

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Estudo do Crescimento de Ligas Eutéticas
Através do Modelo de Campos de Fase**

Autor: **Marcelo Zanotello**

Orientador: Prof. Dr. **Rubens Caram Junior**

Co-orientadora: Profa. Dra. **Maria Cristina C. Cunha**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MATERIAIS**

Estudo do Crescimento de Ligas Eutéticas Através do Modelo de Campos de Fase

Autor: **Marcelo Zanotello**

Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram Junior**

Co-orientadora: **Profa. Dra. Maria Cristina C. Cunha**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2003

S.P. – Brasil

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

Estudo do Crescimento de Ligas Eutéticas Através do Modelo de Campos de Fase

Autor: **Marcelo Zanotello**

Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram Junior**

Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Prof. Dr. José Luiz Boldrini
Universidade Estadual de Campinas - IMECC

Prof. Dr. Marcelo Moreira Ganzarolli
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Prof. Dr. Maurício Fabbri
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE - São José dos Campos

Campinas, 12 de dezembro de 2003.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Jr. pela oportunidade, atenciosa orientação, apoio e amizade, além do exemplo profissional.

À Prof. Dra. Maria Cristina Cunha pela co-orientação no desenvolver do programa, e por seu apoio e amizade.

Ao Dr. Markus Apel, da Access Materials da Alemanha, pelas trocas de idéias sobre o modelo, via e-mail

Aos amigos do grupo de solidificação: Antônio Dutra, Carlos Rios, Fernando Garcia, Gisela Mello, Maurício Jaime, Peterson Ferrandini, Ricardo Chaves, Srdjan Milenkovic e Wilton Batista pela amizade, convivência diária e troca de idéias.

Aos meus pais Matilde e Milton e irmãs Marina e Mariana pelo apoio de sempre e pela torcida.

A Mary por seu amor e companheirismo.

Aos bons amigos que sempre se fazem presentes: Antonio Lui, Paulo Brasci, Marcelo Abbade, Emílio Muno, Rogério Boaventura, Roberto, Alberto Ribeiro e Dito Fragoso.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A todos meu muito obrigado!

Resumo

Zanotello, Marcelo, *Estudo do Crescimento de Ligas Eutéicas Através do Modelo de Campos de Fase*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 116 p. Tese (Doutorado)

O modelo de campos de fase tem atraído interesse crescente, especialmente a partir da última década, devido à capacidade por ele apresentada de descrever transições de fases em diversos sistemas, bem como a evolução temporal de formas interfaciais complexas associadas ao processo de solidificação de metais puros e ligas. O modelo introduz parâmetros de ordem, denominados variáveis campos de fase, cujos valores permitem a distinção entre as fases presentes. A equação diferencial que governa a evolução no tempo dos campos de fase é obtida pela minimização de um funcional termodinâmico adequado, em geral a energia livre. Equações para a concentração de soluto no caso de ligas e para a temperatura completam o modelo. Nesse trabalho o modelo de campos de fase é aplicado ao estudo do crescimento de ligas eutéicas regulares por solidificação direcional. A resolução numérica das equações permite a obtenção da microestrutura eutética lamelar para determinadas condições de crescimento. São considerados os casos de um sistema hipotético com igual fração volumétrica para ambas as fases sólidas e do sistema orgânico $CBr_4-C_2Cl_6$. Para determinadas condições de solidificação, são obtidos padrões lamelares com espaçamentos entre as fases, morfologias interfaciais, concentrações de soluto e comportamento das variáveis campos de fase em conformidade com outros resultados experimentais e de simulações por diferentes modelos.

Palavras-chave: solidificação, simulação, crescimento de cristais, transformação de fases

Abstract

Zanotello, Marcelo, Eutectic Alloy Growth Study by Means of Phase Field Modeling, Campinas, : Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 116 p. Tese (Doutorado)

In the last decade, the phase field modeling has been employed to describe phase transitions in many systems and temporal evolution of complex morphologies resulting from solidification processes in metals and alloys. In the phase field model, the state of a phase is given by order parameters, named phase field variables. The differential equation for phase field variables evolution is obtained from the minimization of a appropriate thermodynamic functional, generally the free energy. Equations for solute concentration in alloys and temperature full fit finish the model. In this work, a study of eutectic growth by directional solidification using phase field model was carried out. The eutectic lamellar microstructure is obtained for specific growth conditions. A revision of fundamentals concepts of this type of modeling is presented: basic hypothesis, equations and relationships between parameters and thermophysical properties of a specific system. The simulations allows one to replicate the eutectic growth of $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ system in agreement with experimental results and others simulations. The solute concentration in both phases, lamellar spacing and interfacial morphologies are determined by results obtained. Some problems and advantages of simulations are discussed.

Key Words: solidification, simulation, crystal growth, phase transitions

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
Nomenclatura	viii
1 Introdução	1
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Objetivos	4
2 Crescimento Eutético e a Formulação de Fronteira Livre	6
2.1. Considerações Iniciais	6
2.2. Classificação das Ligas Eutéticas	6
2.3. Crescimento Cooperativo	11
2.4. Difusão de Solute no Crescimento Lamelar	13
2.5. Super-resfriamento Interfacial	16
2.6. A Condição de Extremo e a Seleção do Espaçamento entre Fases	20
3 Modelo de Campos de Fase	24
3.1. Introdução a Parâmetros de Ordem em Transições de Fase	24
3.2. Densidade de Energia Livre em Sistemas Multifásicos	33

3.3. Evolução no Tempo dos Campos de fase	39
3.4. Relações entre Parâmetros do Modelo e Propriedades Físicas do Sistema	39
3.5. Modelo para Difusão de Solute no Sistema	43
3.6. Acoplamento das Variáveis Campos de Fase, Concentração e Temperatura	46
4 Aplicação de Modelo de Campos de Fase ao Crescimento Eutético Lamelar	48
4.1. Considerações Iniciais	48
4.2. Discretização das Equações	50
4.3. Estrutura e Parâmetros da Implementação da Solução Numérica	53
4.4. O sistema eutético $CBr_4-C_2Cl_6$	57
5 Resultados e Discussões	60
5.1. Considerações Iniciais	60
5.2. Simulações para um Sistema com Diagrama de Fases Simétrico	61
5.3. Simulações para o Sistema Eutético $CBr_4 - C_2Cl_6$	74
5.4. Comparação com Resultados da Literatura	95
6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	100
6.1. Conclusões	100
6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	103
Referências Bibliográficas	104
Anexo	111

Lista de Figuras

1.1. Diagrama esquemático de um crescimento eutético lamelar.	3
2.1. Energia livre interfacial em função de átomos ocupando o plano interfacial e da entropia de fusão.	7
2.2. Formas interfaciais facetada (a) e não facetada (b)	8
2.3. Microestruturas eutéticas regulares fibrosa e lamelar	9
2.4. Microestrutura lamelar na liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente: (a) longitudinal, (b) transversal [Dutra, 2002].	10
2.5. Microestrutura fibrosa em liga eutética NiAl-Mo solidificada direcionalmente: (a) longitudinal, (b) transversal [Batista, 2002].	10
2.6. Diagrama de fases esquemático contendo o ponto eutético.	11
2.7. Esquema do fluxo atômico no crescimento lamelar (a) e fibroso (b).	12
2.8. Esquema de uma interface lamelar mostrando as definições dos parâmetros empregados na solução.	13
2.9. Equilíbrio mecânico no ponto de junção das três fases.	17
2.10. Representação esquemática da interface ilustrando o perfil da distribuição de soluto e as contribuições ao super-resfriamento interfacial.	19
2.11. Super-resfriamento em função do espaçamento a uma velocidade fixa.	20
2.12. Esquema de uma falha lamelar, com a direção de crescimento normal ao plano da página.	23
3.1. Esquema do diagrama de fases de um fluido simples exibindo ponto crítico.	24
3.2. Esquema da variação do campo de fase através da interface.	27

3.3. Simulação de uma liga dendrítica em líquido super-resfriado pelo modelo de campo de fase [Warren, 1995].	30
3.4. Superfície representativa do potencial para $m_{ik}=0$.	35
3.5. Superfície representativa do potencial para $m_{ik}<0$.	36
3.6. Superfície representativa do potencial para $m_{ik}>0$.	37
3.7. Comportamento do potencial em função do campo de fase para três temperaturas.	38
4.1. Esquema da malha utilizada para discretização das equações.	50
4.2. Fluxograma do código desenvolvido para as simulações.	55
4.3. Diagrama de fases para o sistema $CBr_4-C_2Cl_6$ [Kaukler, 1981].	58
5.1. Evolução da microestrutura eutética lamelar para o sistema com diagrama simétrico após 2s (a) e 4s (b) de solidificação.	62
5.2. Evolução da microestrutura eutética lamelar para o sistema com diagrama simétrico após 6s (a) e 8s (b) de solidificação.	63
5.3. Linhas de isoconcentração no líquido interfacial no instante 2s de solidificação, em frente a um par de lamelas da estrutura eutética.	64
5.4. Perfil dos campos de fase para o líquido e para o sólido β em função da posição ao longo da direção de crescimento, para o instante 8s de solidificação.	65
5.5. Perfil do campo de fase associado à fase α (lamela preta) em função da posição na direção normal à de crescimento, no instante 8s de solidificação.	66
5.6. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 2s(a) e 4s(b) de solidificação, a partir de uma condição inicial em que há 20 lamelas posicionadas na base do domínio.	67
5.7. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 6s (a) e 8s (b) de solidificação.	68
5.8. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 10s (a) e 12s (b) de solidificação.	69
5.9. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 13s (a) e 14s (b) de solidificação.	70
5.10. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 15s (a) e 17s (b) de solidificação.	71
5.11. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 19s (a) e 21s (b) de solidificação.	72
5.12. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 27s (a) e 30s (b) de solidificação.	73

5.13. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 5s (a) e 10s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $10\mu\text{m}$.	76
5.14. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 15s (a) e 20s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $10\mu\text{m}$.	77
5.15. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 25s (a) e 30s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $10\mu\text{m}$.	78
5.16. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 35s (a) e 40s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $10\mu\text{m}$.	79
5.17. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 45s (a) e 50s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $10\mu\text{m}$.	80
5.18. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 55s (a) e 60s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $10\mu\text{m}$.	81
5.19. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 5s (a) e 10s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $5\mu\text{m}$.	84
5.20. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 15s (a) e 20s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $5\mu\text{m}$.	85
5.21. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 25s (a) e 30s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $5\mu\text{m}$.	86
5.22. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 35s (a) e 40s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $5\mu\text{m}$.	87
5.23. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 45s (a) e 50s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $5\mu\text{m}$.	88
5.24. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 55s (a) e 60s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $5\mu\text{m}$.	89
5.25. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 35s (a) e 40s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $6,5\mu\text{m}$.	90
5.26. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 15s (a) e 20s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $20\mu\text{m}$.	92
5.27. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 25s (a) e 30s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $20\mu\text{m}$.	93

5.28. Evolução da microestrutura eutética lamelar no sistema $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ após 35s (a) e 40s (b) de solidificação, para espaçamento inicial de $20\mu\text{m}$.	94
5.29. Microestrutura eutética com espaçamento lamelar em torno de $16\mu\text{m}$, para uma velocidade de crescimento em torno de $1\mu\text{m/s}$ [Seetharaman, 1988].	96
5.30. Microestrutura eutética oscilatória obtida experimentalmente para o sistema $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$, por meio de solidificação direcional. Instabilidade com comprimento de onda igual ao dobro do espaçamento lamelar [Ginibre, 1997].	97
5.31. Microestrutura eutética lamelar simulada com velocidade de crescimento de $1,5\mu\text{m/s}$, para espaçamentos iniciais de $15\mu\text{m}$ (a) e $25\mu\text{m}$ (b) [Zhu, 2002].	98

Lista de Tabelas

2.1. Valores da função P apresentados em [Jackson 1966].	16
5.1. Dados de entrada para a simulação do sistema com diagrama de fases simétrico	61
5.2. Dados de entrada para a simulação do sistema $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$.	75
5.3. Medidas do espaçamento lamelar no sistema eutético $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ [Seetharaman, 1988].	95
5.4. Valores da constante para a relação $\lambda^2 v = \text{constante}$, dadas pelo modelo de fronteira livre de Jackson e Hunt, pelo modelo de Akamatsu, pelos experimentos de Seetharaman e Trivedi, pelo experimentos de Mergy e pelas simulações pelo modelo de campos de fase no presente trabalho	96

Nomenclatura

Letras Latinas

l/a_{ik}	termo proporcional à altura da barreira de potencial entre fases	J/m^3
c	concentração da mistura	%at,%peso
c_E	concentração eutética	%at,%peso
c_i	concentração de soluto na fase "i"	%at,%peso
c_0	concentração inicial do líquido	%at,%peso
D_i	coeficiente de difusão de soluto na fase "i"	m^2/s
f	densidade de energia livre do sistema	J/m^3
F	funcional energia livre do sistema	J
G	gradiente térmico no sistema	K/m
h	espaçamento entre os pontos da malha computacional	m
k_{ij}	coeficiente de partição de soluto entre as fases "i" e "j"	adm
L_{ik}	calor latente por unidade de volume na transição entre duas fases	J/m^3
m_i	inclinação da linha liquidus correspondente à fase "i"	K/%at,K/%peso
m_{ik}	força motriz para a transição entre duas fases "i" e "k"	adm.
M	função definida por Jackson e Hunt	
N	número de fases presentes no sistema	adm.
p	variável campo de fase, parâmetro de ordem	adm.
R	raio de curvatura interfacial	m
s_F	entropia de fusão	J/molK
S_i	meia largura da lamela correspondente à fase "i"	m
T	temperatura	K
T_{ik}	temperatura de transição entre as fases "i" e "k"	K
t	tempo	s

v	taxa ou velocidade de avanço da interface	m/s
x	módulo do vetor posição de um ponto do sistema	m

Letras Gregas

ΔT	super-resfriamento	K
Δt	intervalo de tempo	s
ε_{ik}^2	coeficiente do termo gradiente na densidade de energia	J/m
λ_{ik}	espessura da interface entre as fases "i" e "k"	m
λ_E	espaçamento lamelar entre as fases eutéticas	m
μ_{ik}	mobilidade interfacial	m/sK
σ_{ik}	densidade de energia interfacial / tensão superficial	J/m ²
τ_{ik}	coeficiente de relaxação	Js/m ³

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Gerais

O estudo de fenômenos associados ao processo de solidificação, pelo qual grande parte dos materiais rotineiramente empregados são submetidos em alguma etapa de sua fabricação, tem possibilitado o aperfeiçoamento e o desenvolvimento de produtos e dos próprios processos em si, dentre os quais pode-se citar: a fundição, a soldagem e o lingotamento contínuo de aços e ligas não ferrosas na indústria metalúrgica, as técnicas de purificação e de crescimento de monocristais como arseneto de gálio e outros materiais utilizados em microeletrônica, além da obtenção de materiais compósitos estruturais e refratários [Kurz, 1992].

Como a transformação líquido/sólido é de natureza ativa e dinâmica, ocorrem diversos eventos que, se não forem devidamente compreendidos e controlados, podem comprometer a qualidade do produto final. Um exemplo interessante de transformação líquido/sólido consiste no crescimento de ligas eutéticas, que resulta em microestruturas altamente anisotrópicas, formadas por mais de uma fase. A morfologia de tais microestruturas é bastante diversa e dependente das condições de solidificação, como a direção e o fluxo de calor, o gradiente térmico na interface sólido/líquido e também, da pureza do material e das propriedades físicas de seus constituintes. Especial interesse recai sobre as estruturas eutéticas regulares, que abrangem as morfologias

lamelar e fibrosa. O material resultante da solidificação de um líquido de composição eutética pode ser classificado como um compósito *in situ* [Aikin, 1997].

Através da solidificação de ligas eutéticas tem-se um método eficiente e de custo reduzido para a obtenção de materiais compósitos. Atualmente, os estudos se voltam não só para os compósitos de aplicações estruturais, mas também para os que apresentam interessantes propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e supercondutoras [Galasso, 1967].

Quer os processos ocorram em escala laboratorial ou industrial, a tentativa de simulá-los e prever antecipadamente o comportamento das grandezas que os influenciam apresenta dois aspectos importantes. Um deles, de caráter prático, visa otimizar a qualidade e as propriedades do produto final, bem como reduzir gastos gerados pelo método de tentativa e erro. O outro aspecto, de caráter mais teórico, visa compreender melhor os mecanismos envolvidos na transformação de fases e as relações entre as grandezas relevantes ao processo em questão.

A simulação de processos físicos envolve algumas etapas gerais. A partir da situação de interesse, hipóteses fundamentais são feitas para aplicação de leis físicas e formulação do problema em termos matemáticos. Isso leva ao estabelecimento de equações diferenciais que governam o processo e suas respectivas condições de contorno. Tais equações devem ser resolvidas por métodos analíticos ou numéricos. Soluções analíticas são conseguidas apenas em casos muito restritos, o que torna cada vez mais atraente a busca por soluções aproximadas via métodos numéricos. Mediante a aplicação do método numérico escolhido, as equações diferenciais são convertidas em um sistema de equações algébricas, que podem ser resolvidas computacionalmente. As soluções aproximadas são comparadas com os resultados práticos, a fim de se verificar a precisão e validade da simulação para posteriores aplicações.

A análise da solidificação de ligas eutéticas envolve aspectos bastante complexos, mesmo considerando o crescimento lamelar, que pode ser corretamente formulado em duas dimensões. Nessa solidificação, o crescimento das fases sólidas lamelares ocorre cooperativamente, uma ao lado da outra. Um dos parâmetros característicos na microestrutura resultante é o espaçamento lamelar, λ_e , que representa o dobro distância entre os centros de duas lamelas adjacentes,

conforme mostra a figura 1.1. As dimensões da microestrutura eutética, representados por tal espaçamento, influenciam suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas. Na mesma ilustração é possível observar os fluxos de massa à frente da interface sólido/líquido no caso de um processo de solidificação direcional de uma liga binária, cujos constituintes são denotados por A e B. Caso a fase α seja formada preponderantemente da espécie A e a fase β , da espécie B, a formação de ambas as fases implica na rejeição dessas espécies atômicas ao líquido interfacial, causando acúmulos, o que acarreta em fluxos de massa na direção normal ao crescimento [Jackson, 1966].

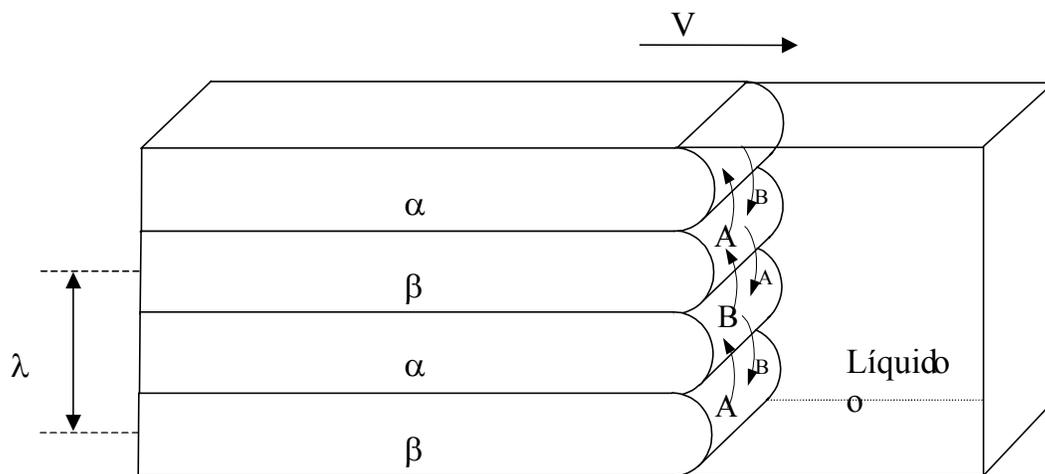


Figura 1.1. Diagrama esquemático de um crescimento eutético lamelar.

Em meados dos anos 60, Jackson e Hunt [Jackson, 1966] apresentaram uma análise do crescimento eutético. Através de cálculos do campo de composições junto ao líquido interfacial e assumindo que o sistema em crescimento opera sob super-resfriamento mínimo, tais pesquisadores conseguiram relacionar a taxa de crescimento, v , com as dimensões da microestrutura eutética. Como seqüência ao trabalho de Jackson e Hunt, um número elevado de tratamentos teóricos surgiram na literatura, visando ampliar a análise relaxando algumas de suas hipóteses [Hurle, 1968], [Sekerka, 1971], [Strassles, 1974], [Langer, 1980] e [Datye, 1981].

As formulações tradicionais objetivando a solução de problemas com fronteiras móveis, como é o caso da solidificação, apresentam grandes dificuldades ao serem implementadas

computacionalmente, uma vez que se faz necessário localizar precisamente a interface entre as fases em cada passo no tempo, a fim de definir as condições de contorno ali satisfeitas pelas variáveis de interesse que regem a distribuição de calor e massa no sistema. Esse procedimento gera um custo computacional considerável, pois como a solidificação não é um processo que ocorre geralmente em condições de equilíbrio termodinâmico, a interface se desestabiliza, assumindo geometrias complexas e bastante variadas.

Como uma formulação alternativa para o problema, surge o modelo de campo de fase. Sua principal vantagem em relação aos métodos tradicionais é que a distinção entre as várias fases do sistema, bem como suas interfaces, pode ser elaborada diretamente, permitindo que o domínio computacional seja tratado de uma forma única. No contexto do modelo de campo de fase, a posição da interface não necessita ser determinada explicitamente a cada intervalo de tempo, sendo dada implicitamente por uma função da posição e do tempo. Essa função é denominada de variável campo de fase, que é o análogo em problemas de solidificação a um parâmetro de ordem, assumindo valores bem definidos nas fases sólida e líquida, tais como 1 e 0 respectivamente, e variando continuamente na região interfacial. Desse modo, se é conhecida a equação diferencial que rege a evolução no tempo e no espaço do campo de fase, pode-se resolvê-la conjuntamente com as demais no domínio computacional todo, localizando a interface posteriormente, por exemplo, como a curva de nível correspondente aos pontos onde o campo de fase assume o valor 0,5.

Esse método, aliado ao desenvolvimento das capacidades dos computadores atuais, permite resolver problemas de solidificação envolvendo geometrias complexas de maneira eficiente e vem sendo muito utilizado pela comunidade científica no estudo de tais fenômenos, em ampla escala a partir da última década.

1.2 Objetivos

Em vista do exposto, delineou-se como objetivo geral do presente trabalho, simular o crescimento de ligas eutéticas regulares do tipo lamelar via o modelo de campo de fase, para previsão microestrutural e determinação de características interfaciais das mesmas, sob condições

de solidificação direcional. Para tanto, são realizadas algumas etapas que se configuram como objetivos específicos do trabalho:

- a) Revisão crítica da literatura sobre o desenvolvimento do método de campo de fase, enfatizando sua origem, formulações para diversas situações, capacidades e limitações de aplicação e atual estágio de desenvolvimento.
- b) Formulação das equações e implementação numérica das mesmas visando a concepção de um modelo de campo de fases que possibilite avaliar o crescimento de ligas eutéticas com morfologias lamelares.
- c) Utilização do modelo de campo de fases concebido na simulação do crescimento eutético lamelar por solidificação direcional, correlacionando espaçamento entre as fases, a taxa de crescimento, a estabilidade morfológica do padrão lamelar e a distribuição de soluto no sistema.
- d) Comparação entre os resultados das simulações com dados obtidos por experimentos em condições semelhantes, bem como com a teoria clássica que descreve o fenômeno, procurando avaliar criticamente as possibilidades de aplicação do modelo de campo de fase na previsão quantitativa das propriedades e características do crescimento eutético lamelar.

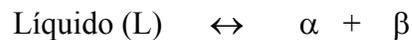
O trabalho é apresentado com a seguinte estrutura: o capítulo 2 consiste na descrição do crescimento eutético pela teoria de Jackson e Hunt, baseada numa formulação de fronteira livre; o capítulo 3 fornece o levantamento bibliográfico acerca do modelo de campo de fase e suas aplicações a problemas de solidificação; no capítulo 4 são apresentados a metodologia utilizada na formulação e discretização das equações, os detalhes da elaboração do programa e também, as considerações sobre as propriedades do sistema eutético utilizado nas correlações teórico/experimental necessárias para a resolução das equações; no capítulo 5 são apresentados os resultados das simulações e as comparações com outros resultados da literatura; e finalmente, no capítulo 6, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Crescimento Eutético e a Formulação de Fronteira Livre

2.1 Considerações Iniciais

A análise de diversos diagramas de fases de sistemas binários revela, em grande parte deles, a ocorrência de uma transformação caracterizada pelo crescimento simultâneo de duas fases sólidas (α e β) a partir do líquido. Tal transformação é denominada eutética e ocorre em um ponto do diagrama de fases a uma temperatura e concentração específicas.



A reação eutética não é exclusiva de sistemas binários, estando presente também em sistemas ternários e quaternários onde originam-se duas, três ou mais fases sólidas distintas. Entretanto, como existe grande número de ligas compostas por duas fases, esse será o caso considerado nesse trabalho.

2.2 Classificação das Ligas Eutéticas

Pelo fato de serem constituídas por mais de uma fase, as ligas eutéticas podem exibir uma variedade de arranjos geométricos distintos em sua microestrutura, arranjos esses que são também influenciados pelas condições em que o material é crescido, dificultando assim o

estabelecimento de critérios de classificação abrangentes. Um critério proposto por Hunt e Jackson [Hunt, 1966] que continua sendo bastante empregado atualmente, foi inspirado em resultados experimentais obtidos por tais pesquisadores e em um modelo termodinâmico anterior [Jackson, 1958], desenvolvido para o estudo da morfologia de uma interface sólido/líquido durante a transição. Segundo tal modelo, a deposição de átomos na superfície sólida durante a solidificação está relacionada à variação da energia livre da interface, em função da fração “x” de átomos ocupando o plano interfacial, mediante a relação (2.1). O fator ξ está relacionado ao número de vizinhos de um átomo na interface e R denota a constante de Boltzman.

$$\frac{\Delta E}{n R T_f} = \alpha x (1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x) \quad (2.1)$$

$$\alpha = \frac{L_f}{R T_f} \xi \cong \frac{\Delta S_f}{R} \xi \quad (2.2)$$

A superfície na figura 2.1 representa a energia livre em função de “x” e “ α ” [Caram, 1993].

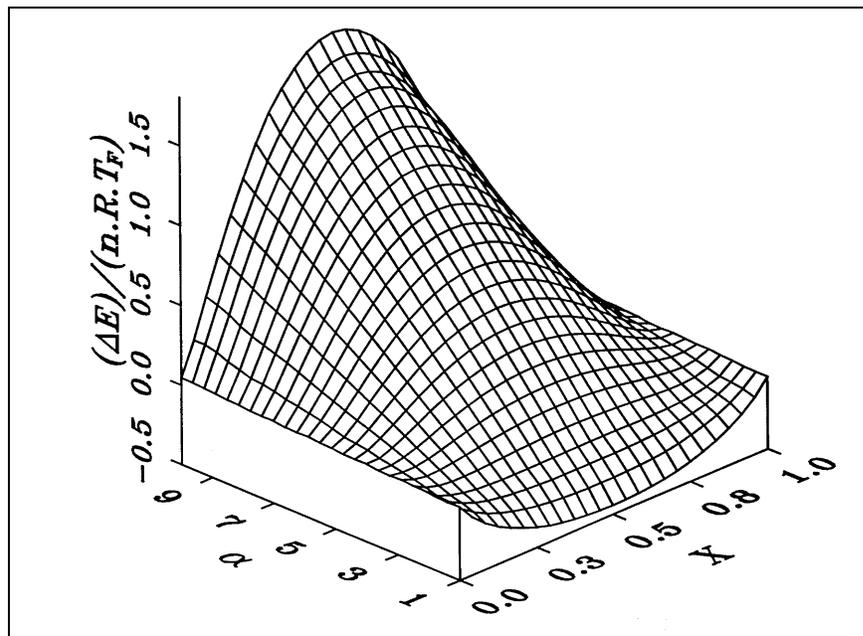


Figura 2.1. Energia livre interfacial em função da fração de átomos ocupando o plano interfacial e da entropia de fusão.

