadas na Tabela 1, adaptados por Wheeler et al. (Wheeler *et al.*, 1992) a partir dos dados obtidos por Coriell e Turnbull (Coriell e Turnbull, 1982).

**Tabela 1 - Parâmetros e propriedades utilizados nas simulações da solidificação da liga Cu-Ni.**

	Ni	Cu
<b>Parâmetros clássicos</b>		
$T_f$ (K)	1728	1358
$L$ (J/m <sup>3</sup> )	$2,35 \times 10^9$	$1,73 \times 10^9$
$v_m$ (m <sup>3</sup> /mol)	$7,0 \times 10^{-6}$	$7,8 \times 10^{-6}$
$\sigma$ (J/m <sup>2</sup> )	0,37	0,28
$\mu$ (m/K s)	2	2,47
$D$ (m <sup>2</sup> /s)	$10^{-5}$	$10^{-5}$
$\delta$ (m)	$5,0 \times 10^{-10}$	$6,6 \times 10^{-10}$
<b>Parâmetros para o campo de fases</b>		
$\epsilon$ (J/m)	$3,30 \times 10^{-5}$	
$W$ (J/m <sup>3</sup> )	$8,90 \times 10^9$	$5,10 \times 10^9$
$\beta$	$1,6(T - T_f)/T_f$	$2(T - T_f)/T_f$
$M_1$ (m <sup>3</sup> /J s)	490	
$M_2$ (m <sup>5</sup> /J s)	$5,70 \times 10^{-19}$	

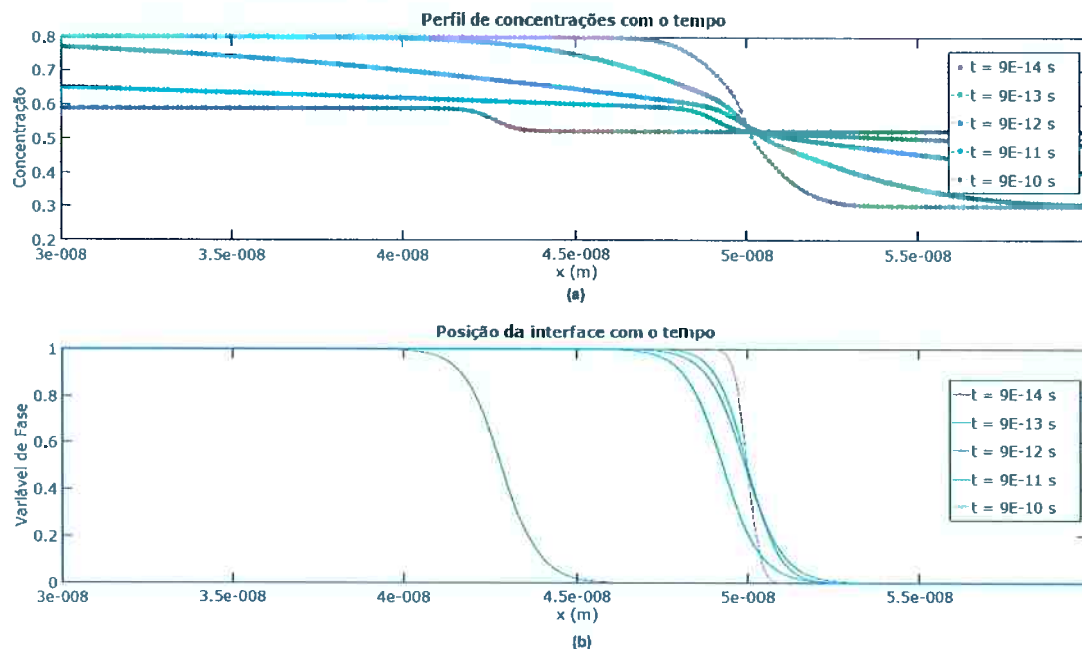
A temperatura escolhida para a simulação (solidificação isotérmica) foi de 1300 °C (1573 K), que está entre as temperaturas de fusão de cada um dos metais puros. As curvas de energia livre para essa temperatura são descritas pelas equações (40) e (41). Através de derivação numérica, a tangente comum às curvas foi obtida, definindo as composições de equilíbrio para as fases sólida e líquida junto à interface, conforme mostrado na Figura 7. Na temperatura escolhida, os parâmetros  $\beta_{Ni}$  e  $\beta_{Cu}$  valem, respectivamente -0,144 e 0,317.



**Figura 7 - Curvas de energia livre das fases sólida e líquida para liga Cu-Ni a 1573 K (a) e aproximação na região da tangente comum às duas curvas (b).**

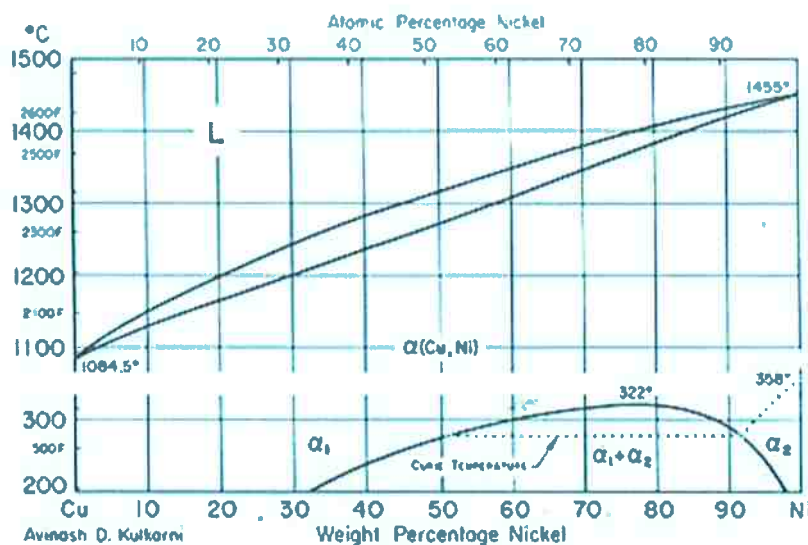
A evolução do perfil de concentrações e da posição da interface durante a simulação da solidificação desta liga estão mostrados na Figura 8. Foi utilizada uma malha de 1000 nós e comprimento total do domínio de cálculo de  $10^{-7}$  m. É importante ter volumes finitos com dimensão inferior à espessura  $\delta$  da interface, para resolver adequadamente os perfis de concentração e da variável de fase através da interface.