O mínimo valor da energia livre interfacial, que favorece a agregação de átomos à fase sólida ocorre em duas situações possíveis.

Em uma primeira situação, a energia livre é mínima para uma estreita faixa de valores da fração de átomos depositados no plano interfacial em torno de 0,5. Isso significa que a formação de um novo plano interfacial ocorre sem que o plano anterior esteja completo. Nesse caso a interface caracteriza-se por apresentar elevada anisotropia cristalográfica, sendo denominada interface difusa ou não facetada. Tal situação é observada para materiais com baixos valores de entropia de fusão, geralmente $\Delta S_f / R < 2$, típicos de elementos metálicos [Kurz, 1992].

Na segunda possibilidade, o mínimo da energia livre ocorre para valores da fração atômica depositada no plano interfacial próximos de 0 ou 1. Aqui, a formação do novo plano se dá somente quando o plano anterior estiver completo, sendo a interface denominada facetada. Essa situação é comumente observada em materiais com elevada entropia de fusão ($\Delta S_f / R > 2$), típico dos semi-metais [Kurz, 1992].

A figura 2.2 ilustra os dois tipos de interface.

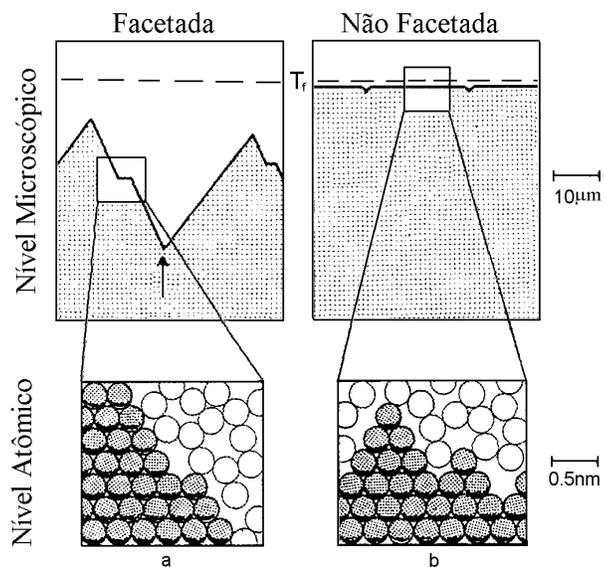


Figura 2.2. Formas interfaciais: a) facetada (atomicamente plana) e b) não-facetada (atomicamente rugosa) [Kurz, 1992].

Jackson e Hunt estenderam o conceito para os sistemas eutéticos, dividindo-os em basicamente três grupos.

O primeiro grupo consiste de eutéticos nos quais ambas as fases apresentam baixa entropia de fusão, crescendo com interfaces não facetadas, originando estruturas regulares. Quando a fração volumétrica das fases é semelhante, é favorecida a formação da microestrutura lamelar, caracterizada por apresentar as fases em forma de placas (lamelas) crescendo lado a lado. Um exemplo dessa morfologia ocorre no sistema Pb-Sn. De outro modo, se as frações volumétricas das fases forem distintas, há uma tendência de formação da microestrutura fibrosa, onde a fase de menor fração volumétrica cresce sob a forma de fibras envolvidas pela fase matriz, de maior fração volumétrica. A figura 2.3 mostra esquematicamente as duas morfologias regulares.

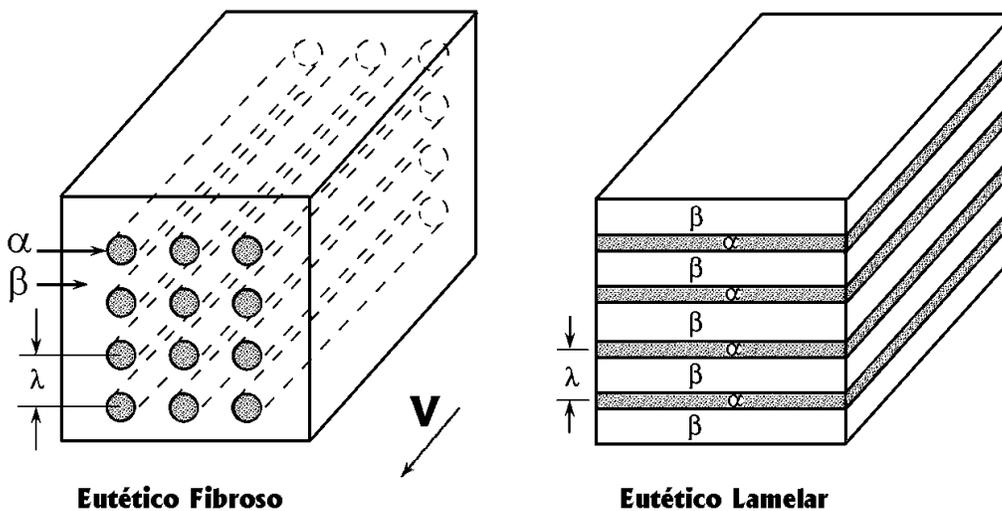


Figura 2.3. Microestruturas eutética regulares fibrosa e lamelar.

Nas figuras 2.4 e 2.5 são exibidas micrografias de ligas eutéticas exemplificando as morfologias regulares lamelar e fibrosa, obtidas por solidificação direcional no laboratório de solidificação controlada do Departamento de Engenharia de Materiais da Unicamp. A morfologia lamelar é exibida para o sistema eutético Ni-Si e a fibrosa para o sistema ternário Ni-Al-Mo.

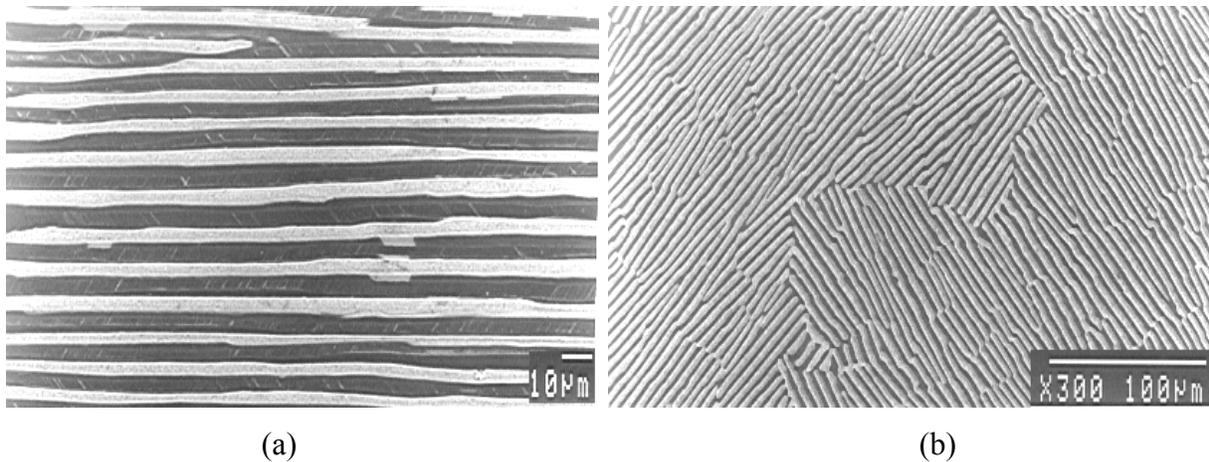


Figura 2.4. Microestrutura lamelar em liga eutética Ni-Si solidificada direcionalmente: (a) corte longitudinal, (b) corte transversal à direção de crescimento [Dutra, 2002].

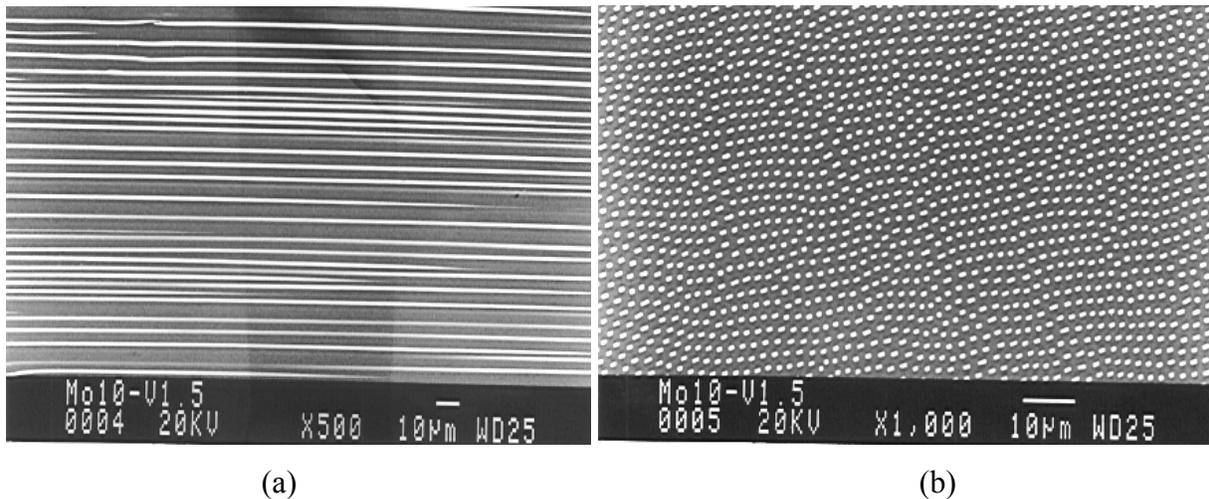


Figura 2.5. Microestrutura fibrosa em liga eutética NiAl-Mo solidificada direcionalmente: (a) corte longitudinal, (b) corte transversal à direção de crescimento [Batista, 2002].

O segundo grupo é composto por eutéticos onde uma fase com elevada entropia de fusão cresce de maneira facetada, ao passo que a outra fase, com baixa entropia de fusão, cresce com interface não facetada. Podem ser geradas estruturas regulares nesse grupo em condições experimentais específicas e bem controladas. O terceiro grupo inclui ligas nas quais ambas as fases crescem com interface facetada, gerando freqüentemente estruturas irregulares.

Cumprе ressaltar que as condições nas quais a solidificação é realizada influi de maneira decisiva na estrutura resultante do material, como será mostrado nas próximas seções.

2.3 Crescimento Cooperativo

O mecanismo pelo qual as fases sólidas crescem a partir do líquido durante a formação de estruturas eutéticas regulares é conhecido por crescimento cooperativo.

A figura 2.6 ilustra um diagrama de fases esquemático contendo uma reação eutética no ponto (T_E , C_E). Na fase líquida há completa miscibilidade entre os elementos A e B, enquanto que nas fases sólidas a miscibilidade é parcial. Supõe-se que a fase α seja rica no componente A e a fase β rica no componente B.

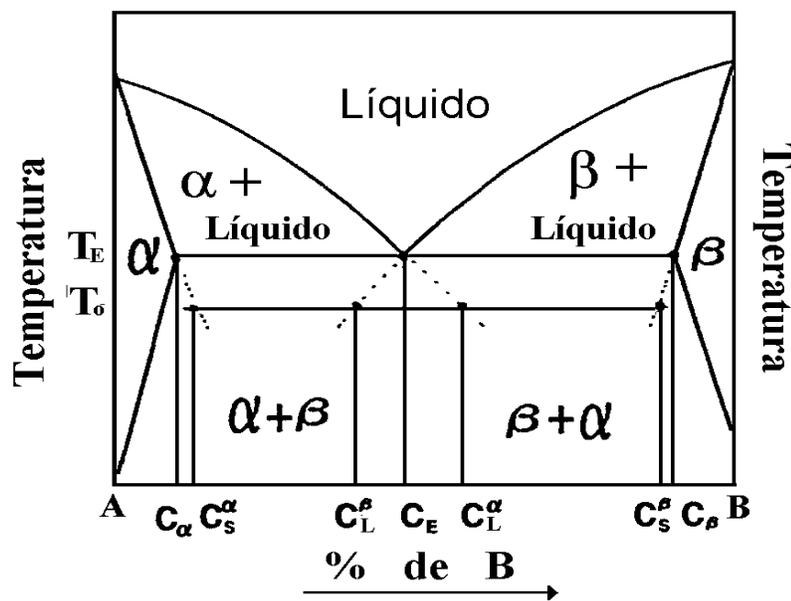


Figura 2.6. Diagrama de fases hipotético contendo o ponto eutético.

Conforme um cristal da fase α cresce, átomos do tipo B são rejeitados através da interface para o líquido adjacente, ocasionando o acúmulo do elemento B no líquido à frente da fase α . Simultaneamente, a fase β crescendo rejeita átomos do tipo A que se acumulam no líquido a sua frente. Estabelece-se assim um gradiente de concentração na direção normal à interface. Como o

componente rejeitado por uma fase é o principal constituinte da outra, o fluxo por difusão no líquido nessa direção tangencial à interface é favorecido, em detrimento do fluxo na direção normal à interface. Isso propicia o surgimento de um campo de difusão periódico na direção tangencial à interface. Tal argumento aplica-se tanto ao crescimento lamelar quanto ao fibroso. A figura 2.7 ilustra a movimentação atômica no crescimento cooperativo.

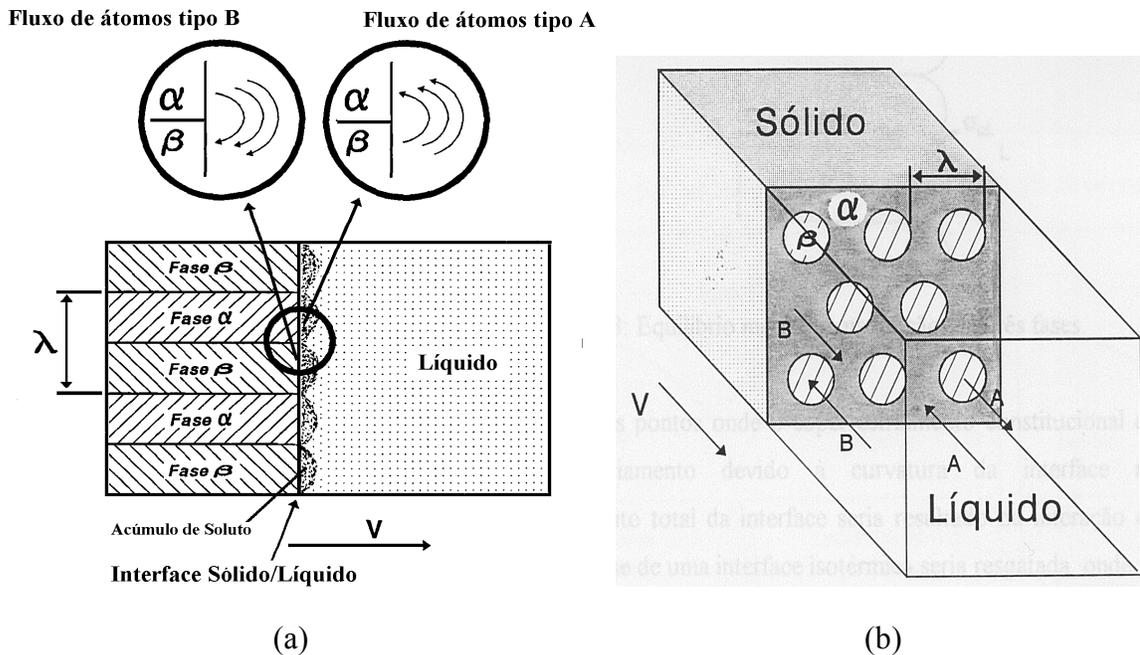


Figura 2.7. Esquema do fluxo atômico no crescimento: (a) lamelar e (b) fibroso.

A transferência de massa durante o crescimento eutético, desprezando-se efeitos convectivos e considerando um referencial móvel deslocando-se com a interface na direção “z”, é regida por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C + v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.3)$$

Supõe-se que o coeficiente de difusão D seja constante. Em regime estacionário, o perfil da concentração de soluto será dado pela solução de:

$$\nabla^2 C + \frac{v}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (2.4)$$

Jackson e Hunt [Jackson, 1966] resolveram esse problema para as morfologias lamelar e fibrosa, considerando as interfaces planas. Na próxima seção será analisado o caso do crescimento lamelar. Os resultados obtidos são equivalentes para o caso fibroso.

2.3 Distribuição de Soluto no Crescimento Lamelar

Para o crescimento lamelar, o domínio da solução da equação 2.3 é limitado ao intervalo $0 \leq x \leq S_\alpha + S_\beta$, devido à natureza periódica da microestrutura eutética, como indica a figura 2.8.

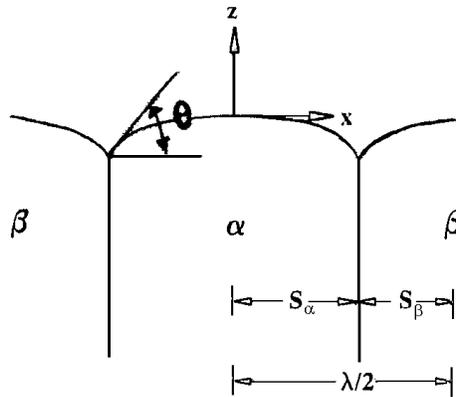


Figura 2.8. Esquema de uma interface lamelar mostrando as definições de parâmetros empregados na solução do problema.

As condições de contorno são as seguintes:

$$C = C_E + C_\infty \quad \text{para } z \rightarrow \infty \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{em } x = 0 \text{ e } x = S_\alpha + S_\beta = \lambda_E/2 \quad (2.6)$$

À medida que a interface sólido/líquido avança, deve-se observar a conservação de massa na mesma, o que é determinado pelas relações:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{v}{D}C_o^\alpha \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq S_\alpha \quad ; \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{v}{D}C_o^\beta \quad \text{para} \quad S_\alpha \leq x \leq S_\alpha + S_\beta \quad (2.8)$$

É importante salientar que $C_o^\alpha = C_E - C_\alpha$ e $C_o^\beta = C_\beta - C_E$ estão associados às quantidades de B e A respectivamente, rejeitados por unidade de volume, quando o líquido se transforma nas fases α e β . Deve ser observado que C_o^α e C_o^β dependem implicitamente da distância x , sendo dados como $C_o^\alpha = (1 - k^\alpha)C_{(x,0)}$ e $C_o^\beta = (1 - k^\beta)C_{(x,0)}$, onde k é o coeficiente de partição, e $C_{(x,0)}$ é a composição na interface.

A solução do problema determinado por 2.4 a 2.8 é

$$C = C_E + C_\infty + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \exp\left\{\left[\frac{-v}{2D} - \sqrt{\left(\frac{v}{2D}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta}\right)^2}\right]z\right\} \quad (2.9)$$

Uma aproximação válida quando o espaçamento entre as fases é menor que a distância de difusão na direção normal à interface e que ocorre na prática em processos onde a velocidade de solidificação é baixa (<10 mm/s) [Hunt,1994] é dado por:

$$\frac{n\pi}{S_\alpha + S_\beta} \gg \frac{v}{2D} \quad (2.10)$$

O que permite reescrever a solução 2.9 como:

$$C = C_E + C_\infty + B_0 \exp\left(-\frac{v}{D}z\right) + \sum_{n=1}^{n=\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \exp\left(-\frac{n\pi z}{S_\alpha + S_\beta}\right) \quad (2.11)$$

Os coeficientes de Fourier de 2.11 são dados por:

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta} \quad (2.12)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{v}{D} C_0 \operatorname{sen} \left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta} \right) \quad (2.13)$$

onde $C_0 = C_0^\alpha + C_0^\beta$, conforme mostrado no diagrama da figura 2.4.

A concentração média do líquido interfacial à frente das lamelas α e β é dada por:

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{v}{D} C_0 P \quad (2.14)$$

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{v}{D} C_0 P \quad (2.15)$$

onde P depende unicamente da razão $\{S_\alpha/(S_\alpha+S_\beta)\}$, sendo igual a:

$$P = \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \left[\operatorname{sen} \left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} \right) \right]^2 \quad (2.16)$$

e cujos valores estão fornecidos na tabela 2.1

Na seção seguinte, os resultados obtidos na solução da equação de difusão de soluto são aplicados na determinação do super-resfriamento, que desempenha importante papel na formação das microestruturas.

Tabela 2.1 Valores de P apresentados em [Jackson 1966].

$\frac{S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta} = \frac{1}{1 + \zeta}$	$P = \sum_{n=1}^{10} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \left[\text{sen}\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right) \right]^2$
0	0,0
0,1	0,00620
0,2	0,01627
0,3	0,02545
0,4	0,03167
0,5	0,03383
0,6	0,03167
0,7	0,02545
0,8	0,01627
0,9	0,00620
1,0	0,0

2.4 Super-resfriamento Interfacial

Uma vez que o líquido à frente das fases sólidas apresenta gradientes de concentração, a temperatura na qual ocorre a transformação se desvia da temperatura eutética. Esse fenômeno é conhecido por super-resfriamento constitucional, sendo usualmente equacionado a partir do diagrama de fases linearizando-se a linha liquidus, cuja inclinação é “m”.

$$\Delta T_c = m(C_E - C) \quad (2.17)$$

À medida que o constituinte rejeitado concentra-se em maior quantidade em frente ao centro das lamelas, diminuindo sua concentração junto às bordas das mesmas, o super-resfriamento também sofre variações.

O efeito do super-resfriamento constitucional tende a desestabilizar a interface de solidificação, que, de uma morfologia plana pode assumir uma morfologia irregular e bastante complexa, como no caso da formação de dendritas. A condição para que a interface se mantenha plana é que o gradiente de temperatura liquidus, dado pelo efeito constitucional, não supere o gradiente térmico imposto.

Como experimentalmente é possível obter estruturas regulares, foi proposto [Jackson, 1966] que tais variações na temperatura de transição devido a diferentes concentrações no líquido seriam compensadas por variações na temperatura de transição causadas pela curvatura da interface. A curvatura das interfaces α /líquido e β /líquido, necessária para manter o equilíbrio mecânico no ponto de junção das três fases, conforme ilustrado na figura 2.9, origina uma nova parcela de super-resfriamento, quantificada pela relação de Gibbs-Thomson.

$$\Delta T_{\sigma} = \frac{a}{R} \quad (2.18)$$

O parâmetro “a” está relacionado ao coeficiente de Gibbs-Thomson e a curvatura de uma lamela é dada por:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{S} \sin \theta \quad (2.19)$$

O ângulo θ e a meia largura S da lamela foram mostrados anteriormente na figura 2.5.

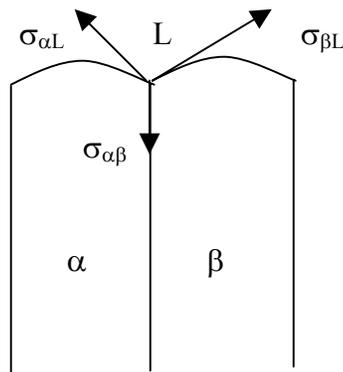


Figura 2.9. Equilíbrio mecânico no ponto de junção das três fases.

O super-resfriamento interfacial total resulta da interação entre os efeitos constitucional e de curvatura que, superpostos, possibilitam que a interface se mantenha estável, em uma isoterma abaixo da temperatura eutética, se mantendo ainda aproximadamente plana nesse formalismo.

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_\sigma = m(C_E - C) + \frac{a}{R} \quad (2.20)$$

O super-resfriamento médio associado a cada lamela pode ser escrito utilizando-se as equações 2.14, 2.15 e 2.19.

$$\Delta T_\alpha = m_\alpha \left[C_\infty + B_0 + 2 \frac{v}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} P \right] + \frac{a_\alpha^L}{S_\alpha} \quad (2.21)$$

$$\Delta T_\beta = m_\beta \left[-C_\infty - B_0 + 2 \frac{v}{D} C_0 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} P \right] + \frac{a_\beta^L}{S_\beta} \quad (2.22)$$

com:

$$a_\alpha^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_\alpha \sigma_\alpha^L \text{sen } \theta_\alpha^L \quad \text{e} \quad a_\beta^L = \left(\frac{T_E}{L_f} \right)_\beta \sigma_\beta^L \text{sen } \theta_\beta^L \quad (2.23)$$

O índice superior L denota valores referentes ao crescimento lamelar. A figura 2.10 representa esquematicamente a interface com as contribuições ao super-resfriamento.

A razão entre as larguras das lamelas ξ e o espaçamento entre as fases eutéticas são definidos como:

$$\xi = \frac{S_\beta}{S_\alpha} \quad \text{e} \quad \lambda_E = 2(S_\alpha + S_\beta) \quad (2.24)$$

Conforme argumentado, a interface se mantém isotérmica, de modo que

$$\Delta T_\alpha = \Delta T_\beta \quad (2.25)$$

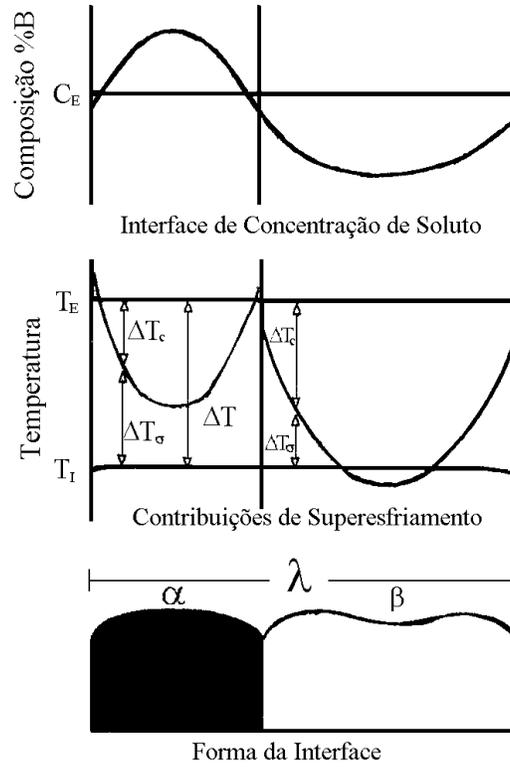


Figura 2.10. Representação esquemática da interface, ilustrando o perfil da distribuição de soluto e as contribuições ao super-resfriamento interfacial.

Eliminando B_0 das equações 2.21 e 2.22 e usando a condição 2.25, tem-se

$$\frac{\Delta T}{m} = v\lambda_E Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (2.26)$$

onde

$$m = \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta}, \quad Q^L = \frac{P(1+\xi)^2}{D\xi} \quad \text{e} \quad a^L = 2(1+\xi) \left(\frac{a_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{m_\beta} \right) \quad (2.27)$$

A equação 2.26 relaciona o super-resfriamento interfacial com a velocidade da interface e o espaçamento entre as fases eutéticas. O comportamento esquemático do super-resfriamento em função do espaçamento para uma velocidade fixa é mostrado na figura 2.11.

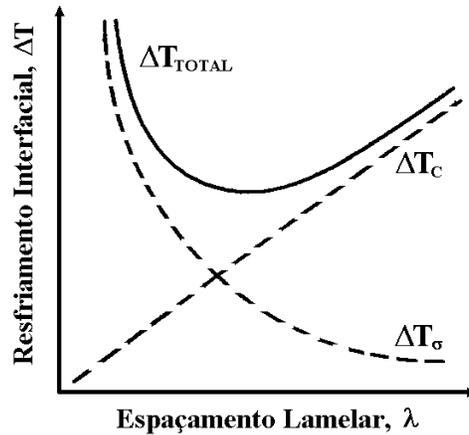


Figura 2.11. Super-resfriamento em função do espaçamento a um velocidade fixa.

No fenômeno da solidificação, geralmente há uma terceira contribuição ao super-resfriamento, relacionado com a cinética de agregação atômica à fase sólida, chamado super-resfriamento cinético. Tal parcela é desconsiderada na análise de Jackson e Hunt, pelo argumento de que ela é quantitativamente desprezível em comparação com os termos constitucional e de curvatura, em sistemas não facetados.