As condições iniciais escolhidas foram: interface no centro do domínio (quantidades iguais de líquido e sólido); concentração do sólido  $c_s = 0,80$ ; concentração do líquido  $c_l = 0,30$ . O passo de tempo utilizado foi de  $9,0 \times 10^{-17}$  s. Esse valor é limitado pelas condições de estabilidade do método explícito dos volumes finitos.



**Figura 8 – (a) Perfil de concentração da interface de solidificação de liga Cu-56%at.Ni a 1573K em diferentes instantes de tempo até atingir um aparente estado estacionário (b) Posição correspondente da interface.**

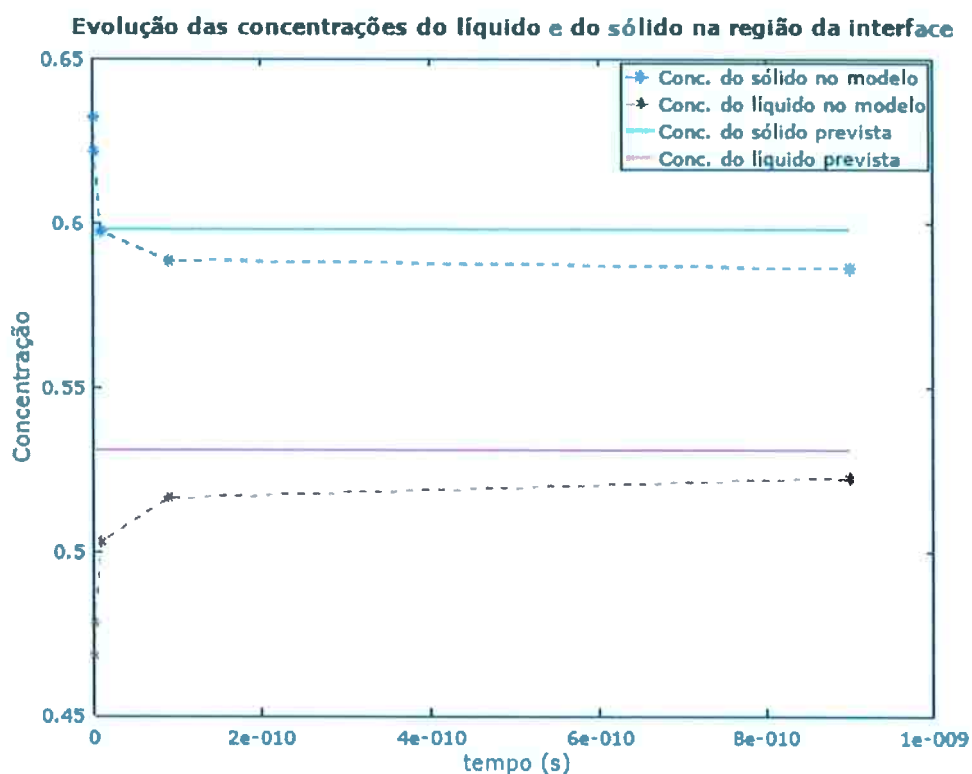
A interface se movimenta até que as concentrações no sólido e no líquido próximos à interface atinjam o equilíbrio local. O resultado obtido mostra um perfil de acordo com o esperado pelas curvas de energia livre, onde a concentração no lado do sólido é maior que no lado do líquido, conforme previsto pelo diagrama de fases binário Cu-Ni abaixo (Committee, 1973).



**Figura 9 - Diagrama de fases binário Cu-Ni (Committee, 1973).**

Durante a solidificação, os fenômenos de transporte ocorrem em duas escalas de tempo diferentes. O equilíbrio local na região da interface é buscado rapidamente, enquanto que a homogeneização da concentração das fases em todo o volume de controle depende da difusão regida pela lei de Fick. Na simulação feita, o estado estacionário é atingido após aproximadamente  $10^{-9}$  s.

A Figura 10 mostra as concentrações na interface dos lados do sólido e do líquido ( $\phi = 0,9$  e  $\phi = 0,1$ , respectivamente) para os tempos de simulação apresentados na Figura 8. É interessante notar que o equilíbrio local é atingido com precisão superior a 90% em um tempo pelo menos 4 ordens de grandeza inferior ao estado estacionário.



**Figura 10 - Comparação entre as concentrações na região da interface obtidas na simulação com as previstas pelas curvas de energia livre**

A variação em relação ao valor previsto pelas curvas de energia livre pode ser justificada pela imprecisão do método numérico de derivação das equações de energia livre e da escolha dos valores de  $\phi$  que representam o fim da interface.

## 5.5 Efeito da espessura da interface

Após aplicação do modelo a um caso concreto de solidificação de liga binária, foi estudado o efeito da espessura da interface e da sua velocidade nas concentrações de soluto do líquido e sólido junto à interface, previstas pelo modelo do campo de fases. Para isso, parâmetros hipotéticos foram escolhidos e diversas simulações foram feitas a partir da variação de alguns desses

parâmetros. Considerou-se uma liga binária hipotética A-B, descrita pelos parâmetros  $\beta_A = 0,1$ ;  $\beta_B = -0,1$ ;  $W_A = W_B = 10 \text{ J/m}^3$ ;  $R \text{ (J/(K.mol))} = T \text{ (K)} = v_m \text{ (mol/m}^3) = 1$ . Estes parâmetros resultam nas curvas de energia livre hipotéticas mostradas na Figura 11, onde também se está indicando as concentrações do sólido e líquido em equilíbrio termodinâmico.