2.5 Condição Extrema e Seleção do Espaçamento entre as Fases

Pela relação 2.26 é possível, a princípio, obter qualquer valor de espaçamento lamelar, dentro de uma ampla gama de valores, quando se realiza o crescimento a uma velocidade fixa. Porém, já no momento em que Jackson e Hunt elaboraram sua teoria, sabia-se que isso não se confirmava na prática. Experimentos realizados em diversos sistemas de ligas revelam que apenas uma estreita faixa de valores de espaçamento pode ocorrer a uma dada velocidade, a fim de que uma estrutura eutética cresça de maneira estável sem degenerar a interface.

Para resolver a questão, os autores procuraram determinar teoricamente esse intervalo. No intuito de estabelecer o menor valor possível para o espaçamento, foi utilizado o chamado princípio do crescimento em condições extremas. Tal princípio afirma que o menor espaçamento possível para o qual ainda se observa o crescimento estável das lamelas, corresponde ao ponto de mínimo super-resfriamento.

A condição imposta estabelece então que o eutético cresce próximo ao extremo dado por:

$$\frac{\partial(\Delta T)}{\partial\lambda_E} = 0 \quad (2.27)$$

Mediante a equação 2.26, a condição de extremo 2.27 fornece as relações:

$$\lambda_E^2 v = \frac{a^L}{Q^L} \quad \frac{(\Delta T)^2}{v} = 4m^2 a^L Q^L \quad (\Delta T)\lambda_E = 2ma^L \quad (2.28)$$

O argumento empregado para descartar a possibilidade da ocorrência de espaçamentos menores que o dado pela condição de extremo, é que os mesmos seriam instáveis com relação a flutuações na forma da interface.

Por outro lado, à medida que o espaçamento supera certo valor em relação ao mínimo, surge uma depressão no centro da lamela de maior fração volumétrica. Assim, Jackson e Hunt sugerem que, conforme a depressão se acentua, a inclinação da interface tende a infinito. O valor de espaçamento correspondente a essa situação foi definido como o máximo valor do espaçamento lamelar estável, a uma velocidade de crescimento fixa.

As idéias básicas acerca da estabilidade do crescimento eutético foram estudadas subsequente por outros autores. Em nível teórico, destaca-se o trabalho de Datye e Langer [Datye, 1981]. Nesse trabalho foi realizada a análise de estabilidade do modelo de Jackson e Hunt, mediante uma teoria de perturbação. O principal resultado de tal análise é que o valor crítico do espaçamento, abaixo do qual o sistema é instável, ocorre exatamente no ponto de mínimo super-resfriamento. Além disso, o eutético mostra-se sensível a flutuações de pequena intensidade, a ponto das mesmas serem capazes de gerar terminações lamelares. Quando o líquido se encontra suficientemente fora da composição eutética, uma instabilidade oscilatória com comprimento de onda aproximadamente igual ao dobro do espaçamento é obtida no padrão lamelar.

Do ponto de vista prático, os resultados experimentais revelam que as variações no espaçamento lamelar médio em função da velocidade de crescimento obedecem uma relação do tipo prevista pelo critério do super-resfriamento mínimo [Seetharaman, 1988].

$$\overline{\lambda}_E^2 v = cte \quad (2.29)$$

Esse fato mostra que o valor médio do espaçamento lamelar em amostras crescidas em baixas velocidades, situa-se muito próximo ao espaçamento dado pelo princípio de crescimento em condições extremas, o que vem sendo usado como justificativa para aceitação do mesmo e permite também concluir que o maior espaçamento lamelar observado encontra-se abaixo do valor sugerido no modelo de Jackson e Hunt. É provável que a interface torne-se instável quando sua inclinação exceder algum valor limite, porém finito. A questão da previsão do maior espaçamento possível ainda está em aberto.

Modos de crescimento oscilatório como os previstos por Datye e Langer são observados no padrão lamelar do sistema $CBr_4-C_2Cl_6$ em solidificação direcional, além de uma variedade de padrões exibindo outras instabilidades morfológicas [Ginibre, 1997].

Até esse ponto, a teoria correlaciona valores de espaçamento lamelar e super-resfriamento, mas não explica o mecanismo pelo qual o espaçamento se ajustaria no caso de haver variações no super-resfriamento durante o crescimento. De acordo com Jackson e Hunt, tais ajustes podem ocorrer por meio da presença e movimentação de falhas lamelares na estrutura. Um esquema de uma falha lamelar é mostrada na figura 2.12.

A falha destacada no ponto “c” pode se deslocar no sentido de “a” ou “b” pela interface, a fim de ajustar o espaçamento, dependendo das condições locais de crescimento. As terminações como as da figura 2.12 foram interpretadas na teoria como “meia fibras” em uma morfologia basicamente lamelar. O mínimo super-resfriamento para uma estrutura fibrosa é maior que o correspondente de uma estrutura lamelar [Chadwick, 1967]. Porém, são próximos o suficiente para permitir que variações térmicas no sistema façam com que o super-resfriamento na estrutura lamelar supere o mínimo super-resfriamento para a estrutura fibrosa.

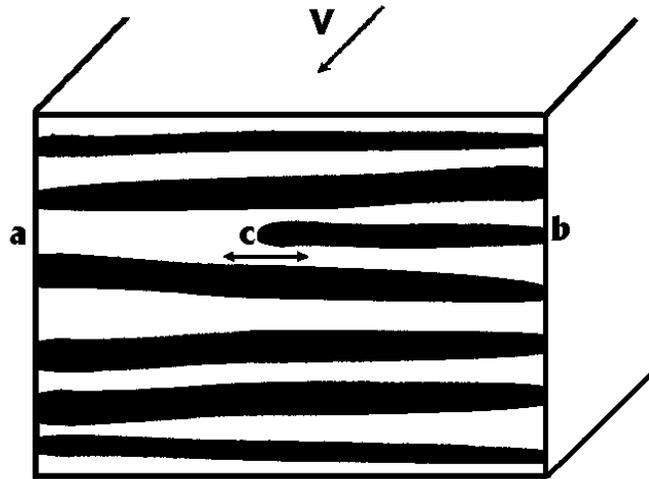


Figura 2.12. Esquema de uma falha lamelar, com a direção de crescimento normal ao plano da página.

Esse efeito provocaria uma transição local de lamelas para fibras, desde que a estrutura que apresenta o menor super-resfriamento cresceria preferencialmente, gerando assim falhas na estrutura. Variações na velocidade de solidificação imposta também podem resultar na eliminação ou nucleação de lamelas ou fibras na microestrutura, como mostrado experimentalmente [Seetharaman, 1988].

Capítulo 3

Modelo de Campos de Fase

3.1 Introdução a Parâmetros de Ordem em Transformações de Fases

Na década de 1930, Landau [Landau, 1980] introduziu o conceito de parâmetro de ordem ao estudar as chamadas transições de fase contínuas ou de segunda ordem. Tais transições ocorrem nos pontos críticos presentes nos diagramas de fase. Quando se considera um fluido simples com um único componente, o diagrama de fases pressão x temperatura tem a forma esquemática mostrada na figura 3.1.

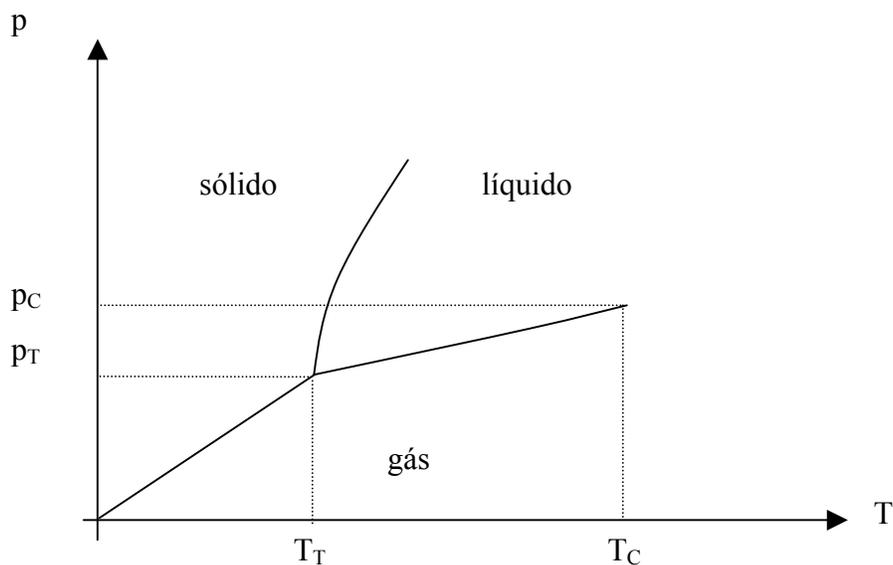


Figura 3.1. Esquema de um diagrama de fases de um fluido simples exibindo ponto crítico.

O ponto crítico (T_c , p_c) representa o término de uma linha de coexistência de fases. Percorrendo a curva de coexistência entre as fases líquida e gasosa no diagrama, a diferença entre as densidades do líquido e do gás diminui à medida que a temperatura aumenta, anulando-se na temperatura crítica, a partir da qual as fases tornam-se indistinguíveis, caracterizando uma transição de segunda ordem. A diferença entre a densidade do líquido e a do gás constitui um exemplo de parâmetro de ordem. Abaixo da temperatura crítica, o parâmetro de ordem assume valores não nulos, enquanto que acima da mesma o parâmetro se anula.

Landau [Landau, 1980] considerou vários outros exemplos, além da diferença de densidade na transição líquido/gás, para o conceito de parâmetro de ordem. Na transição para/ferromagnética, o parâmetro pode ser o vetor de magnetização quando o campo externo tende a zero. Em transições ordem/desordem em ligas binárias tipo Cu-Zn, o parâmetro pode ser escolhido como a diferença entre as densidades de Cu e Zn nos sítios de uma das sub-redes. Na transição superfluida do hélio líquido, o parâmetro está associado a uma função de onda complexa.

Em geral, o parâmetro de ordem é nulo na fase mais simétrica, desordenada, que ocorre a elevadas temperaturas (acima da temperatura crítica), ao passo que é não nulo na fase menos simétrica, ordenada, em temperaturas abaixo da temperatura de transição.

A fenomenologia de Landau [Landau, 1980] para descrever as transições de segunda ordem baseia-se no estabelecimento de uma expansão da energia livre do sistema em termos dos invariantes dos parâmetros de ordem, exigindo que a mesma seja uma função analítica na vizinhança do ponto de transição.

Quando os parâmetros não são constantes no espaço, a energia livre não depende somente deles, mas também de suas derivadas com relação às coordenadas espaciais. Assim, a expansão deve conter termos envolvendo potências dos parâmetros e de seus gradientes, geralmente separados em duas parcelas, sendo uma delas referente apenas aos gradientes e a outra referente aos próprios parâmetros.

Considerando aspectos de simetria e da teoria da representação irredutível de grupos [Landau, 1980], a parcela dependente dos gradientes do parâmetro pode conter termos da forma

$$\frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla p_i|^2 \quad \text{ou} \quad \frac{\varepsilon^2}{2} |p_i \nabla p_k - p_k \nabla p_i|^2$$

Já a parcela dependente apenas dos parâmetros de ordem é normalmente dada por polinômios contendo mínimos representando as fases presentes no sistema.

Cahn e Hilliard [Cahn, 1958] aplicaram uma fenomenologia semelhante para determinar propriedades de uma interface plana entre duas fases coexistentes em uma solução binária. A concentração de soluto foi identificada como parâmetro de ordem. Eles concluíram que a espessura da interface aumenta com o aumento da temperatura, tornando-se infinita na temperatura crítica e determinaram a dependência da energia interfacial com a temperatura. Allen e Cahn [Allen, 1979], também utilizando o conceito de parâmetro de ordem, estudaram o movimento de contornos de antifases.

Um dos primeiros trabalhos que procurou ampliar o conceito de parâmetro de ordem para empregá-lo na descrição de transições de primeira ordem foi o de Fix [Fix, 1983], que introduziu o termo modelo de campo de fase na análise do fenômeno de solidificação de um material puro.

A descrição padrão de um processo de solidificação envolve a resolução de equações diferenciais para as grandezas de interesse, como a temperatura e a concentração de soluto no caso de ligas, juntamente com as condições de contorno na interface sólido/líquido onde ocorrem discontinuidades nas grandezas e a liberação do calor latente da transformação. Matematicamente, essa descrição é classificada como um problema de fronteira livre, pois para resolvê-lo é preciso determinar a localização da interface em cada instante.

Isso acarreta grandes dificuldades. Do ponto de vista analítico, soluções são obtidas somente em casos muito simples e, portanto, restritivos. Do ponto de vista numérico, faz-se necessário “truncar” a solução a cada passo no tempo a fim de localizar a posição da interface e

redefinir as condições de contorno na mesma. Considerando ainda que em processos de solidificação a interface móvel pode assumir geometrias complexas e bastante variadas, tal procedimento torna-se dispendioso.

A proposta de Fix [Fix, 1983] foi substituir a dinâmica da fronteira livre por uma equação de evolução para um campo de fase capaz de, pelo seu valor, discriminar entre as fases presentes no sistema. No caso da solidificação de um metal puro, o campo de fase assume valor igual a 1 na fase sólida e 0 no líquido. Na interface o campo de fase varia de um valor para outro suavemente. Isso requer que a interface possua uma pequena espessura onde se dá tal variação, como ilustrado na figura 3.2.

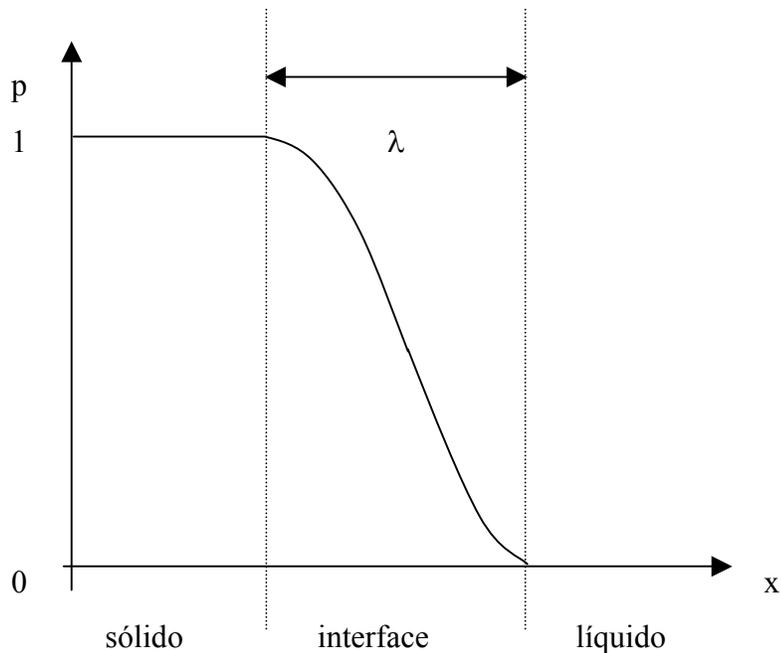


Figura 3.2. Esquema da variação do campo de fase através da interface.

Formulando a equação para o campo de fase e acoplando a mesma com a equação para a temperatura, por exemplo, seria possível resolvê-las no domínio computacional todo, sem a necessidade de localizar a interface a cada intervalo de tempo. Ao término dos cálculos, o campo de fase possibilita o mapeamento do sistema, delimitando a região ocupada por cada fase, com a interface ocupando uma posição média dada pela curva de nível onde o campo de fase vale 0,5.

Essa nova abordagem despertou o interesse de vários pesquisadores na área de solidificação e crescimento de cristais. Collins e Levine [Collins, 1985] propuseram um modelo que consiste numa modificação da representação de Cahn e Hilliard, acoplando a equação de difusão de soluto com a do campo de fase. Langer [Langer, 1986] apontou que o modelo de campo de fase poderia ser uma alternativa interessante ao estudo do problema da solidificação, uma vez que engloba em sua formulação fenômenos como o super-resfriamento e tensões superficiais diretamente. Caginalp [Caginalp, 1986] analisou o modelo de campo de fase, demonstrando a existência e regularidade de soluções, bem como estudando o comportamento das equações no limite onde a espessura da interface aproxima-se de zero. Seus resultados mostram que, nesse limite, obtêm-se as condições satisfeitas na interface no modelo tradicional, como o efeito Gibbs-Thomson.

A equação diferencial que governa a evolução temporal da variável campo de fase é obtida a partir de um funcional termodinâmico, usualmente a energia livre ou a entropia. Penrose e Fife [Penrose, 1990], [Penrose, 1993] e Wang *et al* [Wang, 1993] formularam o modelo no contexto formal da termodinâmica de sistemas fora do equilíbrio, indicando que o mesmo é consistente à medida em que assegura variação de entropia positiva localmente.

Um trabalho que contribuiu decisivamente para a utilização do modelo de maneira ampla na área de solidificação, foi o de Kobayashi [Kobayashi, 1993]. Através de uma série de simulações numéricas, ele obteve a formação de vários padrões de solidificação dendríticos bidimensionais em um material puro, resolvendo simultaneamente as equações para o campo de fase e a temperatura. Foram incluído efeitos de anisotropia assumindo que o coeficiente ϵ depende da direção do vetor normal à interface e adicionados pequenos ruídos na interface. Posteriormente, Karma e Rappel [Karma, 1998] simularam o crescimento dendrítico em um material puro para o caso tridimensional.

O modelo foi ampliado para o caso de ligas binárias por Wheeler, Boettinger e McFadden [Wheeler, 1992], inicialmente para transições isotérmicas. O funcional energia livre proposto por esses autores tem a forma:

$$F = \int_v \left[f(p, c, T) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla p|^2 \right] dv \quad (3.1)$$

com

$$f(p, c : T) = cf_B(p; T) + (1 - c)f_A(p; T) + \frac{RT}{v_m} [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (3.2)$$

Na equação 3.2, para cada temperatura, f_B e f_A são funções polinomiais do campo de fase apresentando dois mínimos locais, um deles representando o líquido (em $p=0$) e outro representando o sólido (em $p=1$). A evolução no tempo do campo de fase e da concentração de soluto obedecem, por hipótese, relações do tipo:

$$\frac{\partial p}{\partial t} \propto -\frac{\delta F}{\delta p} \quad e \quad \frac{\partial c}{\partial t} \propto \nabla \cdot \left[c(1 - c) \nabla \frac{\delta F}{\delta c} \right] \quad (3.3)$$

Os autores realizaram também uma análise assintótica do modelo no limite em que a espessura da interface tende a zero e relacionaram os parâmetros do modelo com propriedades físicas mensuráveis do sistema. Foi evidenciado, por exemplo, que ε é proporcional à espessura e à densidade de energia da interface. Esse mesmo modelo prevê o fenômeno de aprisionamento de soluto durante solidificação rápida [Wheeler, 1993] e [Ahmad, 1998].

Caginalp [Caginalp, 1993] e [Caginalp, 1995] relaxou a condição de transição isotérmica e incluiu a equação da temperatura no modelo para ligas binárias, procurando relacioná-lo também com os modelos tradicionais de interface não difusa (no inglês “sharp”).

O crescimento isotérmico de microestruturas dendríticas em líquido super-saturado, bem como o padrão de distribuição de soluto no líquido e no sólido, foram simulados por Warren e Boettinger [Warren, 1995], [Boettinger, 1996], conforme mostrado na figura 3.3.

Até então os modelos de campo de fase desenvolvidos tratavam especificamente de sistemas com dois componentes, apresentando somente duas fases. Todavia, transformações em

sistemas com vários componentes e multifásicos são de grande importância em ciência e engenharia de materiais.



Figura 3.3. Simulação de uma liga Ni-Cu em crescimento dendrítico num líquido super-resfriado pelo modelo de campo de fase. A escala mostra a variação da concentração, em fração atômica de Cu, no líquido e no sólido para parâmetros que aproximam a liga Ni-Cu com fração 0.41 de Cu [Warren, 1995].

Este é o caso, por exemplo, das transformações eutética e peritética, nas quais três fases distintas estão envolvidas: uma líquida e duas sólidas (α e β). Karma [Karma, 1994] propôs um modelo para o crescimento eutético. A idéia consiste em empregar um campo de fase para distinguir entre sólido e líquido e utilizar a concentração para discriminar as fases sólidas. Elder e seus colaboradores [Elder, 1994], [Drolet, 2000] sugeriram um modelo similar, só adicionando um termo estocástico correspondente às flutuações térmicas na equação do campo de fase. O funcional energia livre nesse caso teria a forma:

$$F = \int_v \left[f(p, c, T) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla p|^2 + \frac{\varepsilon_c^2}{2} |\nabla c|^2 \right] dv \quad (3.4)$$

com

$$f(p, c, T) = -\frac{p^2}{2} + \frac{p^4}{4} + \frac{c^4}{4} + \frac{pc^2}{2} - p\Delta T \quad (3.5)$$

Esse modelo pode ser usado para tratar um sólido composto por duas fases estruturalmente idênticas (mesma estrutura cristalina), distinguíveis apenas por suas concentrações. Isso é uma limitação à medida que as ligas eutéticas de interesse prático são constituídas por fases sólidas com estruturas distintas. No caso do sistema eutético Pb-Sn, por exemplo, a fase rica em Pb apresenta estrutura cúbica, enquanto que a fase rica em Sn possui estrutura tetragonal. A concentração não é suficiente, por si só, para caracterizar inequivocamente as fases. Um outro problema com esse tratamento é que, no limite da interface “sharp”, ele aproxima-se de uma formulação de fronteira livre na qual as tensões superficiais nas interfaces não se equilibram, deixando de reproduzir condições físicas observáveis nas mesmas.

Para formular adequadamente um modelo de campo de fase para o crescimento eutético, Wheeler, Boettinger e McFadden [Wheeler, 1996] sugerem que se trabalhe com duas variáveis campos de fase p_1 e p_2 , de modo que o funcional energia seria escrito como:

$$F = \int_v \left[f(p_1, p_2, c, T) + \frac{\varepsilon_1^2}{2} |\nabla p_1|^2 + \frac{\varepsilon_2^2}{2} |\nabla p_2|^2 \right] dv \quad (3.6)$$

com

$$f(p_1, p_2, c, T) = h(p_2) f^{\alpha L}(p_1, c, T) + [1 - h(p_2)] f^{\beta L}(p_1, c, T) + \frac{W}{4} h(p_1) p_2^2 (1 - p_2^2) \quad (3.7)$$

O campo de fase p_1 discrimina o líquido das fases sólidas, ao passo que p_2 diferencia entre as fases sólidas. O potencial no campo p_2 é anulado na fase líquida pela função $h(p_1)$ que, para $p_1=0$, deve resultar $h(p_1)=0$. Além disso:

$$f^{\alpha L}(p_1, c, T) = cf_B^{\alpha L}(p_1; T) + (1 - c)f_A^{\alpha L}(p_1; T) + \frac{RT}{v_m} [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (3.8)$$

Expressão análoga é válida para $f^{\beta L}$. Essa nova abordagem não apresenta as dificuldades reveladas pela anterior, sendo ainda restrita a sistemas trifásicos, com dois componentes.

Popov, Regel e Wilcox [Popov, 2001] trabalharam com essa formulação e desenvolveram um modelo que permitiu observar a evolução do perfil de concentração de soluto e da microestrutura lamelar, sujeitos a uma taxa de resfriamento variável. Quando a taxa de resfriamento aumenta, os autores observaram a ocorrência de depressões na interface, seguidas por nucleação de uma das fases sólidas. Subseqüentemente, mantendo-se a taxa constante, a microestrutura tende a se estabilizar. Ao decrescer a taxa, surgem instabilidades que alteram a direção de crescimento, provocando variações no espaçamento lamelar e podendo levar à eliminação de algumas lamelas a fim de ajustar o sistema as novas condições de crescimento.

Além permitir o estudo de transformações de fase do tipo líquido/sólido, é possível que o conceito de campo de fase seja empregado também para modelar transformações de estado sólido e o crescimento de grãos [Warren, 2000]. Se a orientação de um grão cristalino é considerada em relação a outro grão de diferente orientação, os dois grãos podem ser representados por dois campos de fase distintos, embora ambos os grãos possam consistir de uma mesma fase, no sentido termodinâmico do conceito.

Paralelamente, um grupo de pesquisadores em Aachen, Alemanha, generalizou o conceito de campo de fase para descrever transições em sistemas com N fases [Steinbach, 1996], [Steinbach, 1999]. Tal modelo será descrito detalhadamente no restante do presente capítulo, para o caso isotrópico, pois é o que possibilitou até o momento a obtenção de resultados mais interessantes nas simulações de microestruturas eutécticas, peritéticas e monotéticas [Seesselberg, 1996], [Tiaden, 1999], [Nestler, 2000], [Ode, 2001], [Apel, 2002], [Nestler, 2002] reproduzindo padrões obtidos em laboratório. O caso para a densidade de energia interfacial anisotrópica é formalmente analisado em [Nestler, 1998] e [Garcke, 1998]. Efeitos de convecção são tratados em [Diepers, 1999].

Atualmente esforços estão sendo direcionados no sentido de adaptar o modelo de campo de fase à simulação da solidificação de sistemas multicomponentes [Grafe, 2000], [Cha, 2001]. Isso se deve ao fato das ligas comercialmente usadas serem constituídas por vários elementos constituintes. O acoplamento do modelo com bases de dados termodinâmicas de tais ligas possibilitaria a obtenção de resultados capazes de fornecer uma previsão mais precisa dos processos. Uma vez que o modelo cobre uma vasta gama de fenômenos associados ao processo de solidificação, é de se esperar que dentro de algum tempo estejam disponíveis no mercado “softwares” comerciais de simulação baseados na presente técnica de simulação.

Nas seções seguintes será detalhado o modelo de campos de fase para transições em sistemas multifásicos, já que se trata do modelo adotado no presente trabalho para a realização das simulações.

3.2 Densidade de Energia Livre em Sistemas Multifásicos

O sistema físico de interesse consiste em uma solução binária, com componentes denotados por A e B, podendo conter um número N de fases. A cada fase “i” é associado um parâmetro de ordem “ p_i ”, cujo valor reside no intervalo $0 \leq p_i \leq 1$ e estão sujeitos à restrição:

$$\sum_{i=1}^N p_i(\mathbf{x}, t) = 1 \quad (3.9)$$

O ponto inicial da teoria é a obtenção de um funcional termodinâmico “F”, correspondente à energia livre do sistema. O funcional é dado pela integração da densidade de energia livre “f” na região ocupada pelo sistema:

$$F = \int_V f \, dv \quad (3.10)$$

Para o desenvolvimento do modelo são consideradas algumas hipóteses fundamentais [Steinbach, 1996]:

Hipótese I: A densidade de energia livre depende das variáveis campo de fase e de suas derivadas espaciais até primeira ordem, podendo ser expandida em duas contribuições, denominadas potencial e cinética, com a seguinte forma:

$$f(p_1, \dots, p_n, \nabla p_1, \dots, \nabla p_n) = f^{\text{pot}}(p_1, \dots, p_n) + f^{\text{cin}}(p_1, \dots, p_n, \nabla p_1, \dots, \nabla p_n) \quad (3.11)$$

A questão que se coloca é propor expressões para ambas parcelas na expansão. Para tanto, o modelo considera as interações entre as fases presentes no sistema, tomadas aos pares. Eventuais contribuições relativas aos pontos de junção entre três ou mais fases são desconsideradas. Assim sendo, do ponto de vista físico, o ponto de junção entre três fases se ajusta conforme o movimento dos contornos entre os pares de fases. Tal consideração permite escrever:

$$f_{ik} = \sum_{i \neq k}^N (f_{ik}^{\text{pot}}(p_i, p_k) + f_{ik}^{\text{cin}}(p_i, p_k, \nabla p_i, \nabla p_k)) \quad (3.12)$$

Hipótese II: O termo potencial da densidade de energia livre é dado por:

$$f_{ik}^{\text{pot}} = \frac{1}{4a_{ik}} \left[p_i^2 p_k^2 - m_{ik} \left(\frac{1}{3} p_i^3 + p_i^2 p_k - \frac{1}{3} p_k^3 - p_k^2 p_i \right) \right] \quad (3.13)$$

O coeficiente m_{ik} representa a força motriz para a transformação entre as fases i / k , sendo proporcional ao super-resfriamento envolvido na transição e responsável pelo acoplamento entre as variáveis campo de fase e os campos de temperatura e de concentração de soluto.