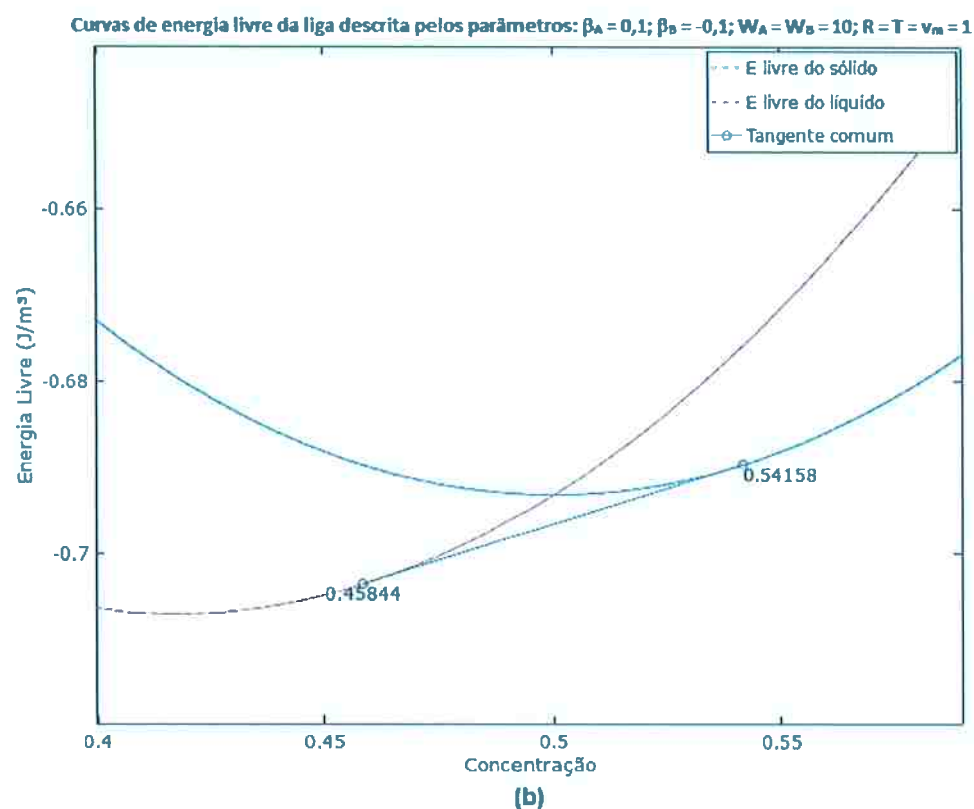
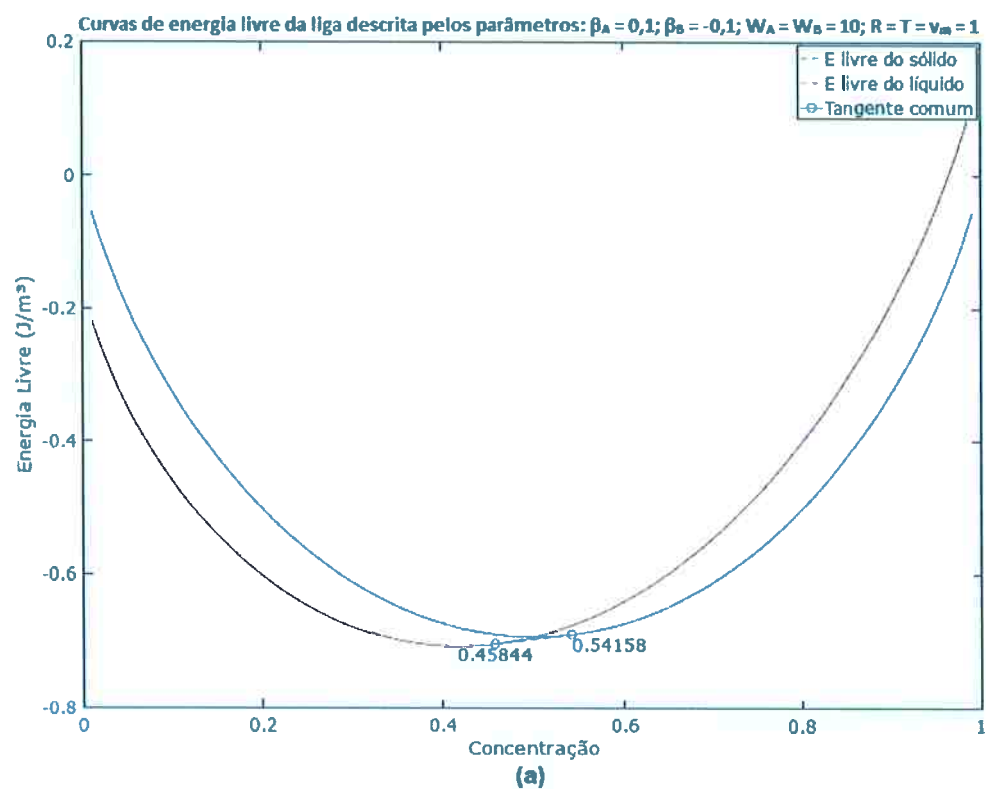
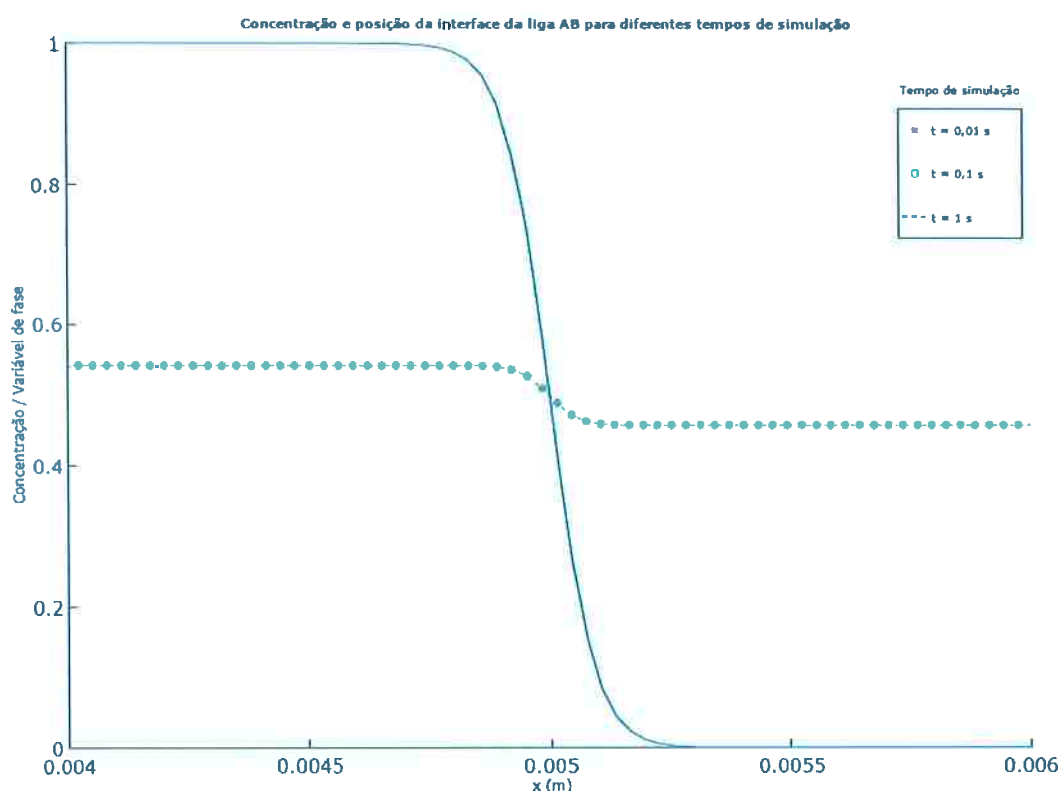