A diferença na energia livre entre duas fases é freqüentemente aproximada por uma função linear da temperatura, próximo ao ponto de transição [Porter, 1992].

$$f^{\text{pot}}(p_i = 1, p_k = 0) - f^{\text{pot}}(p_i = 0, p_k = 1) = \frac{L_{ik}(T - T_{ik})}{T_{ik}} \quad (3.14)$$

Pela equação 3.13 obtém-se:

$$m_{ik} = \frac{6a_{ik}L_{ik}(T - T_{ik})}{T_{ik}} = 6a_{ik}\Delta G_{ik} \quad (3.15)$$

A temperatura de transição T_{ik} entre fases em uma liga binária é função da concentração de soluto. No presente modelo, essa relação será determinada a partir do diagrama de fases do sistema em estudo, por meio do procedimento usual de linearização das linhas liquidus e solidus.

O coeficiente a_{ik} é proporcional à altura da barreira de potencial entre duas fases. Na condição de equilíbrio termodinâmico ($T = T_{ik}$), as fases “i” e “k” coexistem, com a posição média da interface entre elas sendo caracterizada pela curva de nível $p_i = p_k = 1/2$, onde

$$f_{ik}^{pot}(p_i = p_k = 1/2, m_{ik} = 0) = \frac{1}{64a_{ik}} \quad (3.16)$$

A figura 3.4 mostra a superfície representativa do termo potencial em função dos campos de fase na temperatura de equilíbrio, onde $m_{ik}=0$.

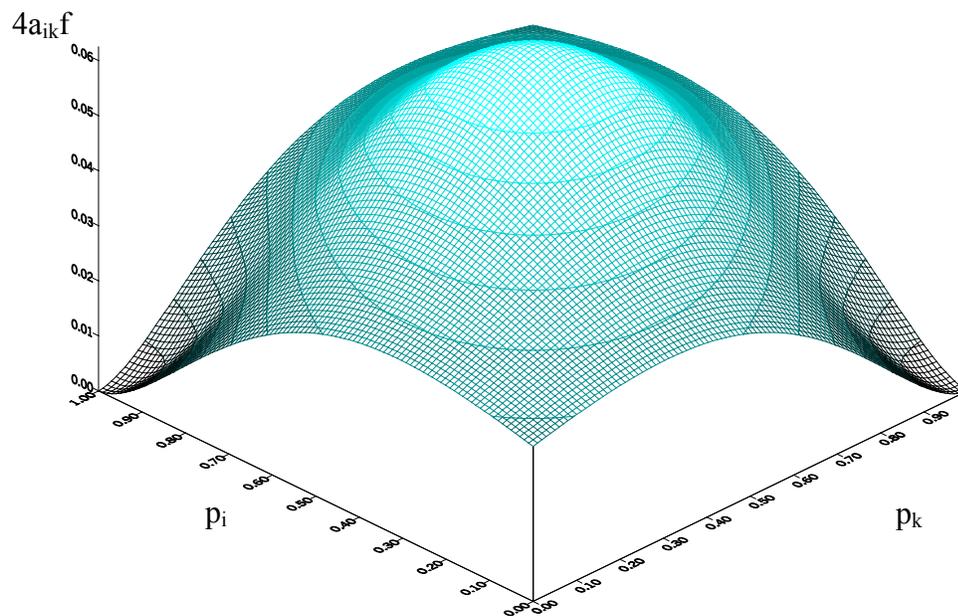


Figura 3.4. Superfície representativa do termo potencial para $m_{ik}=0$.

Observa-se que o potencial apresenta dois mínimos: um deles em $p_i=1$, $p_k=0$ e outro em $p_i=0$, $p_k=1$, reproduzindo o comportamento esperado na temperatura de equilíbrio, na qual as duas fases coexistem. Por outro lado, quando o sistema desvia-se do equilíbrio, uma fase deve ocorrer preferencialmente e tal fato deve se refletir no comportamento da superfície. As figuras 3.5 e 3.6 ilustram as duas possibilidades.

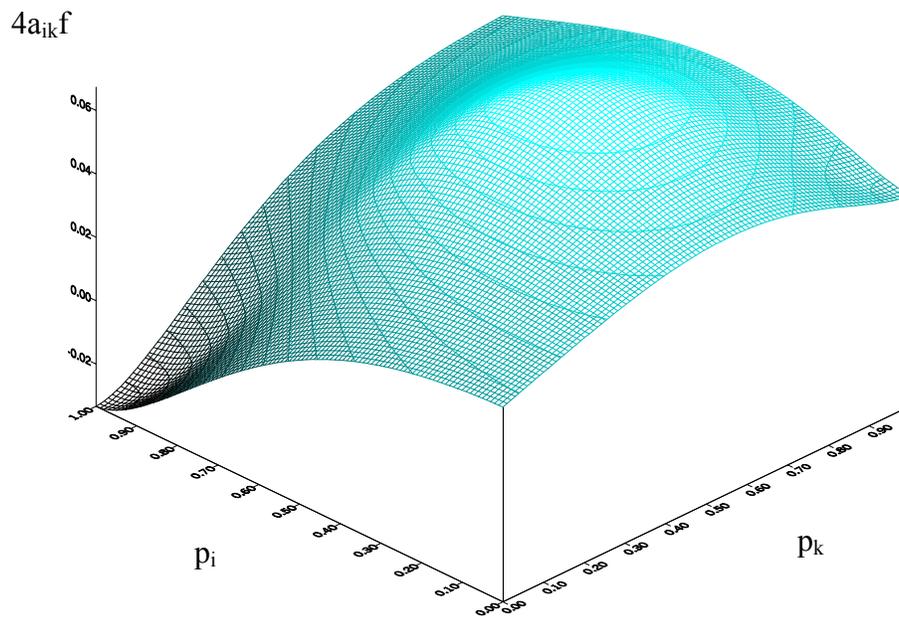


Figura 3.5. Superfície representativa do termo potencial para $m_{ik} < 0$.

No caso em que m_{ik} é negativo, o potencial possui um único mínimo em $p_i=1$, correspondendo à fase estável abaixo da temperatura de transição, conforme visualizado na figura 3.5.

No caso em que m_{ik} é positivo, novamente o potencial apresenta um único mínimo, agora em $p_k=1$, denotando a fase estável acima da temperatura de transformação, como mostrado na figura 3.6.

Cumprе salientar que o termo potencial foi analisado na região interfacial, onde os campos de fase variam e estão restritos ao intervalo $[0,1]$.

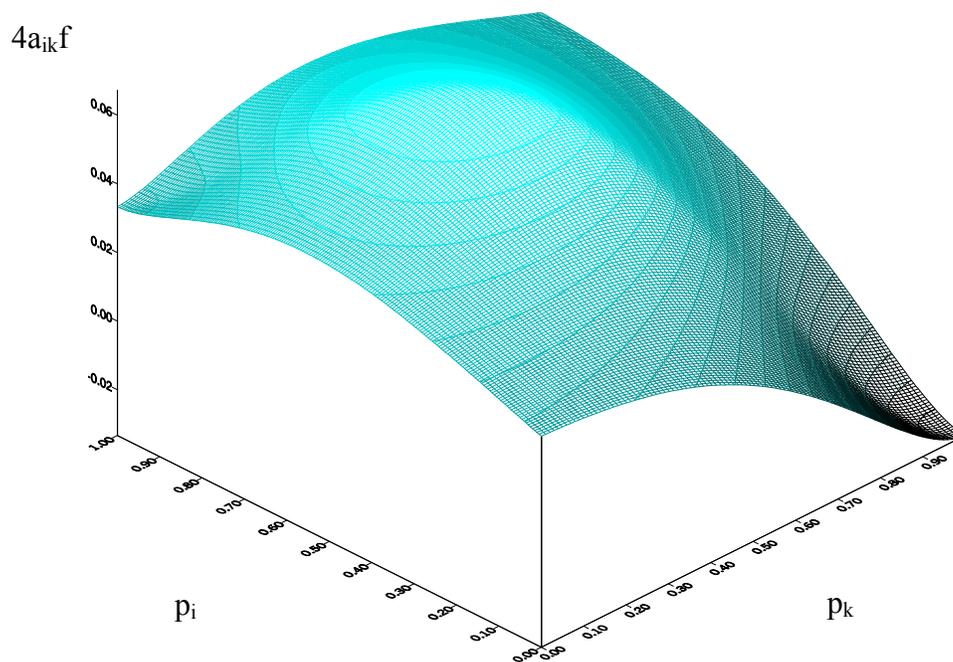


Figura 3.6. Superfície representativa do potencial para $m_{ik} > 0$.

É ilustrativo analisar o comportamento do potencial no caso particular de um sistema formado por apenas duas fases, para temperaturas próximas do equilíbrio, como no exemplo de uma transição sólido/líquido onde utiliza-se um único parâmetro de ordem. A figura 3.7 revela tal comportamento.

Para $T > T_{ik}$ o mínimo valor do potencial ocorre para $p=0$, caracterizando o líquido como a fase mais estável. Quando $T < T_{ik}$ o mínimo valor do potencial é observado em $p=1$, denotando o sólido como a fase mais estável. Se $T = T_{ik}$, m_{ik} é nulo e o sistema encontra-se em equilíbrio com as fases sólido e líquido coexistindo. O potencial apresenta dois mínimos de mesmo valor, um deles em $p=0$ e outro em $p=1$. Transições ocorrerão somente para desvios da situação de equilíbrio.

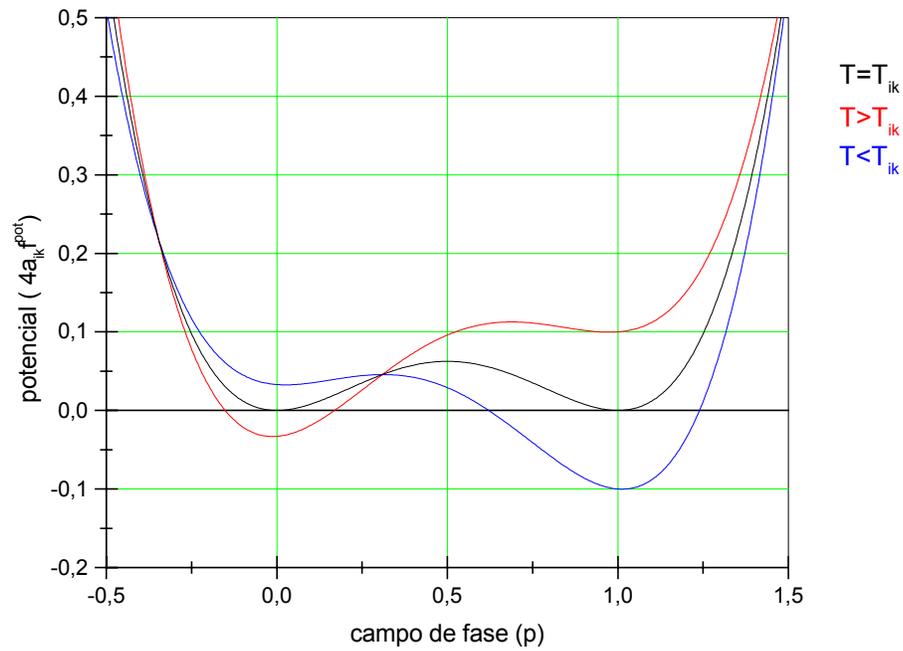


Figura 3.7. Comportamento do potencial em função do campo de fase para três temperaturas.

Hipótese III: O termo cinético na densidade de energia livre pode ser expandido na forma:

$$f_{ik}^{cin} = \frac{1}{2} \varepsilon_{ik}^2 |p_k \nabla p_i - p_i \nabla p_k|^2 \quad (3.17)$$

O coeficiente ε_{ik} é denominado coeficiente do gradiente de energia. Sua relação com propriedades físicas do sistema será explicitada na próxima seção.

Em suma, a densidade de energia livre no sistema multifásico em termos dos campos de fase é dada por:

$$f_{ik} = \sum_{i,k}^N \left\{ \frac{\varepsilon_{ik}^2}{2} |p_k \nabla p_i - p_i \nabla p_k|^2 + \frac{1}{4a_{ik}} \left[p_i^2 p_k^2 - m(c, T) \left(\frac{1}{3} p_i^3 + p_i^2 p_k - \frac{1}{3} p_k^3 - p_k^2 p_i \right) \right] \right\} \quad (3.18)$$

3.3 Evolução no Tempo dos Campos de Fase

No decorrer do tempo, o sistema deve evoluir de modo a minimizar sua energia livre. Para determinar a variação temporal de um campo de fase específico, considera-se a soma das contribuições de todas as transições de fase possíveis que podem influenciá-lo. Isso leva a um problema de minimização do funcional “F”, no contexto do formalismo do cálculo variacional.

Hipótese IV: O sistema evolui de forma que sua energia livre, em média, decresça monotonicamente no tempo:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = \sum_{i \neq k} \frac{1}{\tau_{ik}} \left(\nabla \frac{\partial}{\partial \nabla p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \right) f_{ik} \quad (3.19)$$

Steinbach e seus colaboradores [Steinbach, 1996] mostram detalhadamente os cálculos que permitem avaliar o segundo membro da equação 3.19:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} \left\{ \frac{1}{\tau_{ik}} \left[\varepsilon_{ik}^2 (p_k \nabla^2 p_i - p_i \nabla^2 p_k) - \frac{p_i p_k}{2a_{ik}} (p_k - p_i - 2m_{ik}(c, T)) \right] \right\} \quad (3.20)$$

Desse modo, a fim de determinar o comportamento de todos os campos de fase envolvidos no problema em função do tempo, deve-se resolver um sistema de N equações diferenciais parciais acopladas. A equação 3.9 possibilita que o sistema seja reduzido para N-1 equações, uma vez que ela representa um vínculo entre os campos de fase.

3.4 Relações entre Parâmetros do Modelo e Propriedades Físicas do Sistema

Nesta seção são demonstradas algumas relações entre os parâmetros do modelo e propriedades físicas mensuráveis do sistema. Tais demonstrações são realizadas para o caso particular de uma situação envolvendo somente a transição entre duas fases, como um sólido e um líquido apenas, seguindo o desenvolvimento proposto por Wheeler [Wheeler, 1992].

A justificativa é que esse tratamento facilita a interpretação física dos resultados, que podem ser posteriormente generalizados diretamente para um sistema multifásico.

Considerando que apenas um campo de fase é empregado, a equação 3.20 se reduz a:

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 p - \frac{p(1-p)}{2a} (1 - 2p - 2m) \quad (3.21)$$

ou, de forma mais compacta:

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 p - \frac{\partial f^{\text{pot}}}{\partial p} \quad (3.22)$$

A equação 3.22 possibilita o estudo da energia livre específica de uma interface plana e da cinética interfacial.

Energia livre específica de um interface plana

No estado estacionário para o caso unidimensional, a equação 3.22 pode ser escrita como

$$\varepsilon^2 \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{\partial f^{\text{pot}}}{\partial p} = 0 \quad (3.23)$$

e a densidade de energia livre no sistema é dada por:

$$f = \frac{\varepsilon^2}{2} \left(\frac{dp}{dx} \right)^2 + f^{\text{pot}} \quad (3.24)$$

Segundo Cahn e Hilliard [Cahn, 1958], a energia livre específica para uma interface plana em equilíbrio é definida como:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon^2}{2} \left(\frac{dp}{dx} \right)^2 + f^{\text{pot}} \right) dx \quad (3.25)$$

Integrando a equação 3.24 em relação a “p” e sabendo-se que f^{pot} e dp/dx tendem a zero quando $x \rightarrow \pm \infty$, obtém-se

$$f^{\text{pot}} = \frac{\varepsilon^2}{2} \left(\frac{dp}{dx} \right)^2 \quad (3.26)$$

Dessa maneira, é possível reescrever a equação 3.25 como:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} 2f^{\text{pot}} dx \quad (3.27)$$

Uma mudança nas variáveis de integração resulta em:

$$\sigma = \varepsilon \sqrt{2} \int_0^1 \sqrt{f^{\text{pot}}} dp \quad (3.28)$$

Uma vez que no equilíbrio $m=0$ e $f^{\text{pot}} = \frac{1}{4}p^2(1-p)^2$, a integral 3.27 dá origem a:

$$\sigma = \frac{\varepsilon \sqrt{2}}{12 \sqrt{a}} \quad (3.29)$$

Cinética interfacial

Durante o processo de solidificação em condições próximas ao equilíbrio, por exemplo, a interface separando as fases sólida e líquida avança a uma determinada velocidade “v”, assumida praticamente constante. Transformando a equação 3.22 para um sistema de coordenadas que se desloca conjuntamente com a interface na direção “x” é possível obter:

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 p + v\tau \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\partial f^{\text{pot}}}{\partial p} \quad (3.30)$$

Reduzindo-se novamente o problema ao caso unidimensional onde a interface difusa atingiu o estado estacionário, o perfil do campo de fase é independente do tempo e é obtido resolvendo-se:

$$\varepsilon^2 \frac{d^2 p}{dx^2} + v\tau \frac{dp}{dx} - \frac{\partial f^{\text{pot}}}{\partial p} = 0 \quad (3.31)$$

A equação 3.31 admite uma solução satisfazendo as condições $p=1$ para $x \rightarrow -\infty$ e $p=0$ para $x \rightarrow \infty$, que é dada por:

$$p(x) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{x}{2\lambda}\right) \right] \quad (3.32)$$

com a condição de que:

$$v = \frac{1}{\tau} \varepsilon m \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{a}} \quad (3.33)$$

O parâmetro λ corresponde à espessura da região interfacial difusa, sendo igual a:

$$\lambda = 6\varepsilon\sqrt{2a} \quad (3.34)$$

Inserindo a equação 3.15 para a força motriz “m” na equação 3.33, tem-se:

$$v = \frac{\lambda L}{\tau T_{ik}} \Delta T = \mu \Delta T \quad (3.35)$$

O coeficiente de proporcionalidade μ é a mobilidade interfacial, relacionada com a cinética de agregação dos átomos da fase líquida para a fase sólida, através da interface [Biloni, 1996]. A

equação 3.35 expressa o chamado super-resfriamento cinético geralmente presente em processos de solidificação.

A partir das equações 3.29 e 3.34 deduz-se que:

$$\varepsilon^2 = \lambda\sigma \quad \text{e} \quad a = \frac{\lambda}{12\sigma} \quad (3.36)$$

Generalização para o sistema multifásico

As relações deduzidas para a situação anterior, onde se considerou uma interface entre uma única fase sólida e uma fase líquida, podem ser diretamente generalizadas para uma interface entre duas fases quaisquer “i” e “k”, mantendo seu significado físico.

$$\tau_{ik} = \frac{\lambda_{ik} L_{ik}}{\mu_{ik} T_{ik}}, \quad \varepsilon_{ik}^2 = \lambda_{ik} \sigma_{ik}, \quad a_{ik} = \frac{\lambda_{ik}}{72 \sigma_{ik}}, \quad m_{ik} = \frac{6 a_{ik} L_{ik} (T_{ik} - T)}{T_{ik}} \quad (3.37)$$

As expressões apresentadas em 3.37 explicitam a relação entre os parâmetros do modelo de campos de fase e propriedades físicas do sistema, como a espessura da interface difusa, a mobilidade interfacial, a densidade de energia na interface e o calor latente por unidade de volume.

3.5 Modelo para Difusão de Solute no Sistema

O problema da difusão de soluto em um meio material é tradicionalmente tratado a partir das leis de Fick, pelas quais se obtém a equação diferencial para a concentração, dependente do tempo e do espaço. Na presente abordagem, faz-se necessário definir uma maneira de tratar a concentração de soluto nas regiões interfaciais difusas, onde os campos de fase variam continuamente. Para tanto, postula-se a existência da denominada “concentração da mistura” (mixture concentration), dada por [Tieden, 1998].

$$c(\underline{x}, t) = \sum_{i=1}^N p_i c_i \quad (3.38)$$

Na equação 3.38, c_i é a concentração do componente na fase i . Em uma região pertencente exclusivamente a uma única fase i , $p_i=1$ e a concentração da mistura em tal região é idêntica à concentração do componente na fase. Por outro lado, na interface com outra fase j , o campo de fase p_i varia continuamente de 1 para 0, enquanto que p_j varia de 0 para 1, fazendo com que a concentração da mistura nessa região também varie de c_i para c_j .

Para determinar a equação que governa a evolução no tempo da concentração da mistura, define-se o fluxo difusivo no sistema como:

$$J = -\sum_{i=1}^N p_i D_i \nabla c_i \quad (3.39)$$

O que resulta em:

$$\frac{\partial c(\underline{x}, t)}{\partial t} = \nabla \left(\sum_{i=1}^N p_i D_i \nabla c_i \right) \quad (3.40)$$

As equações 3.39 e 3.40 são baseadas na hipótese que a concentração da mistura em um volume infinitesimal do sistema pode variar somente por meio de fluxos através dos contornos do volume. Os fluxos associados a cada fase presente no volume são ponderados pelos respectivos campos de fase, e superpostos para resultar no fluxo total. Os campos de fase também devem ser avaliados nos contornos do elemento de volume.

Escolhendo uma fase de referência “ r ” com p_r não nulo, é possível estabelecer relações de partição entre as demais fases do sistema e tal fase de referência.

$$c_i(\underline{x}, t) = k_{ir} c_r(\underline{x}, t) \quad (3.41)$$

Utilizando a expressão 3.38, relaciona-se a concentração na fase de referência com a concentração da mistura.

$$c_r = \frac{c}{\sum_{i=1}^N p_i k_{ir}} \quad (3.42)$$

Das equações 3.41 e 3.42, reescreve-se 3.40 na forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[\sum_{i=1}^N p_i D_i \nabla k_{ir} \left(\frac{c}{\sum_{i=1}^N p_i k_{ir}} \right) \right] \quad (3.43)$$

A equação 3.43 pode ser interpretada como uma generalização da equação de difusão usual. Nota-se que em uma região onde $p_i=1$ e todos os demais campos de fase são nulos, e que portanto não pertence a uma interface qualquer, 3.43 se reduz a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D \nabla c \quad (3.44)$$

Cumprе salientar que se o sistema possui algumas fases estequiométricas, de modo que não se pode definir coeficientes de partição para as mesmas, deve-se separar em 3.38 as parcelas correspondentes aos dois tipos de fase e reescrever 3.42 como:

$$c_r = \frac{c - \sum_{\beta=N+1}^n p_{\beta}^{est} c_{\beta}^{est}}{\sum_{i=1}^N p_i k_{ir}} \quad (3.45)$$

onde considera-se que o sistema consiste então de “n” fases, sendo as N primeiras não estequiométricas. A equação 3.43 se tornaria:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[\sum_{i=1}^N p_i D_i \nabla k_{ir} \left(\frac{c - \sum_{\beta=N+1}^n p_{\beta}^{est} c_{\beta}^{est}}{\sum_{i=1}^N p_i k_{ir}} \right) \right] \quad (3.46)$$

3.6 Acoplamento de Variáveis Campo de Fase, Temperatura e Concentração

As equações para difusão de soluto 3.43 ou 3.46 dependem explicitamente da configuração dos campos de fase em cada instante. Já as equações dos campos de fase revelam o acoplamento entre eles e as variáveis concentração e temperatura, mediante o termo $m_{ik}(c,T)$, que pode ser determinado basicamente de duas maneiras.

Em uma primeira alternativa, utilizam-se métodos termodinâmicos gerais, que resultam em expressões como as obtidas por Wheeler (vide equações 3.2 e 3.8). A partir de tais equações é possível determinar teoricamente o diagrama de fases associado ao modelo, através da condição de equilíbrio na qual os potenciais químicos dos componentes são iguais (construção da tangente comum às curvas energia por concentração dos componentes).

Um outro modo de proceder consiste em empregar diretamente o diagrama de fases conhecido experimentalmente para a liga em questão, aproximando-se as linhas *liquidus* e *solidus* por retas. Pode-se então deduzir a temperatura de transição local $T_{ik}(c)$, específica para cada interface i/k e dependente da concentração local. Tal modo é freqüentemente adotado nos trabalhos com o modelo descrito para os sistemas multifásicos por seu pragmatismo.

A temperatura real no sistema é calculada dependendo das condições de solidificação. O procedimento usual para a obtenção de estruturas regulares é a solidificação direcional, na qual o calor é extraído de forma quase estacionária, em uma direção preferencial, movendo-se a amostra do material através do perfil de temperaturas imposto pelo forno. O processo permite que a velocidade de solidificação, não necessariamente igual a velocidade de translação da amostra pelo forno e o gradiente de temperatura sejam controlados separadamente. A taxa de resfriamento do sistema é dada por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = Gv \quad (3.47)$$

Nesse contexto, a temperatura pode ser obtida a cada instante pela relação 3.47, já que a difusividade térmica é algumas ordens de grandeza superior que a difusividade de soluto, fazendo com que o calor latente liberado na solidificação se difunda muito mais rapidamente que o soluto. O campo térmico pode ser então considerado aproximadamente em equilíbrio no decorrer do processo.

Se a condição de solidificação não é controlada como na situação anterior, torna-se necessária uma nova equação diferencial para o cálculo da temperatura no sistema, que considere o acoplamento da mesma com os campos de fase. Tal equação teria a forma:

$$\sum_{i=1}^N p_i (\rho c_p)_i \frac{\partial T}{\partial t} = K_i \nabla^2 T + \sum_{i,k} \frac{L_{ik}}{2} \frac{\partial p_i}{\partial t} \quad (3.48)$$

Na equação 3.48 supõe-se que a condutividade térmica K é constante. No presente trabalho o interesse recai sobre o processo de solidificação direcional controlada, sendo empregada portanto a forma 3.47 para determinação da temperatura, considerando-se o gradiente térmico e a velocidade de solidificação constantes.

Capítulo 4

Aplicação do Modelo de Campos de Fase ao Crescimento Eutético Lamelar

4.1. Considerações iniciais

Com base nos conceitos apresentados anteriormente, é possível simular a evolução microestrutural em ligas binárias solidificadas direcionalmente mediante a solução das seguintes equações:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i}^N \left\{ \frac{1}{\tau_{ik}} \left[\varepsilon_{ik}^2 (p_k \nabla^2 p_i - p_i \nabla^2 p_k) - \frac{p_i p_k}{2a_{ik}} (p_k - p_i - 2m_{ik}(c, T)) \right] \right\} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[\sum_{i=1}^N p_i D_i \nabla k_{ir} \left(\frac{c}{\sum_{i=1}^N p_i k_{ir}} \right) \right] \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = Gv \quad (4.3)$$

As equações 4.1 e 4.2 constituem um sistema de equações diferenciais parciais acopladas dependentes do tempo, às quais devem-se acrescentar condições de contorno e condições iniciais adequadas. Uma vez que soluções analíticas são obtidas em apenas alguns casos particulares, faz-se necessário buscar soluções aproximadas para o problema por meio de métodos numéricos.

Dentre os diversos métodos numéricos conhecidos, o mais empregado na literatura para discretizar as equações do modelo de campos de fase ainda é o método das diferenças finitas (MDF) com malha uniforme. Como uma das maiores vantagens do modelo de campos de fase é a não necessidade de localizar, por interpolação, as interfaces a cada intervalo de tempo, as equações podem ser resolvidas aplicando-se condições de contorno somente nas fronteiras do domínio computacional, permitindo assim que esquemas de discretização relativamente simples produzam resultados interessantes.

Algumas aplicações podem demandar métodos numéricos mais elaborados, dependendo também do grau de precisão que se espera dos resultados. Um exemplo é o estudo realizado por Provatas e seus colaboradores [Provatas, 1998], que utilizam o método de elementos finitos (MEF) para refinar de forma mais eficiente a malha na região próxima à interface dendrítica. Técnicas adaptativas para o MDF com malha não uniforme foram empregadas por Braun [Braun, 1997] para simular o crescimento dendrítico e por McCarthy [McCarthy, 1998] ao comparar a solução do problema de Stéfán com a solução obtida pela formulação do modelo de campos de fase unidimensional. Em suma, a questão da escolha do método numérico para resolver as equações está intimamente relacionada com o tipo de fenômeno que se deseja estudar, sua complexidade, bem como com o nível de refinamento requerido.

Para simular o crescimento eutético lamelar, as equações 4.1 a 4.3 são resolvidas com algumas hipóteses adicionais. Será considerada apenas a difusão de soluto na fase líquida, colocando-se os coeficientes de difusão nas fases sólidas iguais a zero. Isso se justifica pelo fato do coeficiente de difusão no líquido, suposto aqui constante, ser algumas ordens de grandeza superior ao das fases sólidas, particularmente em sistemas metálicos. Nas equações dos campos de fase não são considerados termos representando interações entre as fases sólidas, já que é uma característica do crescimento eutético o fato de não ocorrerem reações entre as mesmas. As equações a serem efetivamente resolvidas escrevem-se então:

$$\frac{\partial p_{\alpha}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{\alpha L}} \left[\varepsilon_{\alpha L}^2 (p_L \nabla^2 p_{\alpha} - p_{\alpha} \nabla^2 p_L) - \frac{p_{\alpha} p_L}{2a_{\alpha L}} (p_L - p_{\alpha} - 2m_{\alpha L}) \right] \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial p_\beta}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{\beta L}} \left[\varepsilon_{\beta L}^2 (p_L \nabla^2 p_\beta - p_\beta \nabla^2 p_L) - \frac{p_\beta p_L}{2a_{\beta L}} (p_L - p_\beta - 2m_{\beta L}) \right] \quad (4.5)$$

O campo de fase associado ao líquido é determinado em cada instante pelo vínculo 2.9.

$$p_L = 1 - p_\alpha - p_\beta \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla p_L \nabla \frac{c}{k_{\alpha L} p_\alpha + k_{\beta L} p_\beta + p_L} \quad (4.7)$$

e a equação para a temperatura sendo dada por 4.3.

4.2. Discretização das Equações

O domínio computacional para discretização das equações 4.3 a 4.7 consiste de um retângulo subdividido em células, com “imax” x “jmax” pontos nodais. A malha é uniforme, com espaçamentos “h” idênticos em ambas as direções. A figura 4.1 ilustra a malha. O operador laplaciano é discretizado na forma habitual pelo MDF, usando a aproximação com cinco pontos, com erro da ordem de h^2 .

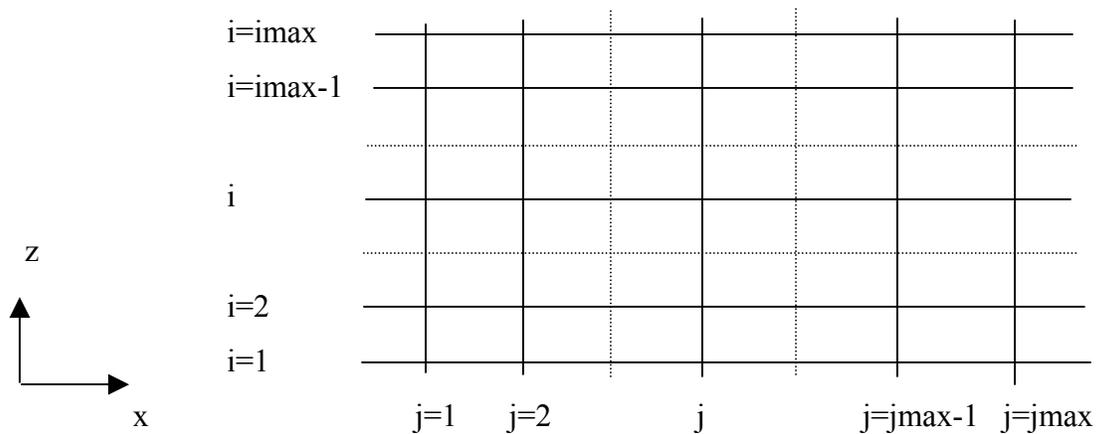


Figura 4.1. Esquema da malha utilizada para discretização das equações. A direção de crescimento (z) corresponde à vertical.

$$\nabla^2 p \cong \frac{(p(i, j+1) + p(i, j-1) + p(i+1, j) + p(i-1, j) - 4p(i, j))}{h^2} \quad (4.8)$$

Para avançar a solução no tempo, utiliza-se o esquema de Euler, com erro da ordem de h , para as derivadas temporais tanto dos campos de fase, como da concentração e da temperatura. Desse modo, os campos de fase em um ponto (i, j) da malha no instante “ $n+1$ ” são calculados em função dos valores no instante anterior “ n ” de maneira explícita.

$$\frac{\partial p}{\partial t} \cong \frac{p^{n+1}(i, j) - p^n(i, j)}{\Delta t} \quad (4.9)$$

As equações discretizadas para os campos de fase são:

$$\begin{aligned} p_{\alpha}^{n+1}(i, j) = & p_{\alpha}^n(i, j) + \frac{\Delta t}{\tau_{\alpha L} h^2} \{ \varepsilon_{\alpha}^2 [p_L^n(i, j) * (p_{\alpha}^n(i+1, j) + p_{\alpha}^n(i-1, j) + p_{\alpha}^n(i, j+1) + p_{\alpha}^n(i, j-1) - 4p_{\alpha}^n(i, j)) - \\ & p_L^n(i, j) * (p_L^n(i+1, j) + p_L^n(i-1, j) + p_L^n(i, j+1) + p_L^n(i, j-1) - 4p_L^n(i, j))] \} - \\ & \frac{\Delta t}{2a_{\alpha L}} p_{\alpha}^n(i, j) p_L^n(i, j) [p_L^n(i, j) - p_{\alpha}^n(i, j) - 2m_{\alpha L}^n(i, j)] \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} p_{\beta}^{n+1}(i, j) = & p_{\beta}^n(i, j) + \frac{\Delta t}{\tau_{\beta L} h^2} \{ \varepsilon_{\beta}^2 [p_L^n(i, j) * (p_{\beta}^n(i+1, j) + p_{\beta}^n(i-1, j) + p_{\beta}^n(i, j+1) + p_{\beta}^n(i, j-1) - 4p_{\beta}^n(i, j)) - \\ & p_L^n(i, j) * (p_L^n(i+1, j) + p_L^n(i-1, j) + p_L^n(i, j+1) + p_L^n(i, j-1) - 4p_L^n(i, j))] \} - \\ & \frac{\Delta t}{2a_{\beta L}} p_{\beta}^n(i, j) p_L^n(i, j) [p_L^n(i, j) - p_{\beta}^n(i, j) - 2m_{\beta L}^n(i, j)] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Os coeficientes “ ε ”, “ τ ”, e “ a ” são constantes, com a força motriz para transição entre as fases sendo dada por:

$$m_{\alpha L}^n(i, j) = 6a_{\alpha L} \frac{L_{\alpha L}}{T_{eut}} (T_{\alpha L}^n(i, j) - T^n(i, j)) \quad (4.12)$$

$T^n(i,j)$ é a temperatura real no nó (i,j) no instante “n”, ao passo que a temperatura de transição é calculada pela linearização das linhas liquidus do diagrama de fases junto ao ponto eutético:

$$T_{\alpha L}^n(i,j) = T_{eut} + incl_liq_alf * (c^n(i,j) - c_{eut}) \quad (4.13)$$

Expressões análogas são usadas para a interface β/L .

A equação da difusão de soluto é resolvida pela aproximação apresentada por Press [Press, 1989]:

$$\begin{aligned} c^{n+1}(i,j) = c^n(i,j) + \frac{D\Delta t}{2h^2} \{ & [p_L^n(i+1,j) + p_L^n(i,j)] * \left[\frac{c^n(i+1,j)}{k_\alpha p_\alpha^n(i+1,j) + k_\beta p_\beta^n(i+1,j) + p_L^n(i+1,j)} - \right. \\ & \left. \frac{c^n(i,j)}{k_\alpha p_\alpha^n(i,j) + k_\beta p_\beta^n(i,j) + p_L^n(i,j)} \right] - [p_L^n(i,j) + p_L^n(i-1,j)] * \\ & \left[\frac{c^n(i,j)}{k_\alpha p_\alpha^n(i,j) + k_\beta p_\beta^n(i,j) + p_L^n(i,j)} - \frac{c^n(i-1,j)}{k_\alpha p_\alpha^n(i-1,j) + k_\beta p_\beta^n(i-1,j) + p_L^n(i-1,j)} \right] + \\ & [p_L^n(i,j+1) + p_L^n(i,j)] * \left[\frac{c^n(i,j+1)}{k_\alpha p_\alpha^n(i,j+1) + k_\beta p_\beta^n(i,j+1) + p_L^n(i,j+1)} - \right. \\ & \left. \frac{c^n(i,j)}{k_\alpha p_\alpha^n(i,j) + k_\beta p_\beta^n(i,j) + p_L^n(i,j)} \right] - [p_L^n(i,j) + p_L^n(i,j-1)] * \\ & \left. \left[\frac{c^n(i,j)}{k_\alpha p_\alpha^n(i,j) + k_\beta p_\beta^n(i,j) + p_L^n(i,j)} - \frac{c^n(i,j-1)}{k_\alpha p_\alpha^n(i,j-1) + k_\beta p_\beta^n(i,j-1) + p_L^n(i,j-1)} \right] \right\} \quad (4.14) \end{aligned}$$

Na direção horizontal, as condições de contorno para as variáveis campos de fase e concentração são do tipo periódicas, enquanto que na direção de crescimento (vertical) são usadas condições de fluxo nulo:

$$\frac{\partial p_i}{\partial z} = 0 \quad e \quad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (4.15)$$

As relações 4.15 são aproximadas por um esquema centrado, onde o erro é da ordem de h^2 .

$$\frac{\partial p}{\partial z} \cong \frac{p(i+1, j) - p(i-1, j)}{2h} \quad \text{e} \quad \frac{\partial c}{\partial z} \cong \frac{c(i+1, j) - c(i-1, j)}{2h} \quad (4.16)$$

O cálculo da temperatura no sistema é realizado através de:

$$T^{n+1}(i, j) = T^n(i, j) - Gv\Delta t \quad (4.17)$$

Uma vez que a temperatura é independente das demais variáveis, seus valores em todos os pontos do domínio, inclusive nas fronteiras, são calculados em cada instante pela taxa de resfriamento imposta, conforme a relação 4.17, sem utilizar qualquer tipo específico de condição de contorno.

Para verificar a conservação de massa no sistema com o decorrer do tempo, é realizada a integração da concentração no domínio computacional, no instante inicial e no instante final após a evolução temporal das variáveis. As integrais são avaliadas pela fórmula de Simpson [Cunha, 2000] e a diferença percentual entre uma e outra é útil para inferir a capacidade do esquema de discretização em conservar a quantidade de soluto, fato que se verifica fisicamente.

Cumprе ressaltar que o esquema explícito empregado para discretizar as derivadas temporais não é incondicionalmente estável. Apesar de ser possível realizar uma análise detalhada das equações a fim de determinar a condição de estabilidade que relaciona o intervalo de tempo e o espaçamento da malha, no presente trabalho optou-se por estabelecer tal condição de forma empírica. Assim, é escolhido o maior intervalo de tempo possível que garanta a estabilidade do método, para a resolução espacial da malha adequada à geometria do sistema a ser simulado.

4.3. Estrutura e Parâmetros da Implementação da Solução Numérica

As equações 4.8 a 4.14 são codificadas por um programa desenvolvido na linguagem Fortran 90 e executado por um processador Pentium III 750MHz. No atual estágio, o programa

cobre especificamente o caso da solidificação direcional de eutéticos lamelares, podendo ser futuramente ampliado e adaptado para tratar outras situações relevantes.

A figura 4.2 representa um fluxograma do código. A estrutura do programa é relativamente simples, contendo um laço principal para a evolução no tempo das variáveis, um módulo de entrada de dados e outro de saída para registro dos resultados num arquivo. Após a execução, os arquivos com resultados são utilizados para construir gráficos e figuras usando o software Surfer.

Parâmetros relacionados às propriedades físicas do sistema, bem como os que definem a malha, as condições iniciais e as características do processo devem ser fornecidos como entrada para a efetuação dos cálculos.

A malha é definida basicamente pelo espaçamento entre pontos nodais da rede, dado em microns; pelo número de pontos nodais na direção vertical de crescimento “z” e pelo número de pontos nodais na direção horizontal “x”

A evolução no tempo é controlada através de um contador que define o número de passos no tempo e do intervalo de tempo entre cada configuração calculada do sistema .

Nesta solução, a evolução da microestrutura se dá a partir de “sementes” das fases sólidas (ou seja, considera-se no início dos cálculos a existência de uma estrutura eutética de caráter cíclico), que são posicionadas na base do domínio computacional no instante inicial, supondo-se portanto que já tenha ocorrido nucleação de algumas lamelas. O programa computacional necessita que sejam fornecidos então:

- NL o número de lamelas na base do domínio no instante inicial
- n_{α} número de pontos nodais em cada lamela representando o sólido alfa
- n_{β} número de pontos nodais em cada lamela representando o sólido beta

A largura total do retângulo, em microns, na direção “x”, fica determinada automaticamente por $h * NL * (n_{\alpha} + n_{\beta}) / 2$, o mesmo que $h * j_{max}$.

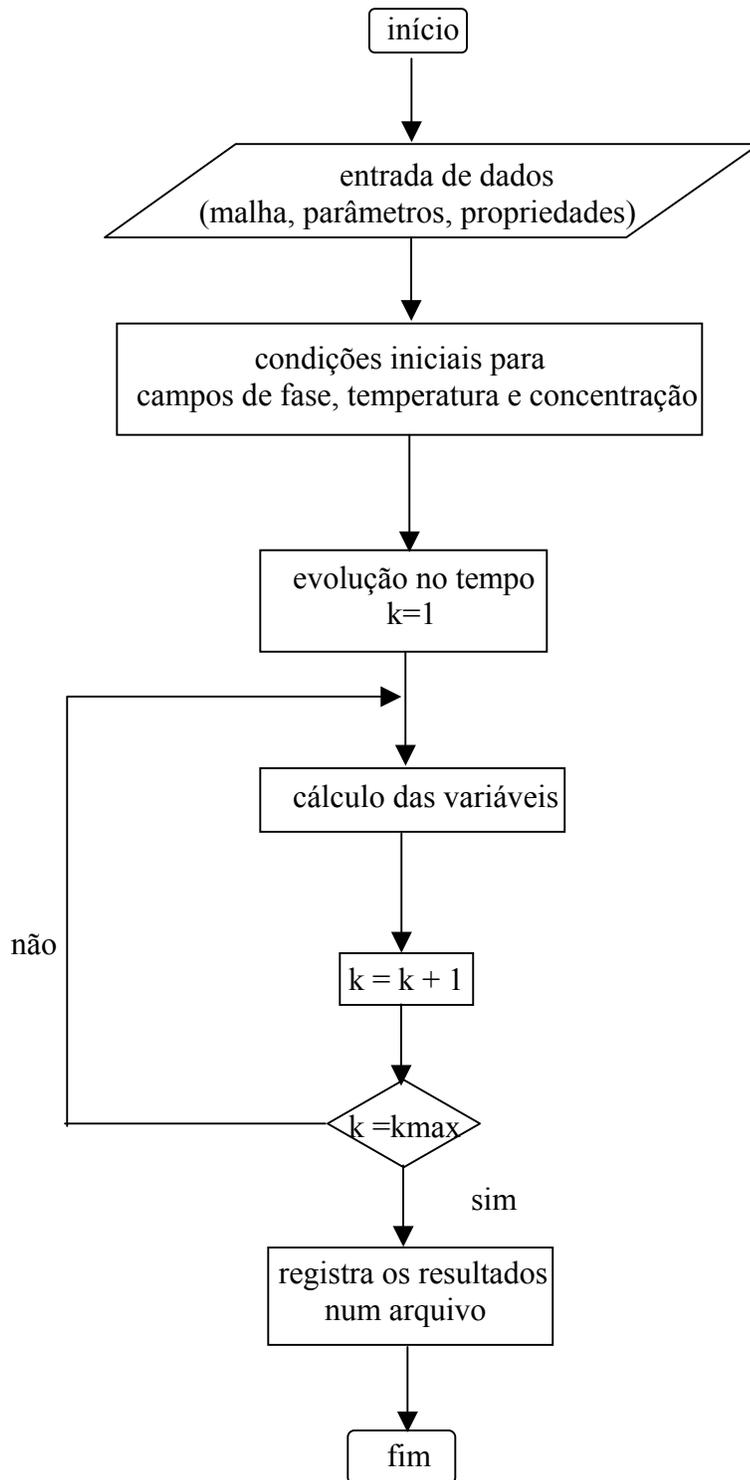


Figura 4.2. Fluxograma do código desenvolvido para as simulações.

Na interface de transição entre os sólidos e o líquido, os campos de fase e a concentração variam teoricamente de forma contínua. Para representá-la, escolhe-se o valor para:

NPI número de pontos nodais na interface na direção “z”

Tal escolha fixa a espessura da interface difusa, como sendo da ordem de alguns microns. Isso contraria de certo modo o fato de que a interface real possui uma espessura menor, em uma escala atômica da ordem de nanômetros, que não seria tratável computacionalmente. Porém, apesar da espessura da interface ser um dos parâmetros nos coeficientes das equações dos campos de fase, foi provado que mesmo para o uso de um valor superestimado de espessura, as soluções em muitos casos convergem para aquelas dadas em modelos com interfaces infinitesimalmente finas [Caginalp, 1986].

Com relação ao diagrama de fases para a liga em questão, os dados relevantes são:

T_{eut} , c_{eut}	Temperatura e concentração eutéticas
c_{α} , c_{β}	Concentração dos sólidos no equilíbrio
incl_liq_alf	inclinação da linha liquidus, suposta constante, correspondente à fase alfa
incl_liq_bet	inclinação da linha liquidus, suposta constante, correspondente à fase beta
k_{α} , k_{β}	coeficientes de distribuição de soluto para as fases alfa e beta

Quanto às propriedades físicas do sistema:

L_{alf_liq} , L_{bet_liq}	calor latente por unidade de volume envolvido na transição entre o líquido e as fases sólidas
sig_alf_liq , sig_bet_liq	densidades de energia nas interfaces
mob_alf_liq , mob_bet_liq	mobilidades das interfaces

Os valores das mobilidades correspondem aos quocientes entre a taxa de crescimento do sólido e o super-resfriamento cinético. No crescimento eutético, tal termo de super-resfriamento é geralmente desconsiderado por ter uma contribuição menos significativa para o fenômeno do que

as parcelas devido ao super-resfriamento constitucional e de curvatura. Por esse motivo, as mobilidades devem ser escolhidas tendo valores elevados.

Por fim, os parâmetros que caracterizam o processo de solidificação direcional necessitam ser definidos: o gradiente térmico e a taxa de resfriamento, ambos constantes. O gradiente térmico é imposto na direção de crescimento (z), ao passo que todos os pontos do sistema são resfriados por igual a cada intervalo de tempo.

4.4. Sistema eutético tetrabrometo de carbono - hexacloro etano ($\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$)

Na seção anterior, é colocada a necessidade de se conhecer um considerável número de propriedades físicas do material cuja solidificação direcional deseja-se simular, por meio da formulação de campos de fase apresentada.

No presente trabalho, o material selecionado é a liga orgânica $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$, cujo diagrama de fases é típico de um sistema eutético. A escolha de tal liga baseia-se no fato da mesma ser um modelo para a solidificação de eutéticos lamelares, muito utilizado na literatura, tanto em trabalhos teóricos como experimentais. Por essa razão, várias de suas propriedades físicas foram determinadas a longo do tempo, havendo dessa forma boa gama de resultados disponíveis para a referida liga.

Apesar de se tratar de um sistema orgânico, os modos de crescimento encontrados para a liga $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ são semelhantes aos encontrados para sistemas metálicos que crescem com interface não facetada, com a vantagem adicional de sua transparência permitir a observação direta do comportamento da interface sólido/líquido durante a solidificação.

A figura 4.3 mostra o diagrama de fases do sistema tetrabrometo de carbono - hexacloro etano, conforme determinado por Kaukler [Kaukler, 1981], através da técnica experimental de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

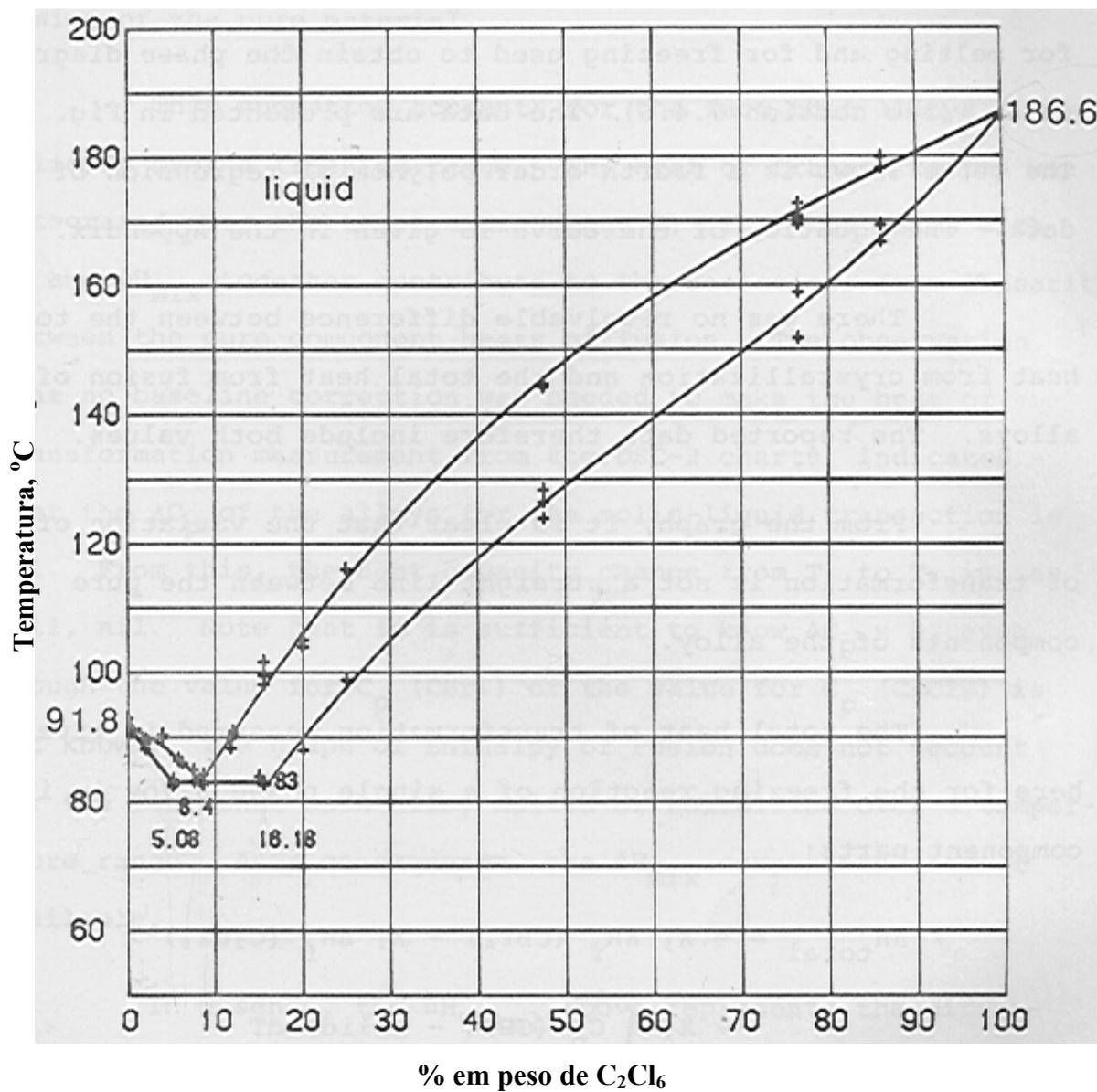


Figura 4.3. Diagrama de fases do sistema eutético CBr₄ - C₂Cl₆. No eixo horizontal a concentração, em % em peso, de hexacloroetano. No eixo vertical, a temperatura em °C. Os pontos experimentais na figura foram obtidos por DSC, enquanto que as linhas liquidus e solidus foram obtidas por regressão polinomial de mínimos quadrados, sobre o conjunto de pontos apropriados para cada linha [Kaukler, 1981].

O diagrama revela que a liga exibe reação eutética para uma concentração de hexacloroetano igual 8,4 % em peso, na temperatura de 83 °C (356K). O resfriamento do líquido com essa concentração, em condições próximas ao equilíbrio, gera fases sólidas com microestrutura lamelar, apresentando concentrações de 5,08 % em peso de C₂Cl₆ e 16,18 % em peso de C₂Cl₆, como pode ser visto nas extremidades do patamar eutético. A partir dessas concentrações previstas pelo diagrama, pode-se estimar a fração volumétrica de cada fase pela regra da alavanca, resultando em cerca de 70% para a fase “α” (com menor concentração de soluto), e 30% para a fase “β” (com maior concentração de soluto).

As inclinações das linhas liquidus, junto ao ponto eutético, são, respectivamente, 1,48 K / %peso para a fase “α” e 2,16 K / %peso para a fase “β”

Em um trabalho mais recente, Mergy e seus colaboradores [Mergy, 1993] apresentaram uma determinação quantitativa de várias propriedades físicas da liga eutética CBr₄ - C₂Cl₆. Particular interesse recai sobre o valor do coeficiente de difusão de soluto no líquido, junto ao ponto eutético, estimado pelos autores em (0,5 +- 0,1).10⁻⁵ cm²/s. Também obtiveram valores para as densidades de energia nas interfaces entre a fase sólida “α” e o líquido, igual a 6,6.10⁻³ J/m², e entre a fase sólida “β” e o líquido, igual a 5,8.10⁻³ J/m².

Para efeitos de simulação, é considerado o caso isotrópico, no qual é utilizado o mesmo valor para ambas as densidades de energia interfaciais, tomado como 6,0.10⁻³ J/m², um valor próximo daqueles determinados experimentalmente. O calor latente por unidade de volume também é considerado o mesmo para ambas as fases e tomado igual a 2,0.10⁶ J/m³.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1. Considerações Iniciais

Nesse capítulo são apresentados e analisados os resultados das simulações da microestrutura eutética pelo modelo de campos de fase, obtidos através do programa desenvolvido especificamente para esse fim.

As simulações são realizadas primeiramente para o caso de um sistema com diagrama de fases simétrico, no qual ambas as fases sólidas apresentam 50% de fração volumétrica. Para tanto, as concentrações são escolhidas de modo a satisfazer tal requisito, mesmo que seus valores não reflitam os encontrados em diagramas de fases reais. Posteriormente, é estudado o caso de um sistema real, o eutético $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$, que se constitui em um sistema orgânico transparente com crescimento análogo ao apresentado por sistemas metálicos não facetados, onde a fase CBr_4 apresenta fração volumétrica em torno de 70% na composição eutética.

A razão para se realizar inicialmente a simulação para um sistema com concentrações simétricas em relação à eutética resulta do exame da literatura. Parcela considerável das publicações que tratam o crescimento eutético a partir de simulações pelo modelo de campos de fase emprega tal procedimento [Apel 2002], [Seesselberg 1996]. Trata-se de uma maneira de aferir o programa para uma condição mais simples, com dados relativos à propriedades

interfaciais similares para ambas as fases, analisando a resposta do mesmo, para posteriores aplicações a sistemas reais.