Figura 11 – Curvas de energia livre (a) com aproximação na região da tangente comum (b) para liga hipotética descrita pelos parâmetros  $\beta$  e  $W$ .



As simulações de solidificação unidirecional desta liga hipotética foram realizadas em um domínio de comprimento  $\ell = 0,01$  m, dividido em 1000 volumes iguais, um passo de tempo de  $10^{-6}$  s e coeficiente de difusão de soluto de  $D = 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s no sólido e no líquido. Primeiramente, foram utilizadas como condições iniciais de composição da liga as concentrações obtidas pelas curvas de energia livre ( $C_s = 0,54$  e  $C_l = 0,46$ ), que representam o equilíbrio termodinâmico. O resultado, conforme esperado, foi uma interface imóvel, como mostra a Figura 12.



**Figura 12 - Perfil estacionário é estabelecido imediatamente devido as condições iniciais utilizadas. Curva sólida representa a posição da variável de fase e demais curvas representam a concentração, invariável ao longo do tempo.**

Em seguida, foi utilizada uma composição inicial nas fases sólida e líquida diferentes da composição de equilíbrio, de modo a causar a solidificação e, portanto, uma velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido. A composição de referência escolhida foi A-65%at. B para a fase sólida e de A-30%at. B para o líquido. Variou-se então o coeficiente de energia gradiente  $\varepsilon$ , diretamente proporcional à espessura da interface, conforme mostra a equação abaixo (Allen e Cahn, 1979):

$$\delta = \varepsilon \sqrt{\frac{2}{W}} \quad (47)$$

Ao variar-se esse parâmetro sem variar  $M_\phi$ , o coeficiente cinético linear  $\mu$  (relacionado à velocidade normal da interface) também varia, conforme mostra a equação (48). Trata-se, portanto de um efeito conjunto da variação desses dois parâmetros. O efeito da variação de  $\mu$  ou  $\varepsilon$  isoladamente pode ser abordado em um trabalho futuro.

$$\mu = \frac{6M_\phi L\delta}{T_M} \quad (48)$$

O menor valor de  $\varepsilon$  utilizado sem que houvesse instabilidades numéricas, correspondendo à menor espessura de interface utilizada, foi  $\varepsilon = 10^{-4} \text{ (J/m)}^{1/2}$ . Este valor foi aumentado gradativamente em uma faixa de aproximadamente uma ordem de grandeza, resultando em um aumento na espessura da interface sólido-líquido. A Figura 13 mostra os resultados obtidos para a concentração de soluto no líquido e sólido em função do tempo junto à interface sólido-líquido. As concentrações do líquido e do sólido junto à interface foram definidas como aquelas nas posições onde a variável de fase assumia, respectivamente, valores  $\phi = 0,1$  e  $\phi = 0,9$ . Nota-se que inicialmente estas concentrações estão distantes

dos valores de equilíbrio, mostrando que não existe equilíbrio local. Conforme a velocidade decresce, os valores na interface vão se aproximando do equilíbrio local. Esta diferença em relação ao equilíbrio local que aparece nas maiores velocidades é conhecida como aprisionamento de soluto ("solute trapping") (Ahmad *et al.*, 1998).