5.2. Simulações para um sistema com diagrama de fases simétrico

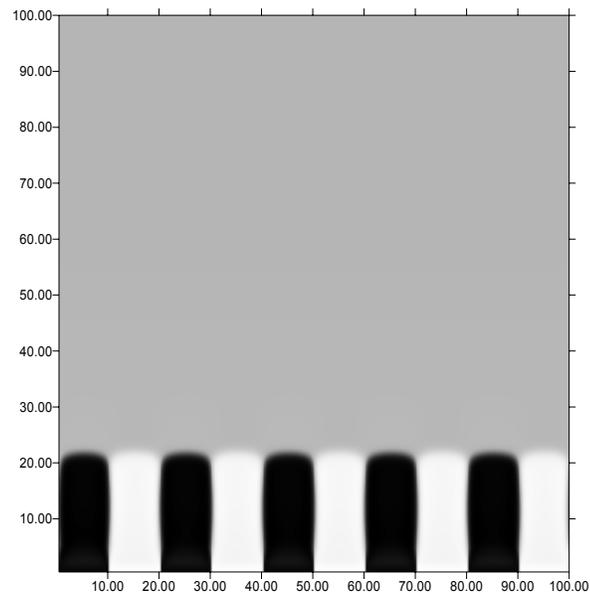
A tabela 5.1 fornece os dados utilizados pelo programa em sua execução. As propriedades calor latente por unidade de volume, densidade de energia interfacial e mobilidade são escolhidas idênticas para as interfaces sólido α /líquido e sólido β /líquido. Os valores tomados para tais propriedades, bem como para o coeficiente de difusão de soluto, apresentam ordem de grandeza típica dos encontrados na literatura para sistemas reais.

Tabela 5.1. Dados de entrada para a simulação do sistema com diagrama de fases simétrico.

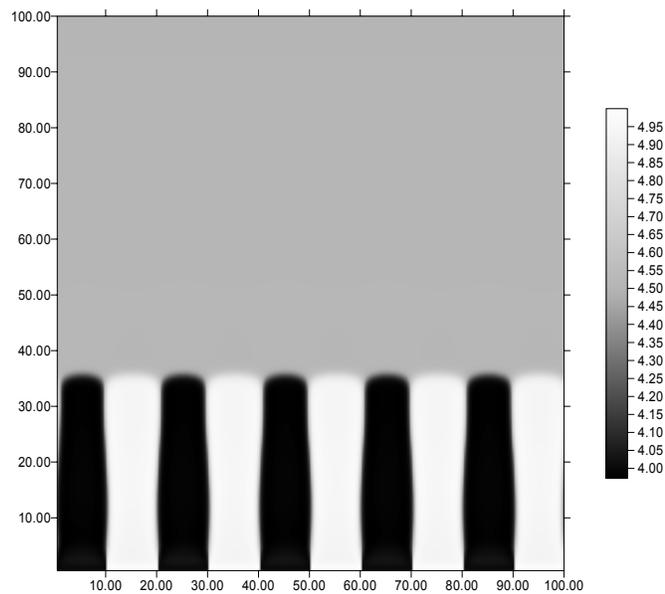
c_{eut} (%peso)	4,5
T_{eut} (K)	356
c_{alfa} (%peso)	4,0
c_{beta} (%peso)	5,0
$m_{alfa}=-m_{beta}$ (K/%peso)	-2,0
L (J/cm ³)	$2,0 \cdot 10^2$
σ (J/cm ²)	$1,0 \cdot 10^{-5}$
μ (cm/sK)	$5,0 \cdot 10^9$
λ (μ m)	4,0
D (cm ² /s)	$5,0 \cdot 10^{-6}$
G (K/cm)	50
Taxa resfriamento (K/s)	$5,0 \cdot 10^{-3}$
h (μ m)	0,5
Δt (s)	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Na primeira execução, considera-se uma condição inicial na qual são posicionadas dez lamelas na base do domínio, cada uma contendo vinte pontos nodais de modo que a largura do domínio é de 200 μ m. Tal configuração evolui no tempo durante aproximadamente 8 s, crescendo de forma estável, sem apresentar tendência de alterações morfológicas na interface. A figura 5.1

ilustra os padrões resultantes nos instantes 2 s e 4 s, enquanto a figura 5.2 mostra o padrão nos instantes 6s e 8s de solidificação.

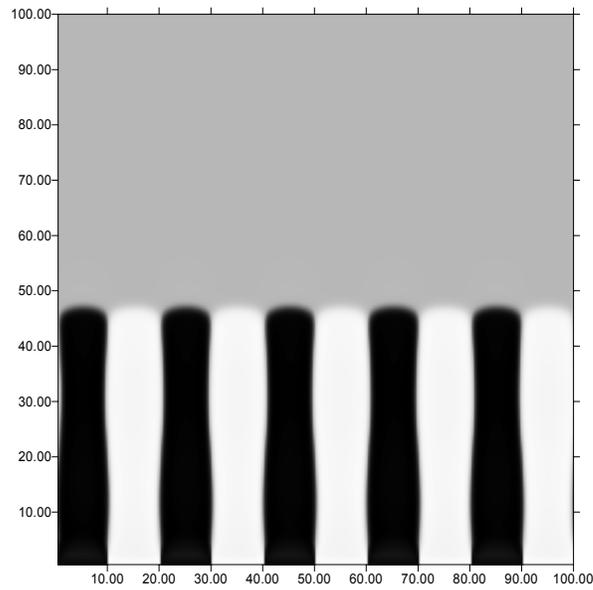


(a)

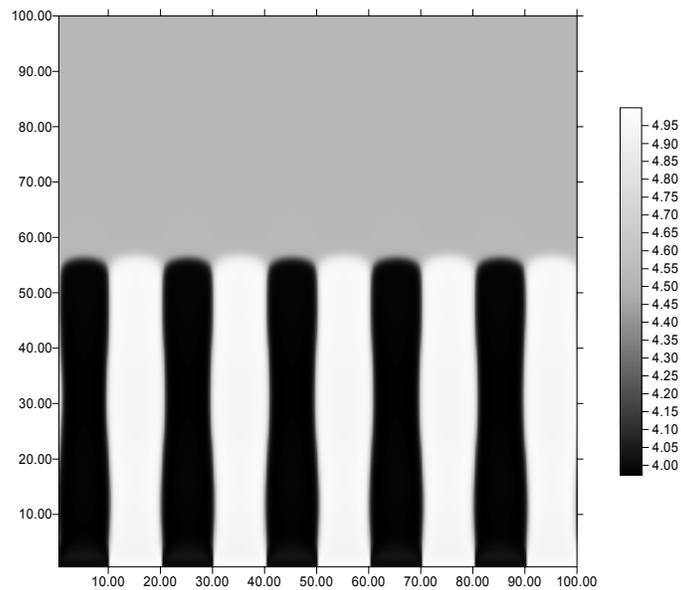


(b)

Figura 5.1. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 2 s (a) e 4 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto em %peso. As regiões preta e branca correspondem respectivamente às fases sólidas α e β , esta última apresentando maior concentração de soluto, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.1.



(a)



(b)

Figura 5.2. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 6 s (a) e 8 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto em %peso. As regiões preta e branca correspondem às fases sólidas α e β , enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.1.

Os resultados ilustrados nas figuras 5.1 e 5.2 revelam que o modelo é capaz de reproduzir naturalmente os efeitos de curvatura interfacial, mesmo partindo de uma interface inicialmente plana e de distribuição de soluto no sistema durante o crescimento eutético. A concentração nas fases sólidas converge para os valores esperados em cada uma.

O perfil da concentração de soluto no líquido junto à interface pode ser visualizado através de linhas de isoconcentração. Para tanto, selecionou-se uma pequena região próxima à interface sólido/líquido, em frente a uma lamela de cada fase, devido o caráter periódico da estrutura. A figura 5.3 ilustra as linhas de isoconcentração junto à interface sólido/líquido, correspondentes ao padrão da figura 5.1(a), no instante 2s de solidificação, onde a interface encontra-se aproximadamente na posição 20 μm .

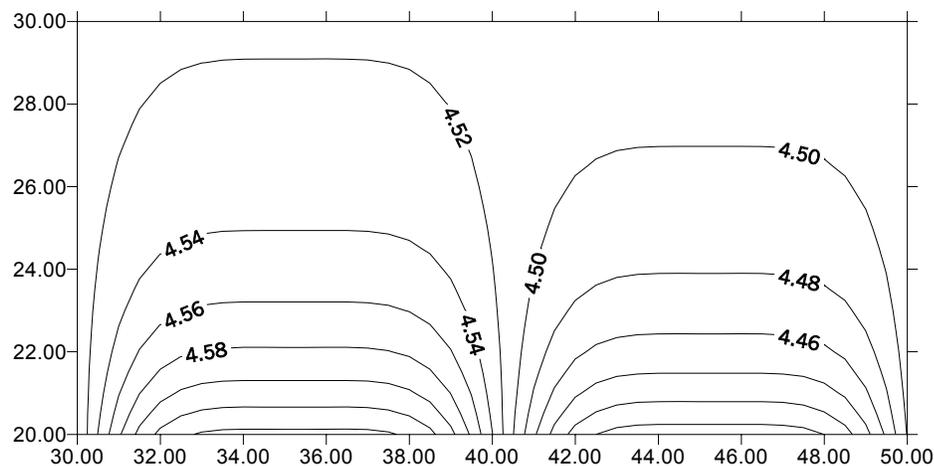


Figura 5.3. Linhas de isoconcentração no líquido interfacial no instante 2 s de solidificação, em frente a um par de lamelas da estrutura eutética. As dimensões são dadas em μm s e a concentração em %peso de soluto.

O líquido à frente da lamela escura encontra-se enriquecido de soluto, com uma concentração acima da eutética, ao passo que o líquido próximo à lamela clara apresenta concentração menor que a eutética. Essas pequenas diferenças na concentração constituem a força motriz para o crescimento da estrutura eutética, como discutido no capítulo 2. Longe da interface, o líquido encontra-se na composição eutética.

O comportamento das variáveis campos de fase pode ser verificado para essa microestrutura regular e estável. A figura 5.4 mostra a variação dos campos de fase associados às fases sólido β (lamela branca) e líquido, em função da posição ao longo da direção de crescimento.

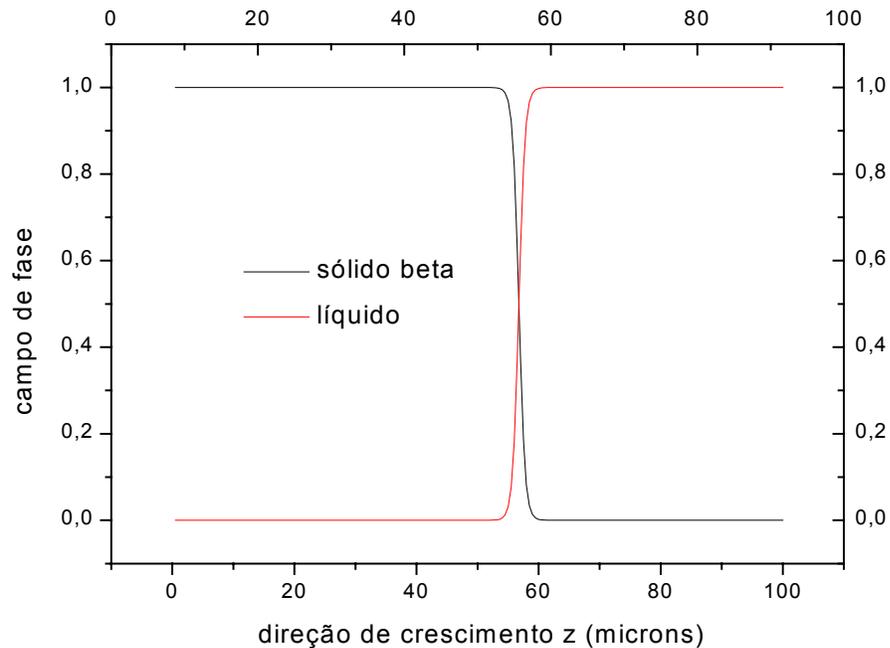


Figura 5.4. Perfil dos campos de fase para o líquido e para o sólido β em função da posição ao longo da direção de crescimento, para o instante 8 s de solidificação. As curvas representam cortes na posição $x = 55\mu\text{m}$, correspondendo à posição ocupada por uma lamela branca.

O perfil revela o comportamento esperado. Enquanto se toma posições numa região já solidificada, o campo de fase associado ao sólido vale 1, enquanto que o do líquido é nulo. Na interface, os campos de fase variam, de modo que o do sólido diminui e o do líquido aumenta, mantendo o vínculo de que a soma de ambos é igual a 1. Ao se atingir a região ainda líquida, o campo de fase do sólido se anula por completo e o do líquido agora vale 1.

Na figura 5.5 é apresentado o perfil do campo de fase associado à fase α (lamela preta), no instante 8s de solidificação, em função da posição na direção normal à de crescimento, ou na direção “x” da periodicidade da estrutura lamelar.

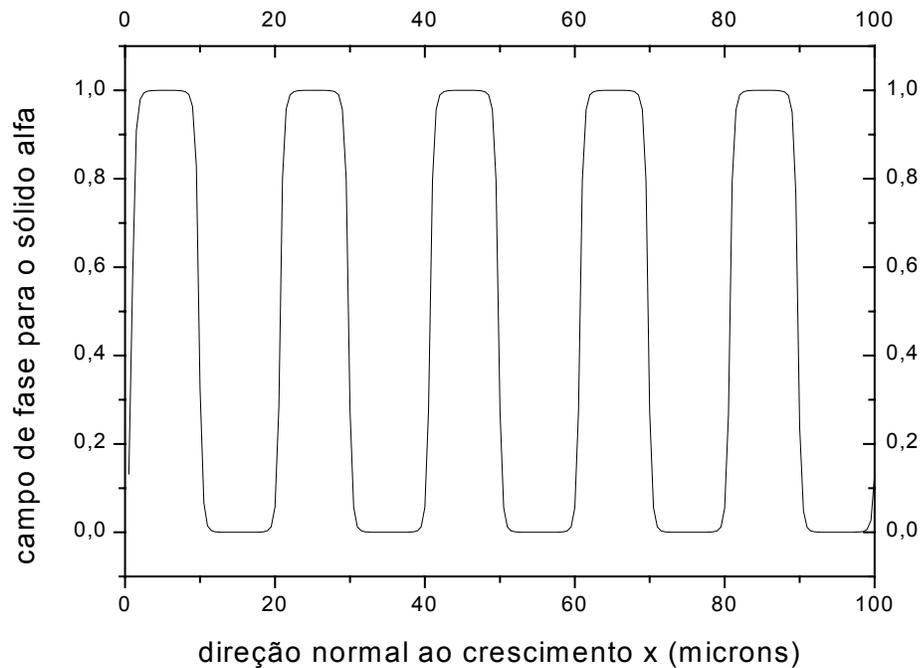
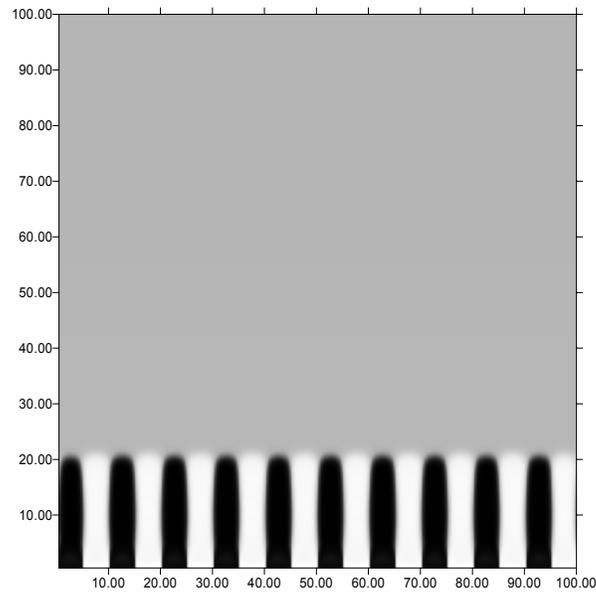


Figura 5.5. Perfil do campo de fase associado à fase α (lamela preta) em função da posição na direção normal à de crescimento, no instante 8 s de solidificação. A curva representa um corte na posição $z = 15 \mu\text{m}$, correspondendo a uma região já completamente solidificada.

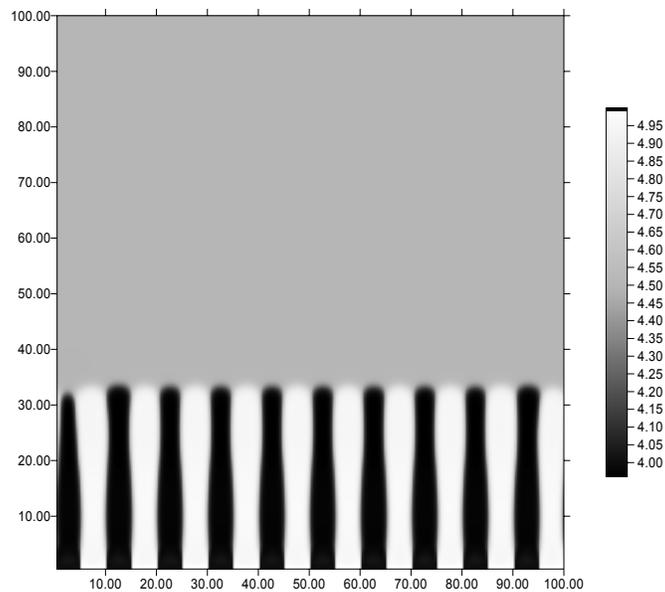
Esse perfil ilustra a periodicidade da estrutura eutética lamelar. Enquanto se considera posições numa região ocupada pela fase α , seu respectivo campo de fase vale 1. É interessante notar que à medida que se aproxima de uma fronteira com uma lamela da fase β , o campo de fase diminui de valor através de uma pequena espessura, até atingir o valor nulo no local onde o sistema encontra-se completamente na outra fase sólida. Essa interface criada entre as duas fases sólidas não existia no início do processo. A condição inicial aí era um função degrau. Possivelmente, o método numérico empregado “suavizou” essa descontinuidade, devido à presença dos termos difusivos nas equações.

O comportamento apresentado tanto pela distribuição de soluto como pelas variáveis campos de fase, revela que a relação entre o intervalo de tempo entre cada passo e o espaçamento entre os pontos nodais da malha foi suficiente para evitar instabilidades numéricas.

Mantendo-se os mesmos parâmetros da simulação anterior, aumenta-se agora o número de lamelas no instante inicial. São posicionadas o dobro, ou seja, 20 lamelas na base do domínio. Como revela a figura 5.6, até o instante 4 s não ocorreu alteração significativa no padrão.



(a)



(b)

Figura 5.6. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 2 s (a) e 4 s (b) de solidificação, a partir de uma condição inicial em que há 20 lamelas posicionadas na base do domínio. As dimensões são dadas em μm e a concentração em %peso de soluto.

Com o decorrer do tempo, surgem alterações morfológicas na interface sólido/líquido, ocasionando a eliminação de algumas lamelas, como revelam as figuras 5.7 a 5.12.

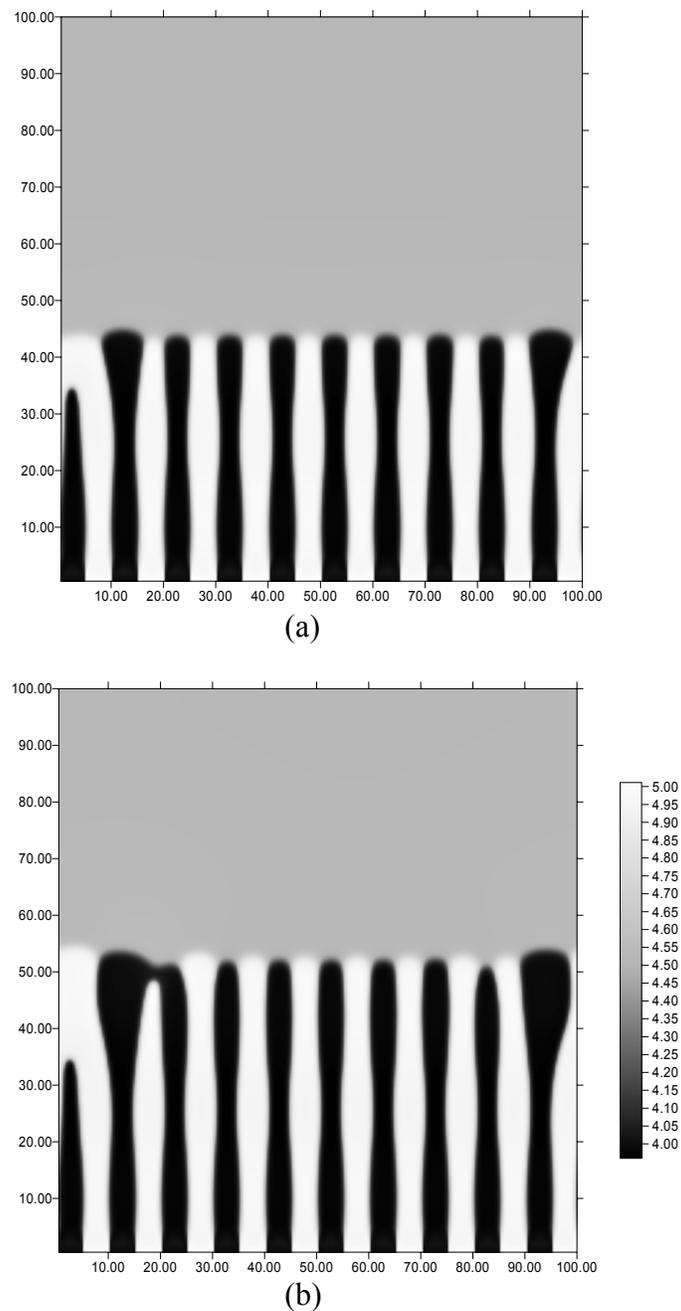


Figura 5.7. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 6 s (a) e 8 s (b) de solidificação. Lamelas começam a ser aniquiladas a fim de ajustar o espaçamento entre as fases sólidas às condições de crescimento. Parâmetros de simulação dados na tabela 5.1, as dimensões são dadas em μm e a concentração em %peso de soluto.

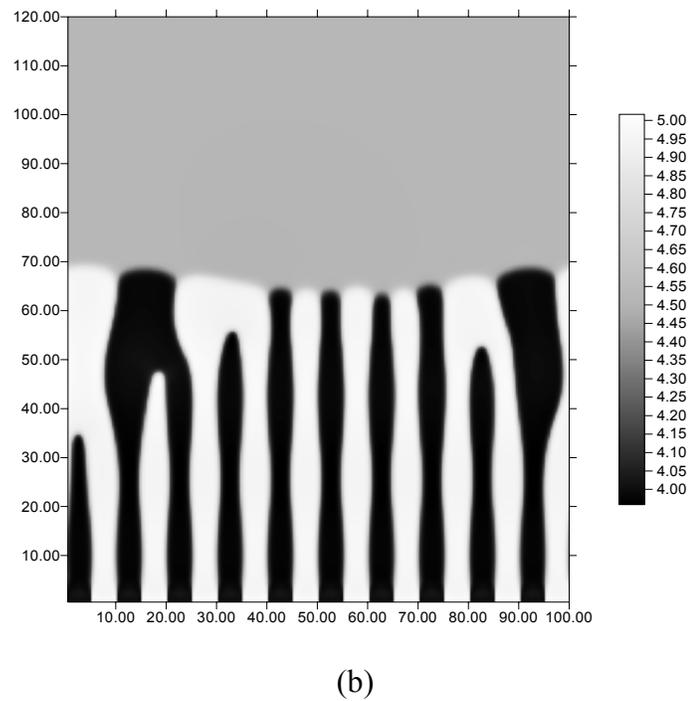
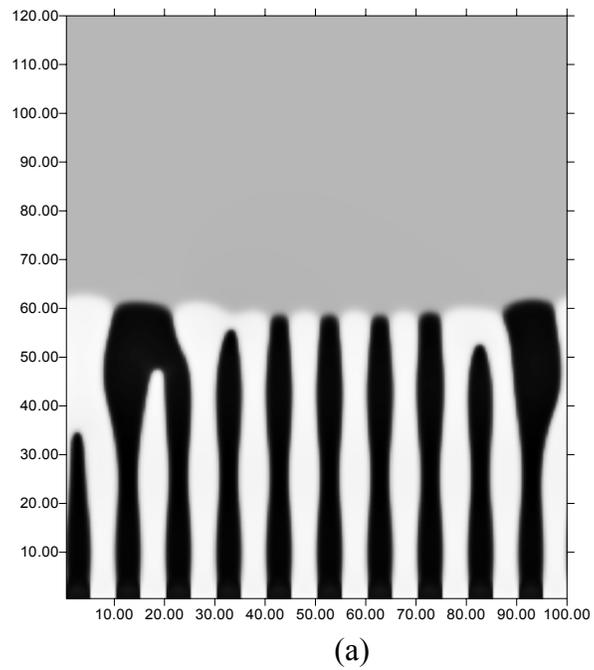
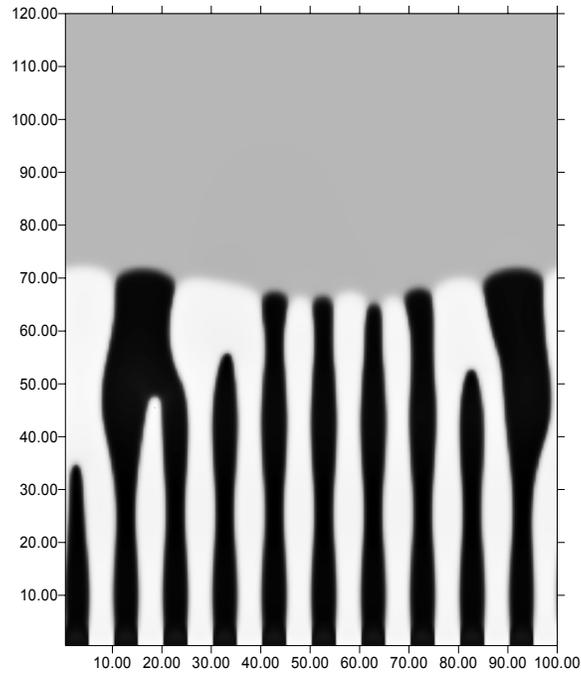
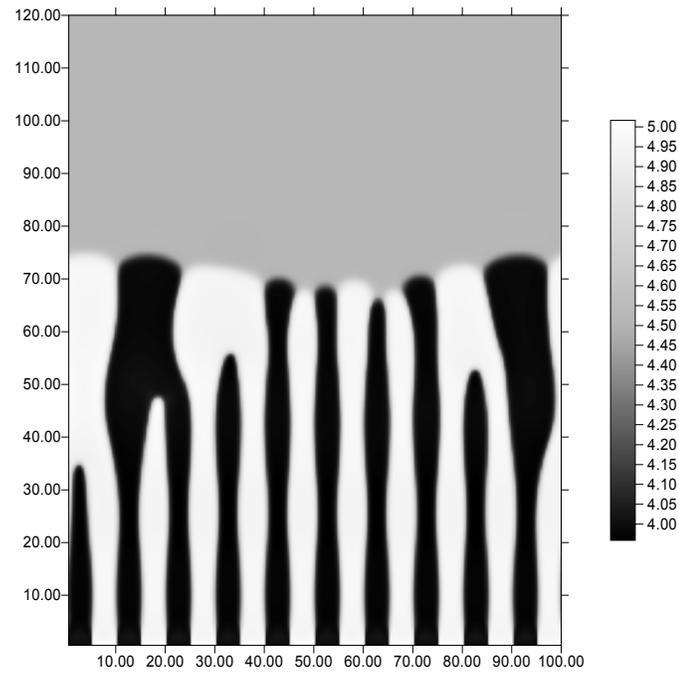


Figura 5.8. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 10 s (a) e 12 s (b) de solidificação. Parâmetros de simulação dados na tabela 5.1, as dimensões são dadas em μm e a concentração em %peso de soluto.