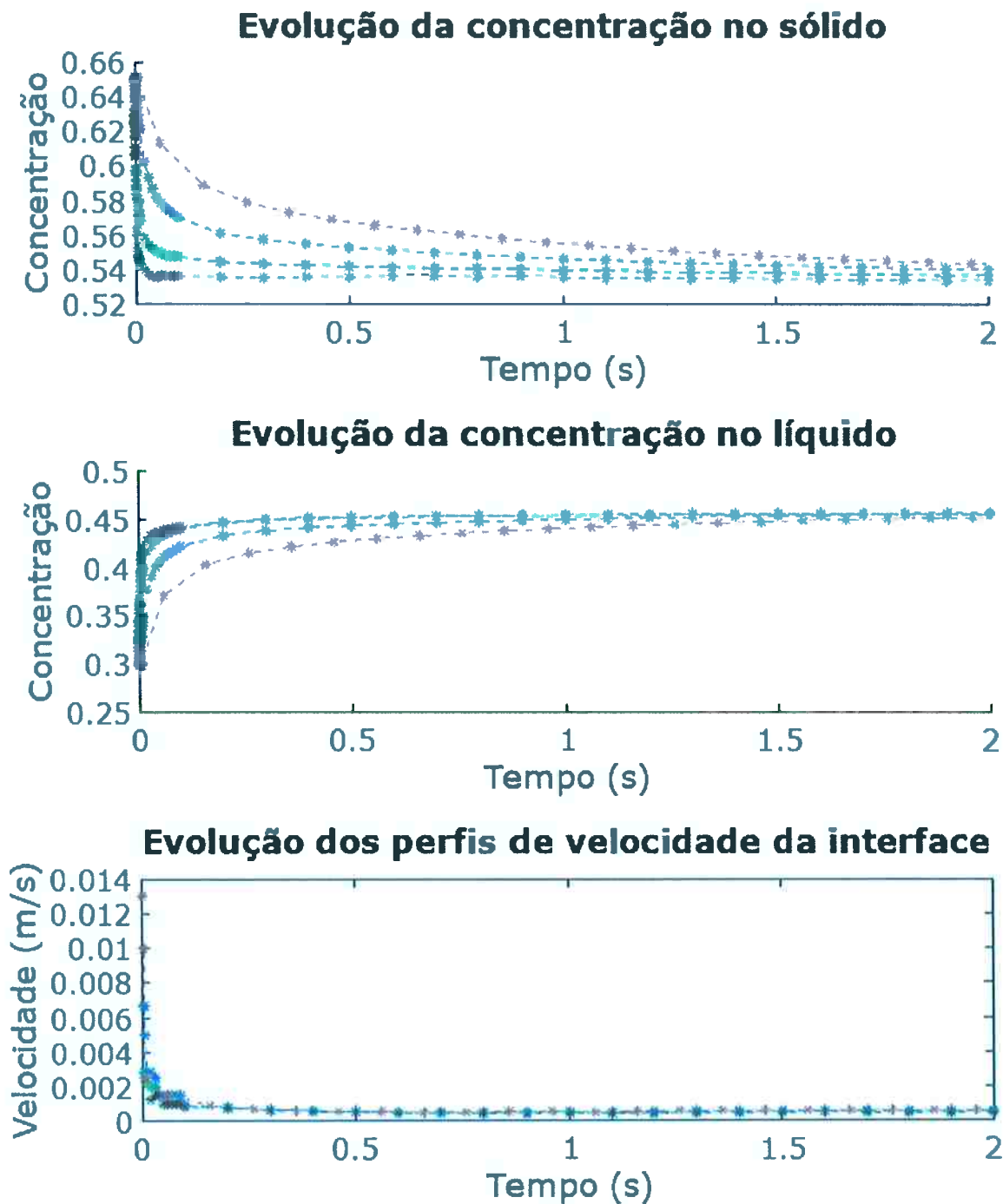


Figura 13 - Perfis de concentração junto à interface do lado do sólido (a) e do líquido (b) e velocidade da interface (c) ao longo do tempo para diferentes espessuras desta. Linhas sólidas indicam concentrações de equilíbrio ( $c_s = 0,54$  e  $c_l = 0,46$ ) previstas pelas curvas de energia livre.

Nota-se que após 2 s de simulação, as concentrações junto à interface atingiram os valores dados pelo equilíbrio local, previstos pelas curvas de energia livre, para todas as espessuras de interface analisadas. A posição da interface ( $\phi = 0,5$ ) também foi analisada ao longo do tempo e o seu deslocamento é apresentado na Figura 14. É possível notar que os perfis são semelhantes para as espessuras consideradas e que o deslocamento da interface correspondente a  $\varepsilon = 10^{-3} \text{ (J/m)}^{1/2}$  é interrompido em um tempo de simulação de cerca de 6 s. Isso ocorre porque a borda da interface atingiu o limite do volume de controle, interrompendo o monitoramento desse deslocamento.

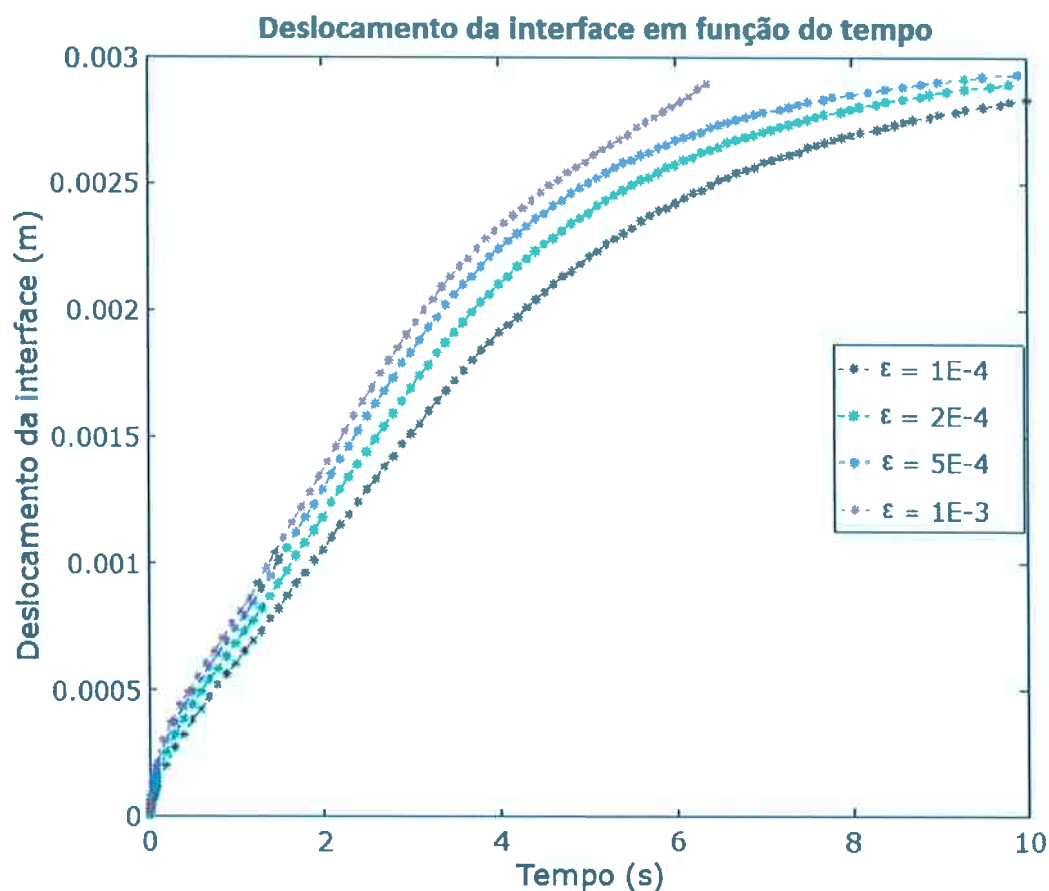


Figura 14 - Gráfico do deslocamento da interface relativo à posição inicial ( $x = 0,005$  m).

## 5.6 Efeito da composição inicial

A velocidade de propagação da interface está diretamente relacionada com o desvio da composição inicial da liga em relação à composição de equilíbrio (Wheeler *et al.*, 1992; Boettinger *et al.*, 2002). Tendo isto em consideração, foi testado o efeito da composição inicial da liga nos resultados do modelo, de modo a verificar se com o afastamento da composição de equilíbrio local o método permanece acurado na previsão das concentrações do sólido e do líquido na região da interface.

As simulações foram realizadas considerando os mesmos dados da liga do item anterior, utilizando espessura de interface correspondente a  $\varepsilon = 10^{-4} \text{ (J/m)}^{1/2}$ . O passo temporal e o comprimento de cada volume finito foram mantidos constantes. A Figura 15 mostra que há um comportamento semelhante entre os perfis de concentração e de velocidade ao longo do tempo de simulação. À medida que as concentrações buscam o equilíbrio local, a velocidade da interface tende a um valor constante. As concentrações indicadas nas legendas correspondem à composição inicial do sólido na liga. As composições no líquido foram iguais a A-30%at.B em todos os casos.

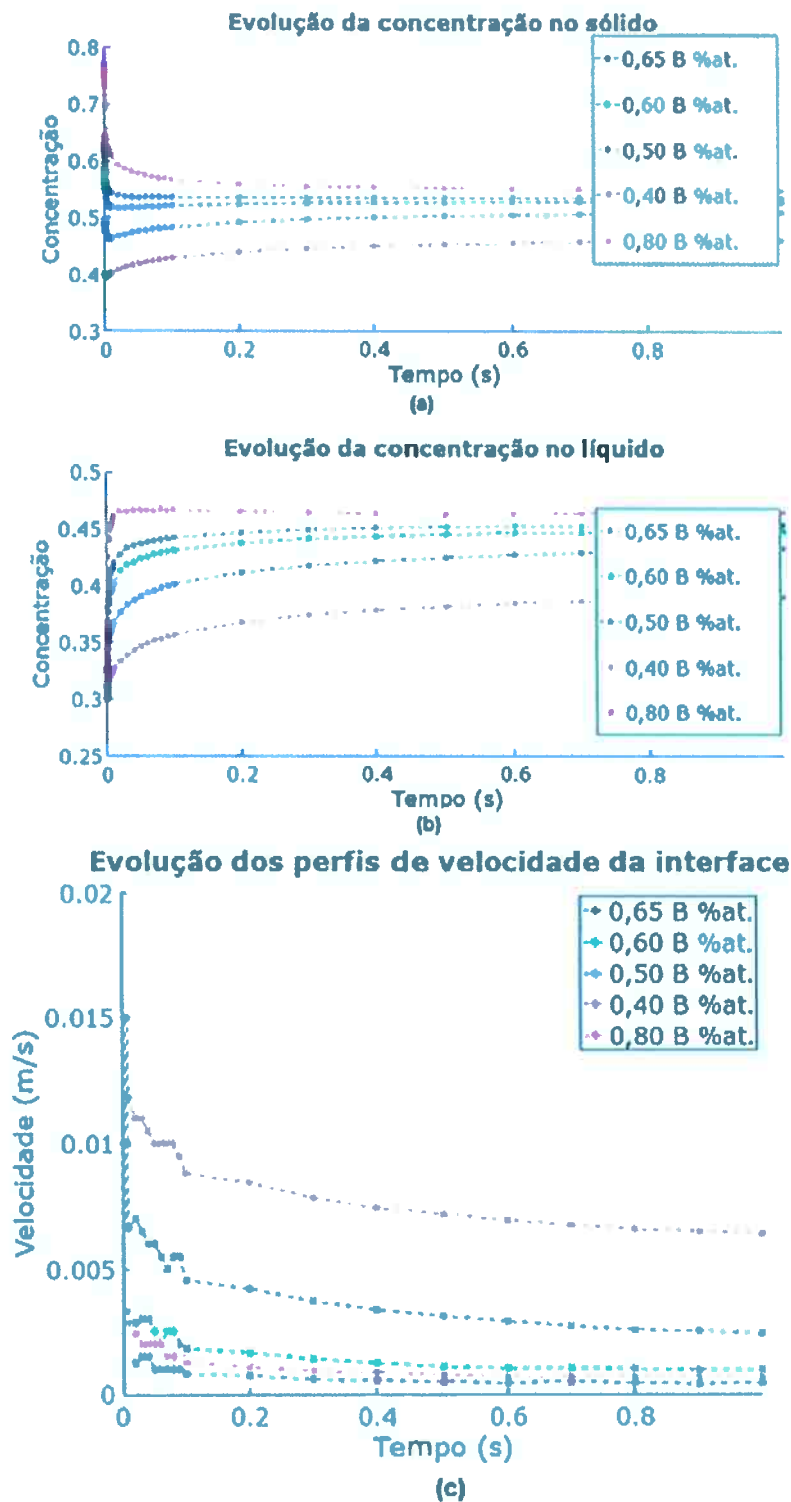


Figura 15 - Influência da composição inicial da liga nos perfis de concentração junto à interface do lado do sólido (a) e do líquido (b) e de velocidade (c) em função do tempo. Linhas sólidas indicam concentrações de equilíbrio ( $c_s = 0,54$  e  $c_l = 0,46$ ) previstas pelas curvas de energia livre.



A Figura 16 mostra a dependência dos perfis de concentração com a velocidade. À medida que a velocidade diminui, a concentração se aproxima cada vez mais do equilíbrio.