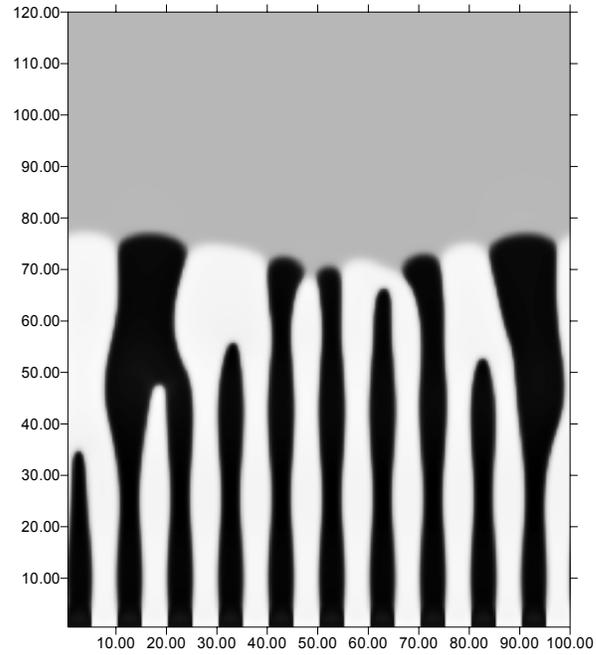


(a)

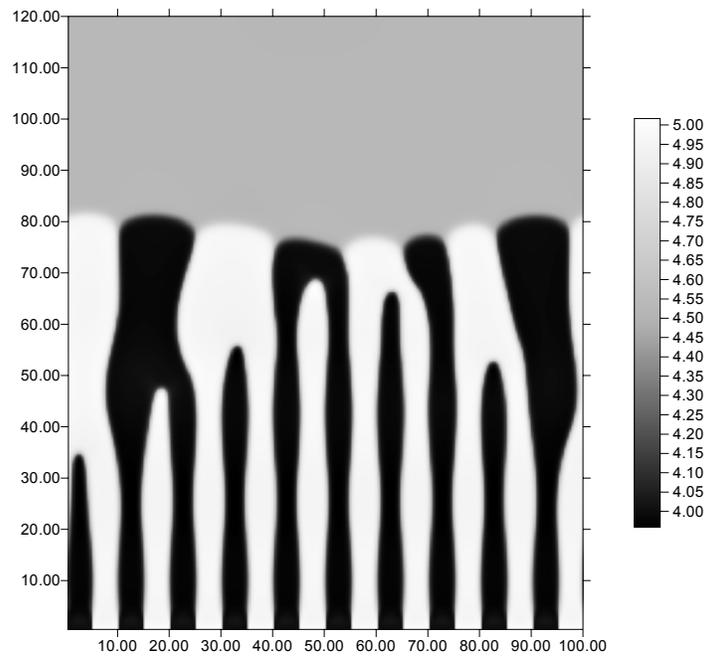


(b)

Figura 5.9. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 13 s (a) e 14 s (b) de solidificação. As dimensões são dadas em μm e a concentração em %peso de soluto.

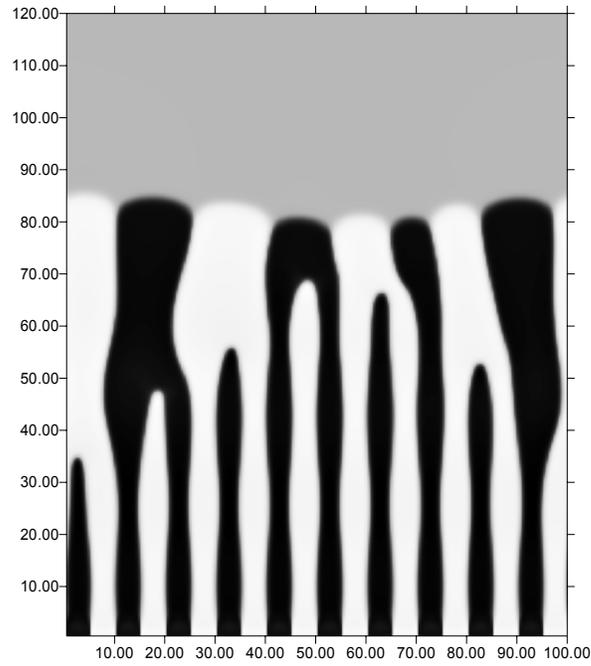


(a)

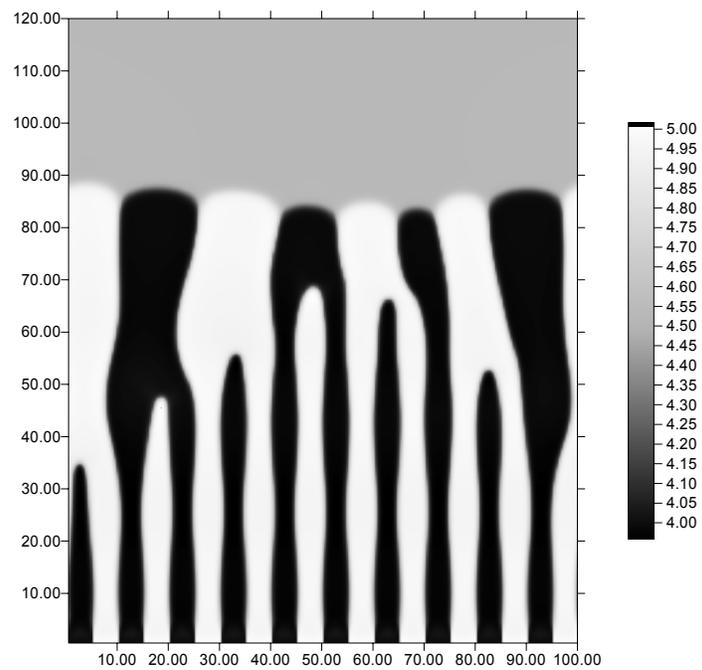


(b)

Figura 5.10. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 15 s (a) e 17 s (b) de solidificação. As dimensões são dadas em μm e a concentração em % peso de soluto.

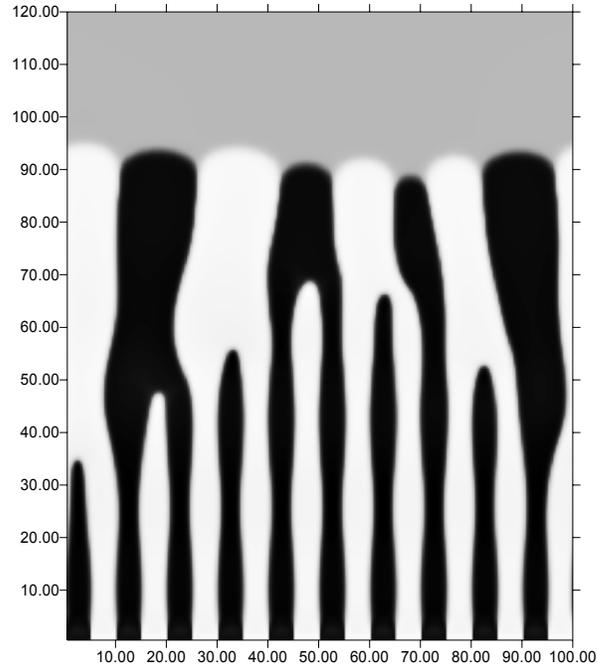


(a)

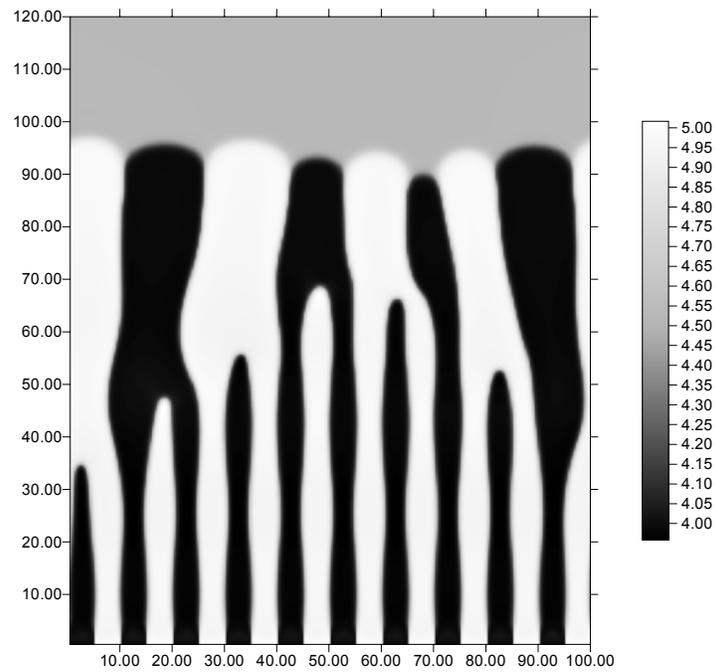


(b)

Figura 5.11. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 19 s (a) e 21 s (b) de solidificação. As dimensões são dadas em μm e a concentração em % peso de soluto.



(a)



(b)

Figura 5.12. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 27 s (a) e 30 s (b) de solidificação. As dimensões são dadas em μm e a concentração em %peso de soluto.

As alterações morfológicas na interface sólido/líquido, com a correspondente eliminação de lamelas observadas durante a solidificação, ocorrem a fim de estabilizar o sistema, adequando-o às condições de crescimento locais e aumentando o espaçamento entre as fases eutéticas. Efeitos de curvatura interfacial são predominantes nesse estágio. O aumento no espaçamento lamelar vem acompanhado de uma diminuição sensível na velocidade de solidificação, como pode ser notado através da localização da interface nos vários instantes nas figuras 5.4 a 5.9. Tal comportamento é condizente com o princípio de crescimento em condições extremas, que prevê uma relação inversa entre o espaçamento lamelar e a velocidade de solidificação, conforme analisado no capítulo 2 do presente trabalho.

Nas simulações realizadas, a conservação da quantidade de soluto no sistema é avaliada comparando-se os valores da integral da concentração da mistura no domínio computacional nos instantes inicial e final. Em termos percentuais, a diferença entre o valor no instante inicial e o valor no instante final situa-se sempre abaixo de 1%, significando que o método de discretização adotado para a equação da difusão preserva a quantidade de soluto no sistema.

O tempo de processamento dos cálculos foi de aproximadamente 15 horas para simular os 30s de solidificação representados.

O passo seguinte consiste em aplicar o método de simulação a um sistema real, no qual o diagrama de fases apresenta diferentes inclinações das linhas liquidus e as concentrações das fases sólidas não são mais simétricas em relação à eutética.

5.3. Simulações do crescimento eutético para o sistema $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$

O programa é executado agora utilizando-se dados referentes ao diagrama de fases real do sistema eutético $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$. A tabela 5.2 fornece os valores empregados. O objetivo principal é utilizar o modelo de campos de fase para investigar o intervalo de crescimento estável do referido sistema eutético, para determinadas condições de solidificação, buscando uma comparação com dados experimentais e morfologias interfaciais encontrados na literatura. O interesse recai em avaliar a resposta do sistema a diferentes espaçamentos lamelares iniciais.

Inicialmente, posicionam-se 8 lamelas na base do domínio computacional, com o número de pontos em cada lamela relacionado com a fração volumétrica de cada fase presente, a saber 70% para a fase CBr_4 e 30% para a fase C_2Cl_6 . A malha possui 80 pontos nodais na direção horizontal e 340 pontos nodais na direção vertical de crescimento. O espaçamento lamelar inicial do sistema é 10 μm . Esse valor foi fixado em função de exames da microestrutura desse eutético obtidas em condições próximas a aquelas simuladas. As figuras 5.13 a 5.18 mostram a evolução praticamente estável da estrutura eutética durante um intervalo de tempo total de 60s. Os resultados são registrados a cada 5s de processo.

Tabela 5.2. Dados de entrada para a simulação do sistema $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$.

c_{eut} (%peso de C_2Cl_6)	8,4
T_{eut} (K)	356
c_{alfa} (%peso de C_2Cl_6)	5,08
c_{beta} (%peso de C_2Cl_6)	16,18
m_{alfa} (K/%peso)	-1,48
m_{beta} (K/%peso)	2,16
D (cm^2/s)	$5,0 \cdot 10^{-6}$
fração $_{\text{alfa}}$ (%)	70
fração $_{\text{beta}}$ (%)	30
L (J/cm^3)	$2,0 \cdot 10^2$
σ (J/cm^2)	$1,0 \cdot 10^{-5}$
μ (cm/sK)	$5,0 \cdot 10^9$
λ (μm)	4,0
G (K/cm)	50
taxa resfriamento (K/s)	$5,0 \cdot 10^{-3}$
h (μm)	0,5
Δt (s)	$1,0 \cdot 10^{-4}$

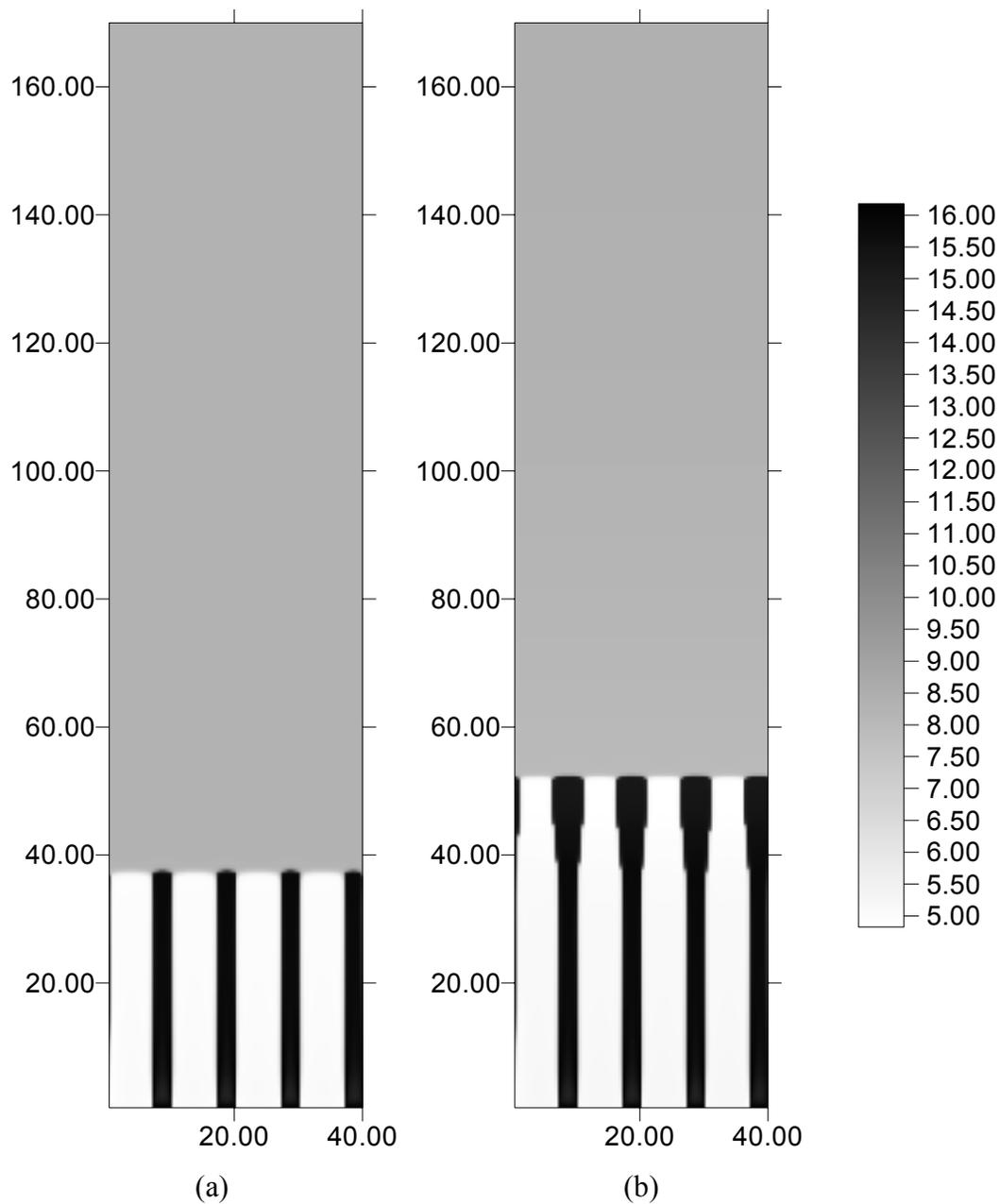


Figura 5.13. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 5 s (a) e 10 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $10 \mu\text{m}$.

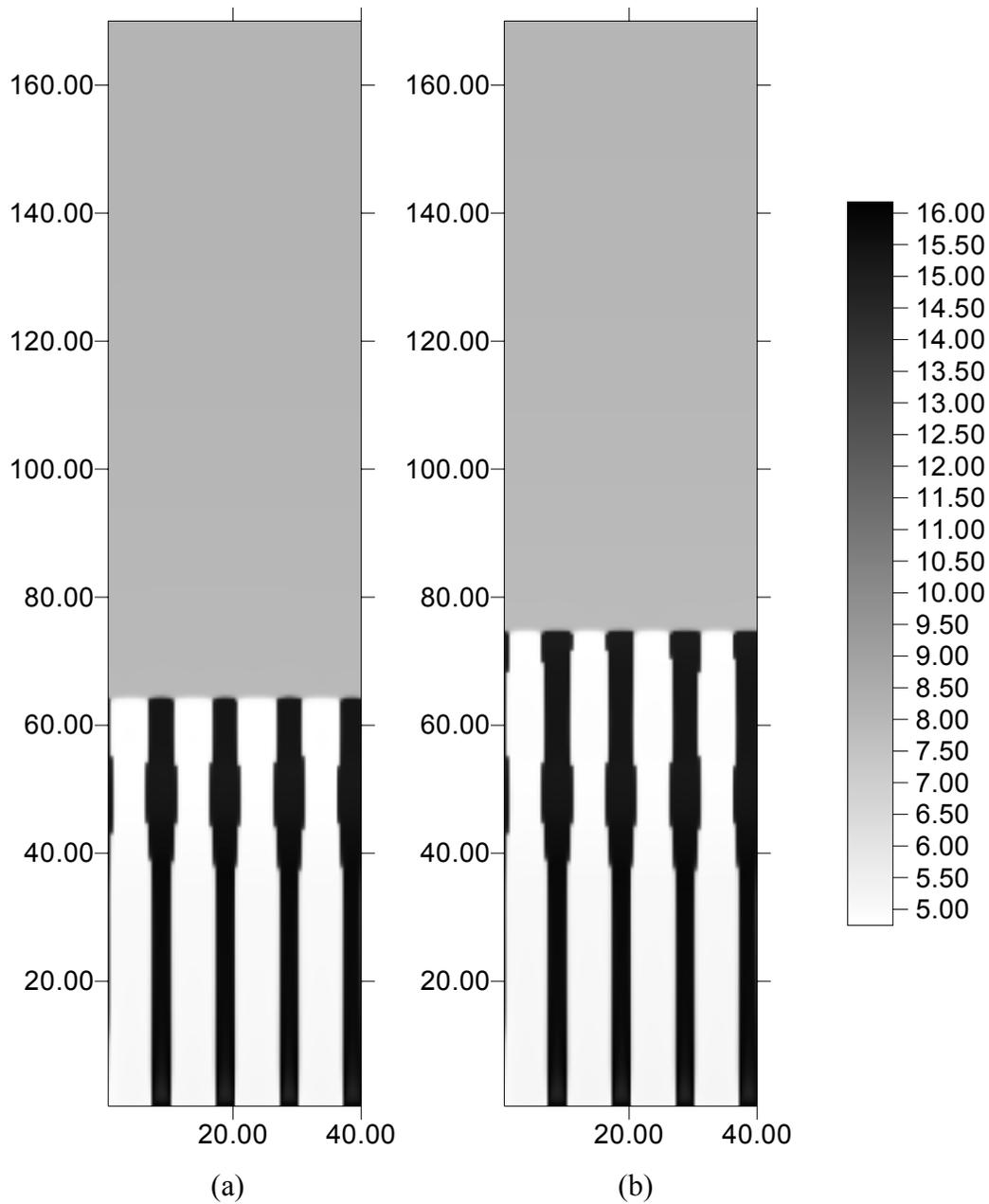


Figura 5.14. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 15 s (a) e 20 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $10 \mu\text{m}$.

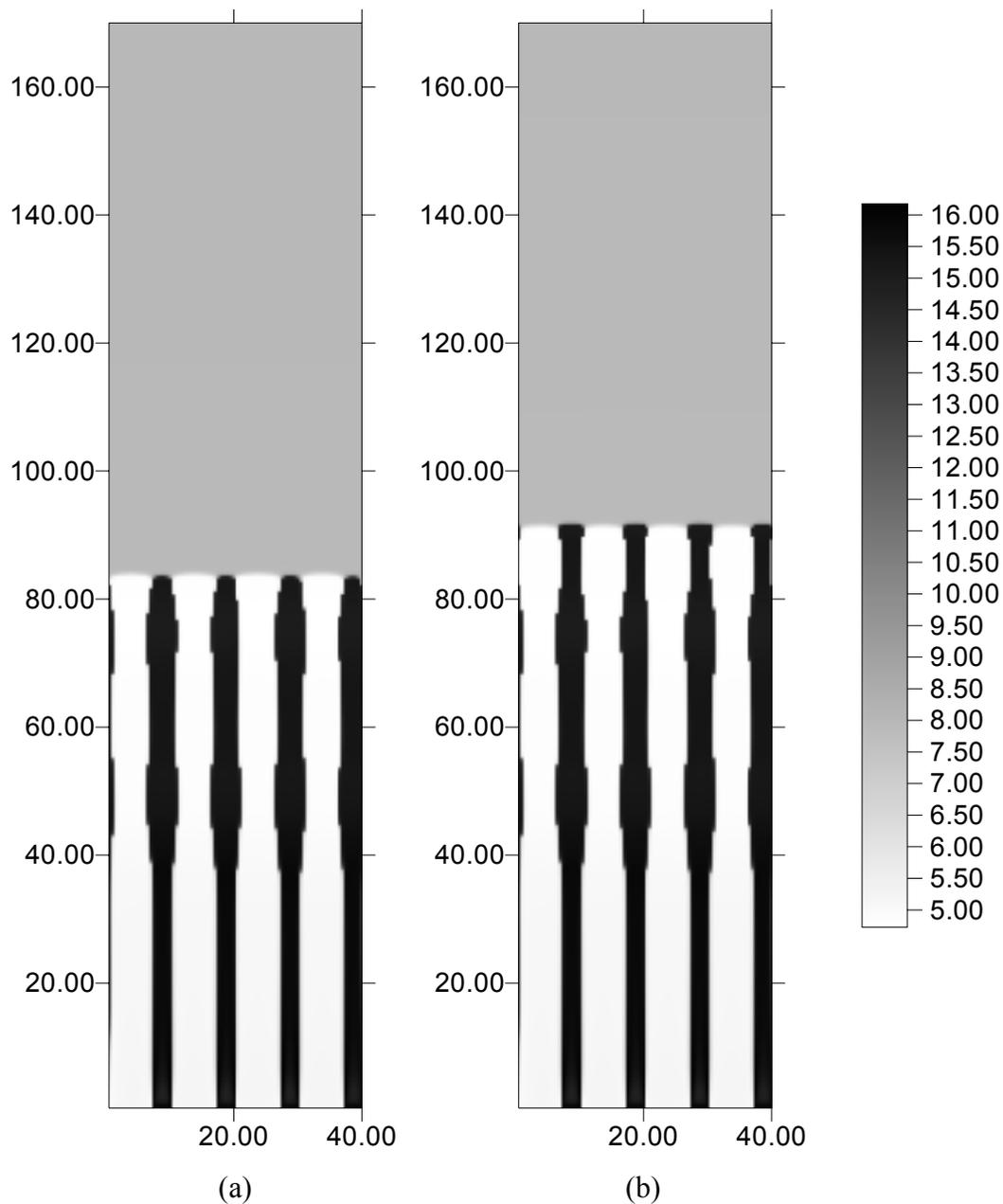


Figura 5.15. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 25 s (a) e 30 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $10 \mu\text{m}$.

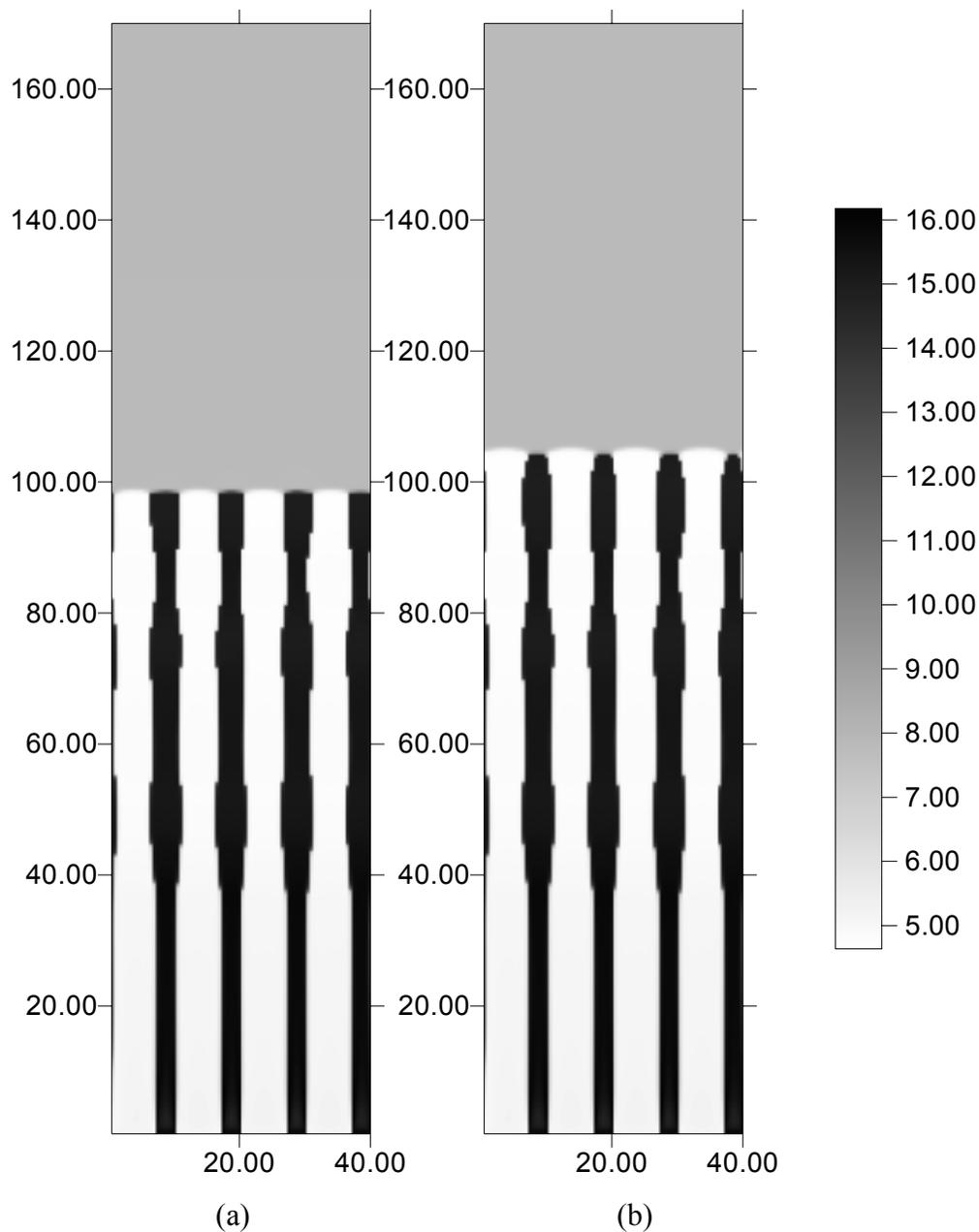


Figura 5.16. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 35 s (a) e 40 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $10 \mu\text{m}$.