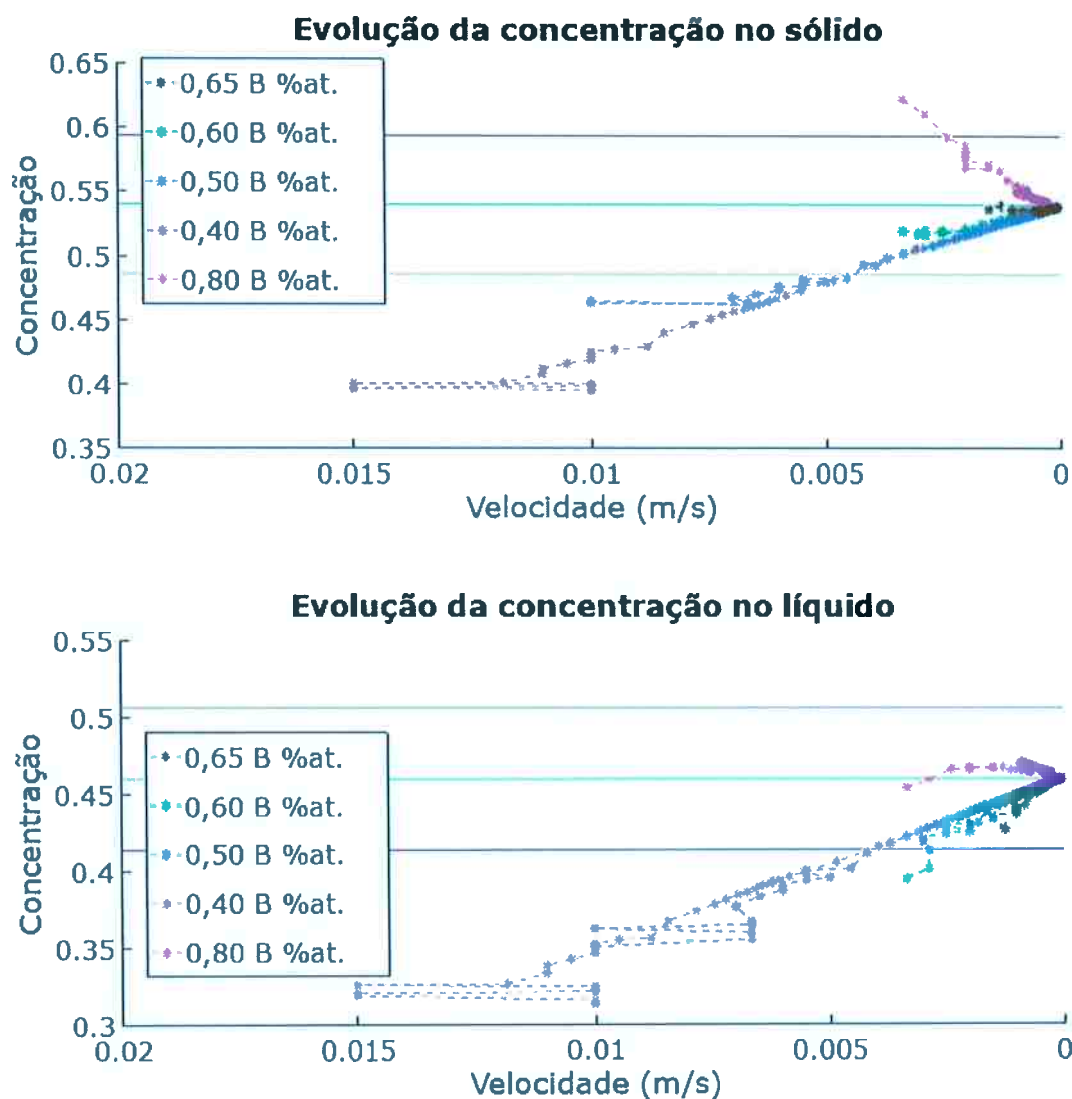
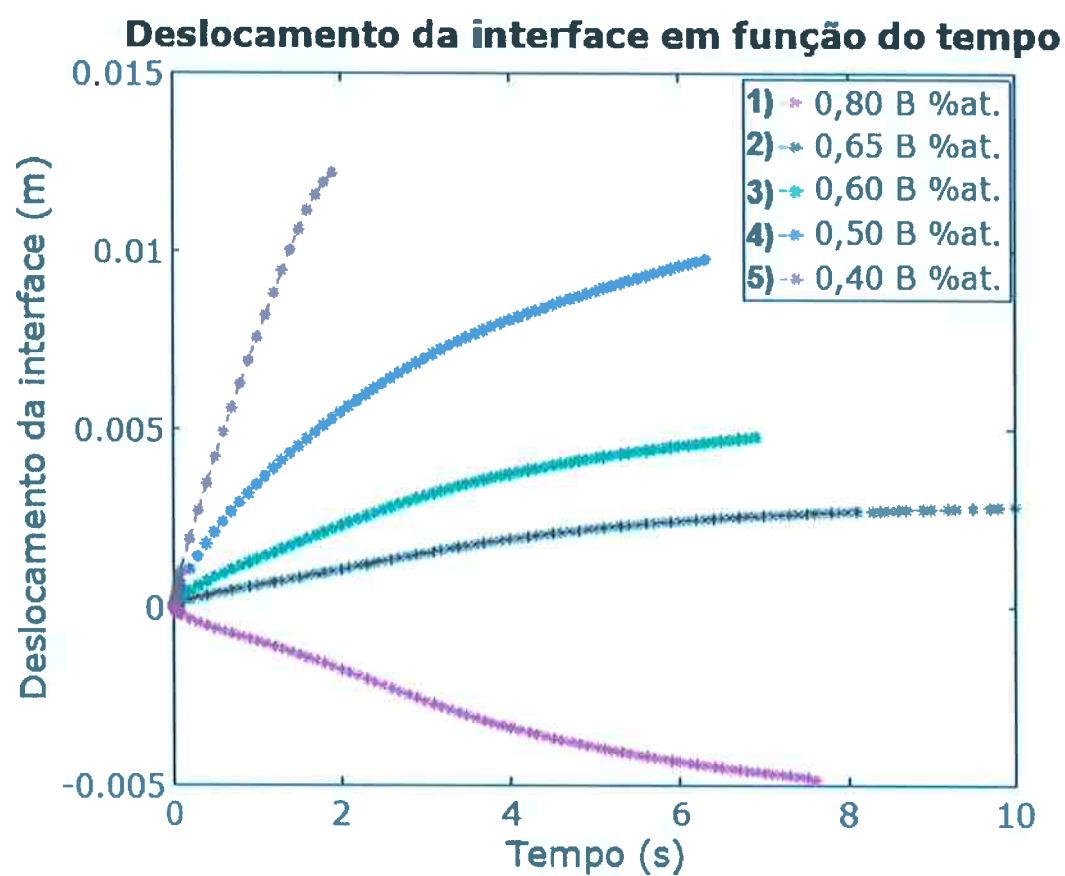


Figura 16 - Concentração de sólido (a) e líquido (b) junto à interface em função da velocidade. Linhas sólidas indicam concentrações de equilíbrio (em azul):  $c_s = 0,54$  e  $c_l = 0,46$  e desvio de 10% a mais ou a menos (em roxo) previstas pelas curvas de energia livre.

É possível notar que, para as velocidades a partir da ordem de  $10^{-3}$  m/s, há um desvio perceptível nas concentrações atingidas na interface.

Esse desvio é habitualmente observado devido ao efeito do aprisionamento de soluto ("solute trapping"), que ocorre para velocidades relativamente elevadas de solidificação (Ahmad *et al.*, 1998). A ocorrência de aprisionamento de soluto limita o valor que a concentração na interface pode atingir, impedindo-o de chegar com precisão ao equilíbrio local.

A Figura 17 mostra o deslocamento das interfaces até atingirem as extremidades do volume de controle ( $\ell/2 = 0,005$  m para as ligas 1, 2 e 3;  $\ell/2 = 0,01$  m para a liga 4 e  $\ell/2 = 0,0125$  m para a liga 5). Como a liga 1 é mais rica em B do que o equilíbrio local, a interface se movimenta no sentido de diminuir a sua composição (ou seja, aumentando a quantidade de líquido, que é mais pobre em B). Já as demais ligas são mais pobres em B e, portanto, a interface se movimenta no sentido de aumentar a quantidade de sólido. Isso explica porque os sentidos dos deslocamentos das interfaces são opostos.



**Figura 17 - Deslocamento da interface para diferentes composições de liga ao longo do tempo de simulação**

## 6 Conclusões

O trabalho apresentou a construção e aplicação de um modelo numérico de previsão da formação de interface para o caso de solidificação isotérmica de uma liga binária assumindo hipótese de solução ideal utilizando o modelo do campo de fases. O modelo previu corretamente as concentrações da liga na interface sólido-líquido, onde a liga respeita o equilíbrio termodinâmico.

O modelo também mostrou um aumento da velocidade da interface com o aumento de sua espessura, especialmente nos momentos iniciais da simulação, mas que a velocidade cai rapidamente para um valor constante à medida que as concentrações nas interfaces atingem o equilíbrio local.

Foi observada a ocorrência de aprisionamento de soluto quando houve desvio de concentração da liga testada superior a 0,1 em relação à composição de equilíbrio local. Nesse caso, o modelo não atingiu as composições estabelecidas pelas curvas de energia livre.

## 7 Trabalhos Futuros

Trabalhos futuros podem explorar mais detalhadamente de forma quantitativa o efeito da velocidade no aprisionamento de soluto. Outro parâmetro cuja influência pode vir a ser testada na precisão do modelo é o coeficiente de mobilidade da interface  $M_\phi$ . Modelos bidimensionais e com interfaces curvas também abrem boas possibilidades para trabalhos futuros.

## 8 Referências

AHMAD, N. et al. Solute trapping and solute drag in a phase-field model of rapid solidification. **Physical Review E**, v. 58, n. 3, p. 3436, 1998.

ALLEN, S. M.; CAHN, J. W. Ground state structures in ordered binary alloys with second neighbor interactions. **Acta Metallurgica**, v. 20, n. 3, p. 423-433, 1972. ISSN 0001-6160.

\_\_\_\_\_. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 6, p. 1085-1095, 1979. ISSN 0001-6160.

BHADESHIA, H. Mathematical models in materials science. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 128-136, 2008. ISSN 0267-0836.

BOETTINGER, W. J. et al. Phase-field simulation of solidification. **Annual review of materials research**, v. 32, n. 1, p. 163-194, 2002. ISSN 1531-7331.

CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 2, p. 258-267, 1958. Disponível em: < <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1744102> >.

\_\_\_\_\_. Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid. **The Journal of Chemical Physics**, v. 31, n. 3, p. 688-699, 1959. ISSN 0021-9606.

COMMITTEE, A. S. F. M. M. H. **Metals Handbook. - Vol. 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams.** ASM, 1973. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=Alh5YgEACAAJ> >.

CORIELL, S.; TURNBULL, D. Relative roles of heat transport and interface rearrangement rates in the rapid growth of crystals in undercooled melts. **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 12, p. 2135-2139, 1982. ISSN 0001-6160.

HARROWELL, P. R.; OXTOPBY, D. W. On the interaction between order and a moving interface: Dynamical disordering and anisotropic growth rates. **The Journal of chemical physics**, v. 86, n. 5, p. 2932-2942, 1987. ISSN 0021-9606.

KANG, K.; WEINBERGER, C.; CAI, W. A short essay on variational calculus. **Dept of Mechanical Stanford University**, 2006.

KOBAYASHI, R. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, v. 63, n. 3-4, p. 410-423, 1993. ISSN 0167-2789.

LAMOTTE, A. **Simulação de solidificação utilizando o método do campo de fases**. MARTORANO, M. D. A. São Paulo: EPUSP: 96 p. 2012.

PATANKAR, S. **Numerical heat transfer and fluid flow**. CRC press, 1980. ISBN 0891165223.

STEINBACH, I. Phase-field models in materials science. **Modelling and simulation in materials science and engineering**, v. 17, n. 7, p. 073001, 2009. ISSN 0965-0393.

WHEELER, A. A.; BOETTINGER, W. J.; MCFADDEN, G. B. Phase-field model for isothermal phase transitions in binary alloys. **Physical Review A**, v. 45, n. 10, p. 7424, 1992.