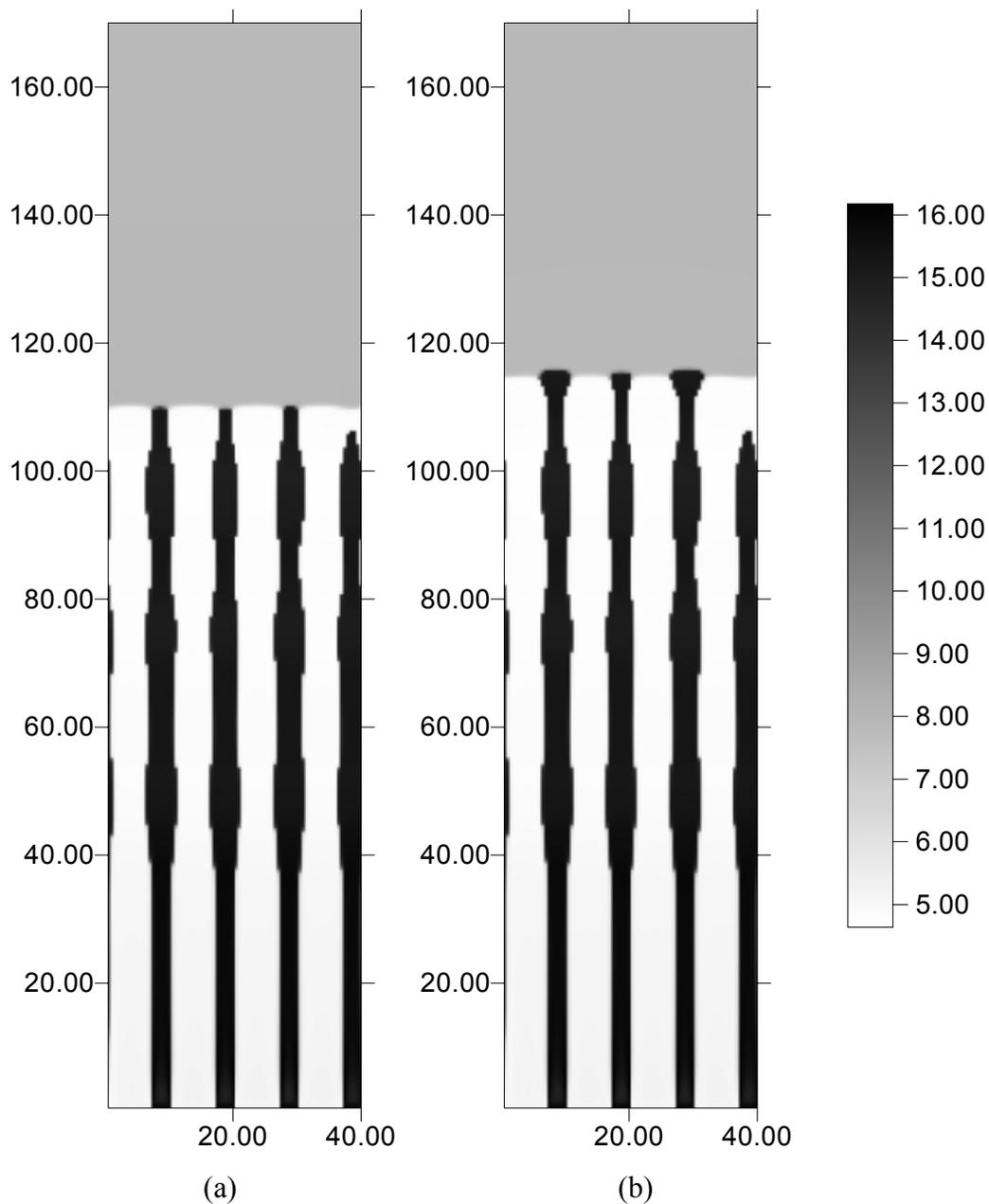


Figura 5.17. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 45 s (a) e 50 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $10 \mu\text{m}$.

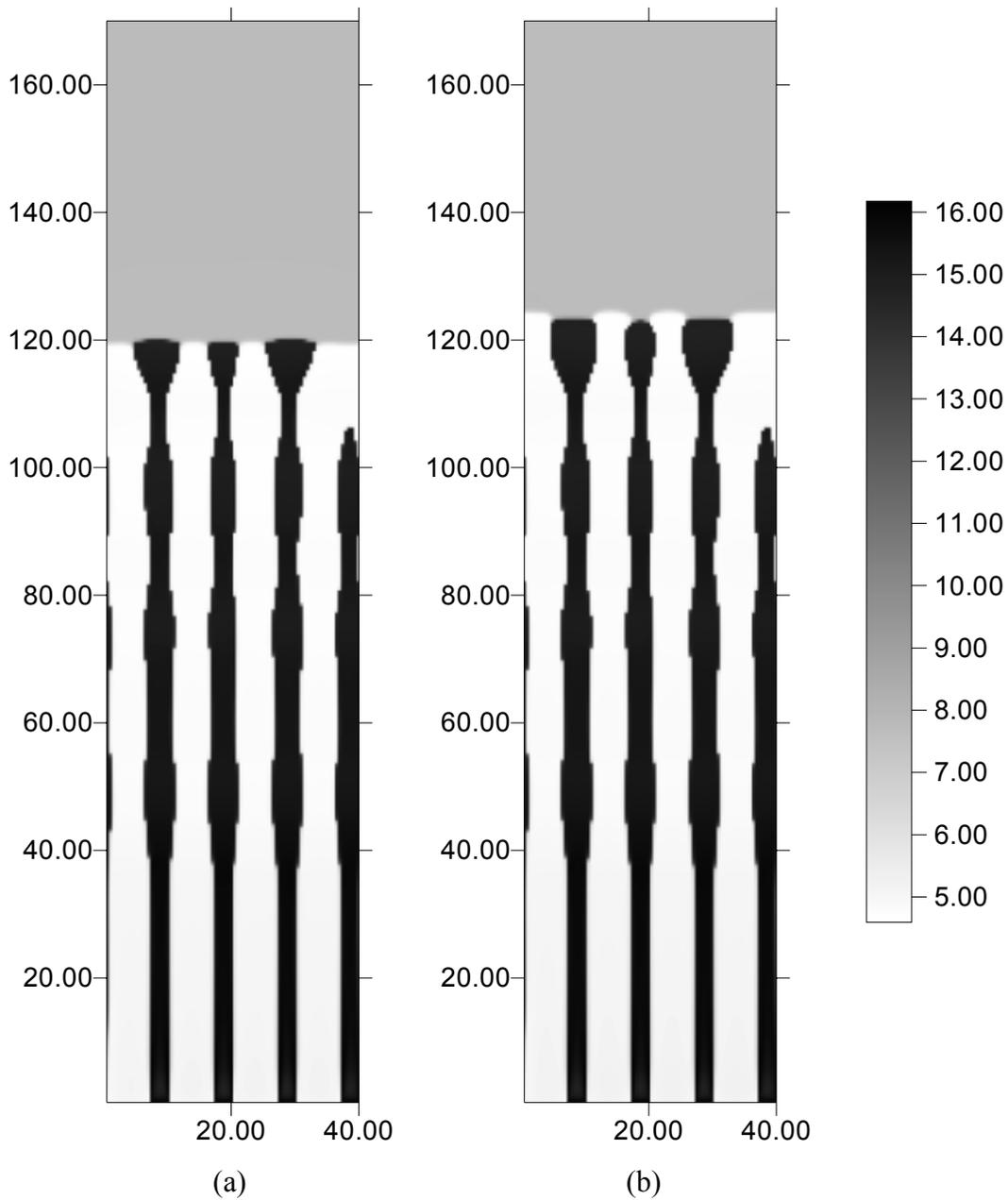


Figura 5.18. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 55 s (a) e 60 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $10 \mu\text{m}$.

Dos valores listados na tabela 5.2, cabe um comentário sobre a mobilidade interfacial. Trata-se de uma propriedade cujo valor não foi encontrado na literatura para o sistema em questão. O valor escolhido foi ajustado por tentativas, até se encontrar o que fornecesse melhores resultados. Se valores uma ordem de grandeza menores fossem adotados, a interface sólido/líquido praticamente não evoluiria, ou o faria de forma tão lenta que levaria a um tempo de computação impraticável. Para valores uma ordem de grandeza maiores, ocorrem problemas de instabilidade numérica sérios e o programa acusa erro de execução.

A análise das figuras 5.13 a 5.18 revela que no início da simulação, mais especificamente nos primeiros 5 s, a interface sólido/líquido avançou rapidamente mantendo o padrão lamelar bastante regular. Com o decorrer do tempo, o balanço entre difusão de soluto no líquido e curvatura da interface tende a estabilizar o crescimento, diminuindo gradativamente a velocidade da interface, rumo a um estado quase estacionário, com um valor de velocidade praticamente constante.

A velocidade média da interface pode ser estimada entre os instantes em que o padrão de solidificação foi registrado, tomando a posição média da interface sólido/líquido em cada instante, avaliando o deslocamento médio da interface e dividindo tal deslocamento pelo intervalo de tempo entre os dois registros. Por exemplo, entre os instantes 5 s e 10 s, a velocidade média da interface é de $2,7 \mu\text{m/s}$, com um erro estimado de $0,2 \mu\text{m/s}$. Já entre os instantes 20 s e 25 s a velocidade média é de $1,9 (+0,2) \mu\text{m/s}$. A partir do instante 40 s, a velocidade média da interface apresenta tendência de estabilização com valor em torno de $1,0(+0,2) \mu\text{m/s}$, com a eliminação de uma lamela, levando a um espaçamento lamelar pouco maior que os $10 \mu\text{m}$ iniciais.

Uma observação pertinente é que, após os instantes iniciais de simulação, o padrão apresentou suaves variações nas larguras das lamelas. Em princípio poderia-se atribuir tais variações a algum tipo de instabilidade numérica. Porém, foram realizados testes com passos no tempo menores, entre os cálculos no método explícito. Mesmo reduzindo o passo no tempo em até 10 vezes, mantendo o mesmo espaçamento entre os pontos da malha, as características do padrão não se alteraram significativamente. Refinar a malha, diminuindo o valor de “h” pela

metade, também não alterou o comportamento do sistema de forma relevante. Tal fato sugere que as variações apresentadas nas larguras das lamelas do padrão de solidificação se devem a efeitos relacionados à difusão de soluto no sistema e à correspondente força motriz para o processo, não tendo relação direta com questões de instabilidade numérica, dentro dos intervalos de valores testados.

Na próxima simulação é apresentado um caso em que o número de lamelas no instante inicial é agora igual a 16, ou seja, o dobro da situação anterior, o que faz com que o espaçamento inicial seja reduzido pela metade, sendo portanto $5 \mu\text{m}$. O que se espera é que o sistema ajuste o valor do espaçamento lamelar para próximo do obtido anteriormente, já que as condições da simulação são mantidas idênticas. Como no caso observado para o sistema com diagrama de fases simétrico, tal ajuste deve ocorrer por eliminação de lamelas. As figuras 5.19 a 5.24 ilustram os resultados obtidos.

Novamente, observa-se que no estágio inicial do processo a interface sólido/líquido avança rapidamente, sem alterações no padrão lamelar até cerca de 5 s. A partir desse instante, surgem alterações morfológicas que levam à eliminação de várias lamelas e a gradual diminuição da velocidade interfacial para um valor quase estacionário. Exemplificando, entre os instantes 5 s e 10 s a velocidade média da interface é $2,9(+0,2) \mu\text{m/s}$, enquanto que entre 20 s e 25 s o correspondente valor é $1,9(+0,2) \mu\text{m/s}$. A partir do instante 40s, a velocidade média tende a estabilizar-se em $1,1(+0,2) \mu\text{m/s}$. O espaçamento lamelar final alcançado pelo sistema é de $13,7(+0,2) \mu\text{m}$. Tal valor é medido diretamente do padrão nos instantes finais da simulação.

Aqui também variações nas larguras das lamelas estão presentes, principalmente após a ocorrência das eliminações. Os mesmos testes para se tentar aferir se a origem de tais flutuações era de cunho numérico foram realizados e os resultados indicam que essa hipótese não era procedente. O mecanismo responsável por tais variações relaciona-se a fenômenos ocorrendo próximos à interface sólido/líquido, que são inerentes ao próprio processo de crescimento da estrutura eutética. Uma possível interpretação é dada após a apresentação das figuras. Na figura 5.25 ilustra-se uma situação na qual o espaçamento inicial é agora $6,5 \mu\text{m}$. As eliminações estão

presentes também e, de fato, o espaçamento lamelar estável para as condições simuladas encontra-se em torno de 13 μm .

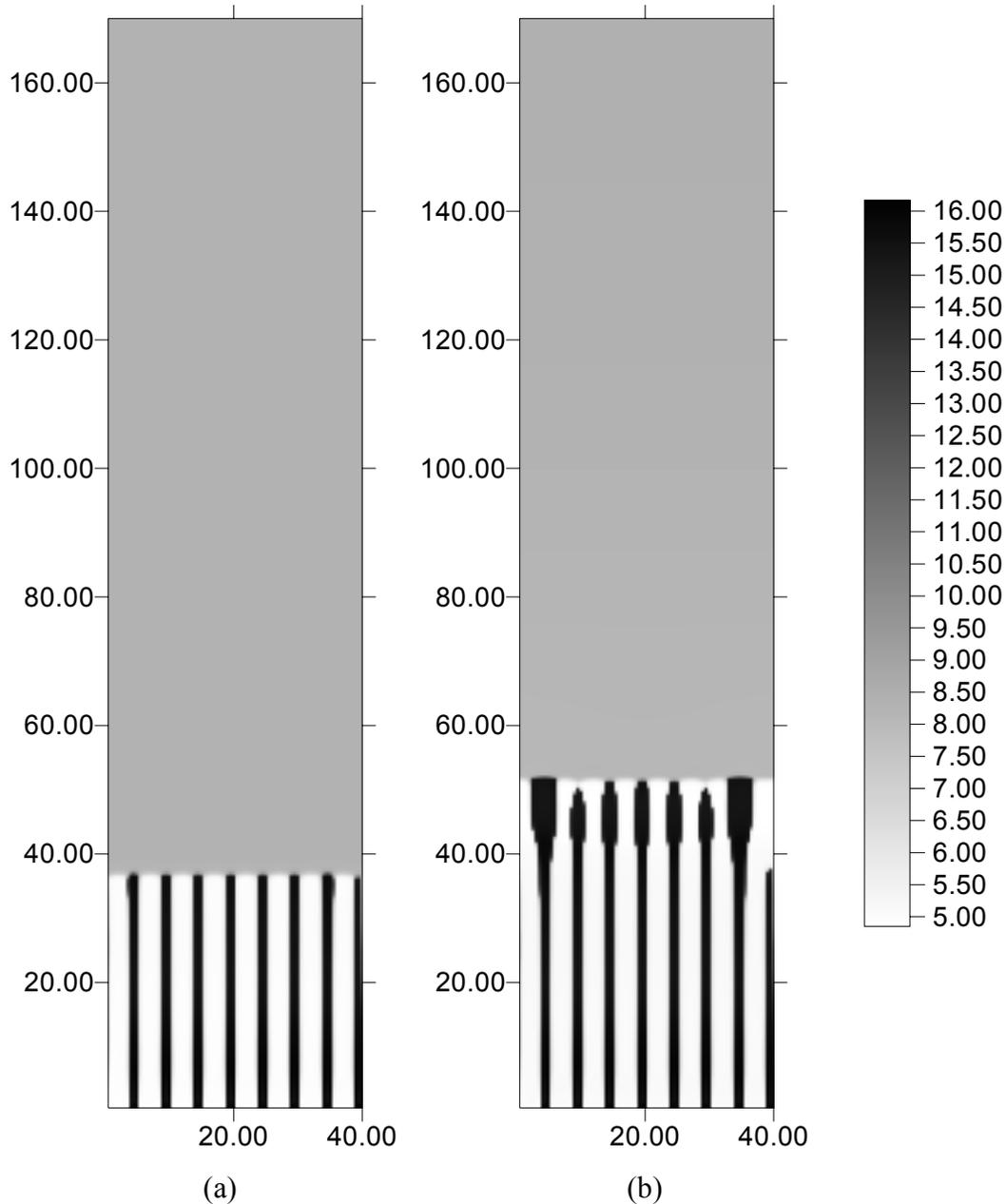


Figura 5.19. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 5 s (a) e 10 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a 5 μm .

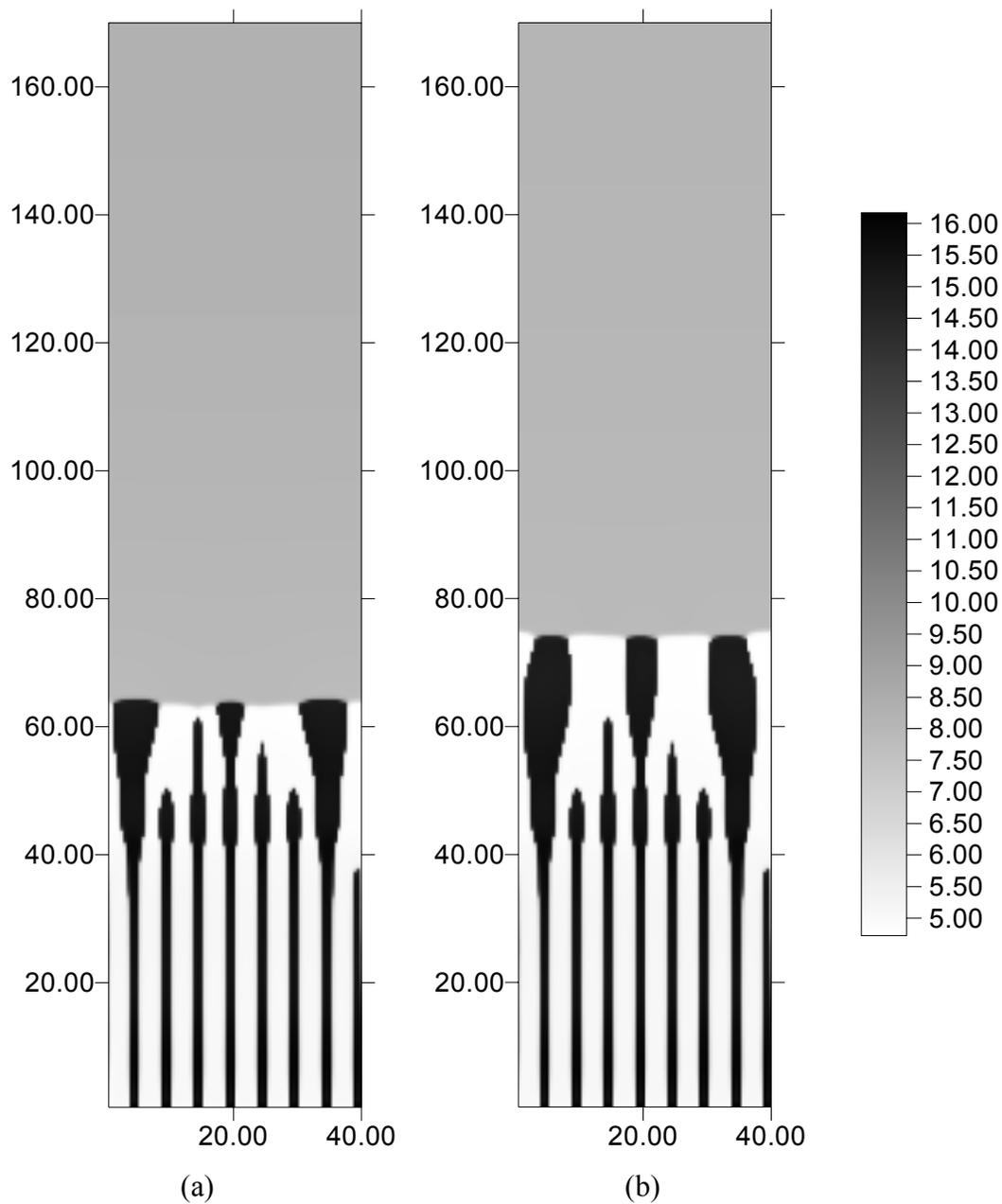


Figura 5.20. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 15 s (a) e 20 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $5 \mu\text{m}$.

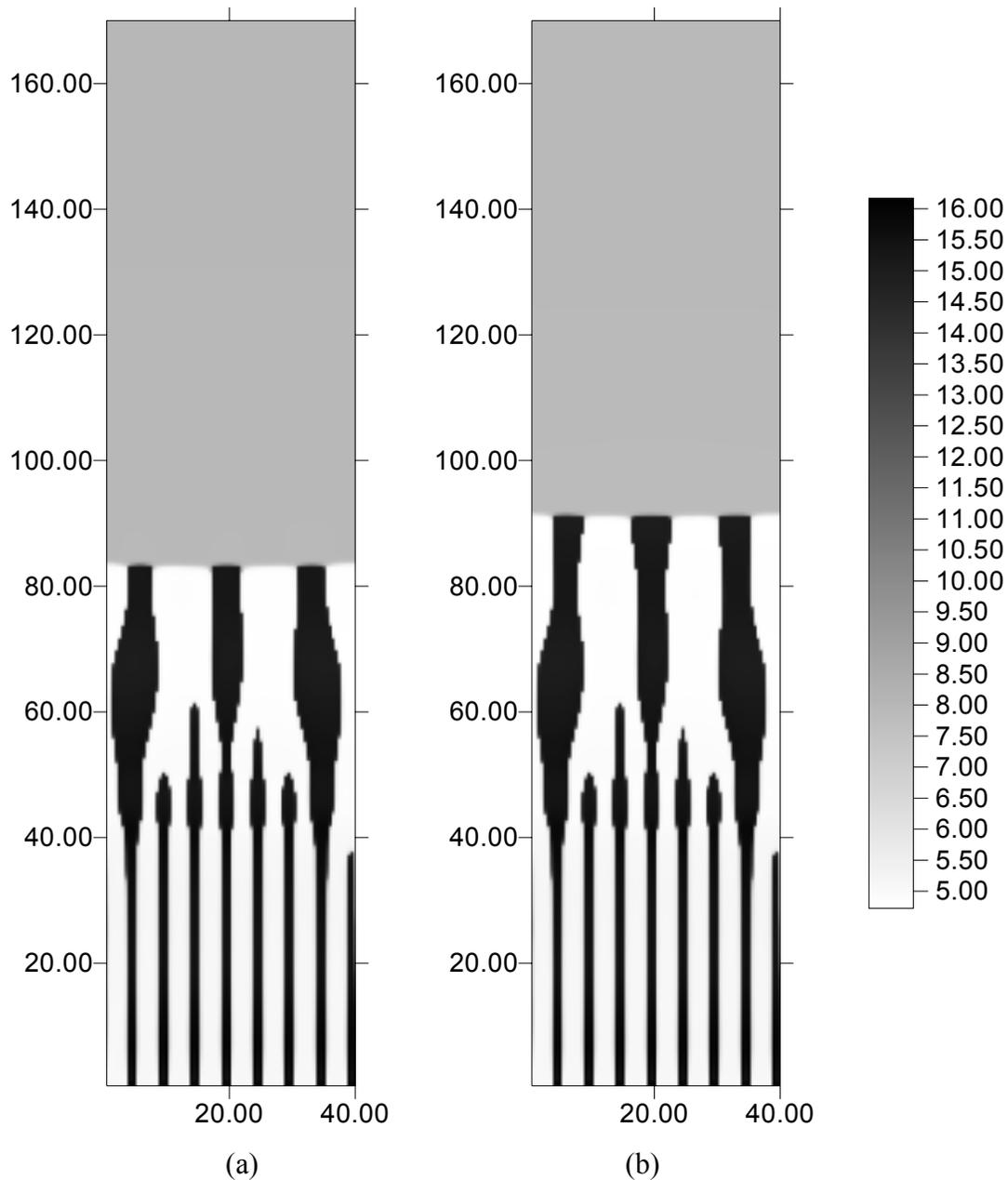


Figura 5.21. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 25 s (a) e 30 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $5 \mu\text{m}$.

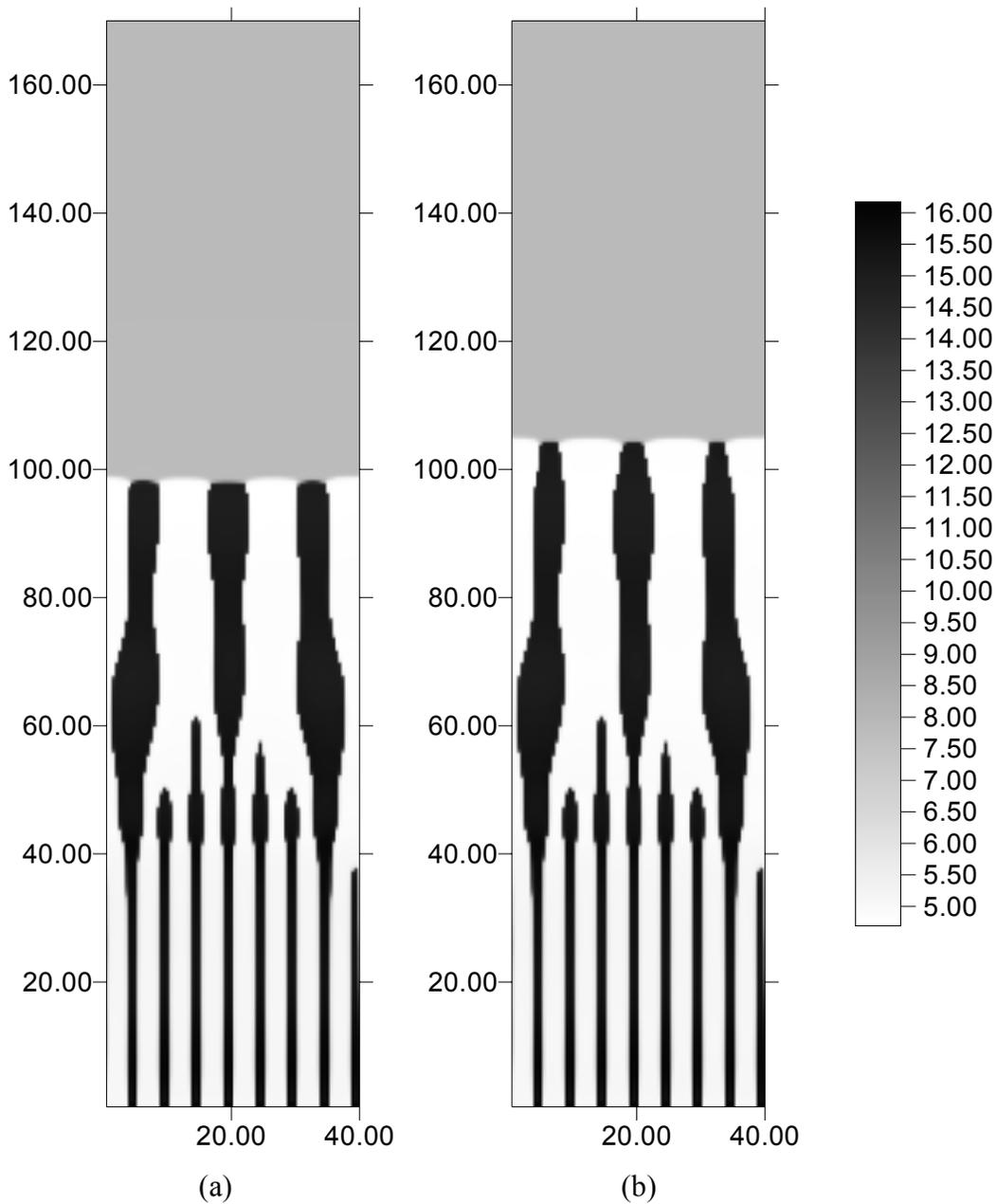


Figura 5.22. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 35 s (a) e 40 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $5 \mu\text{m}$.

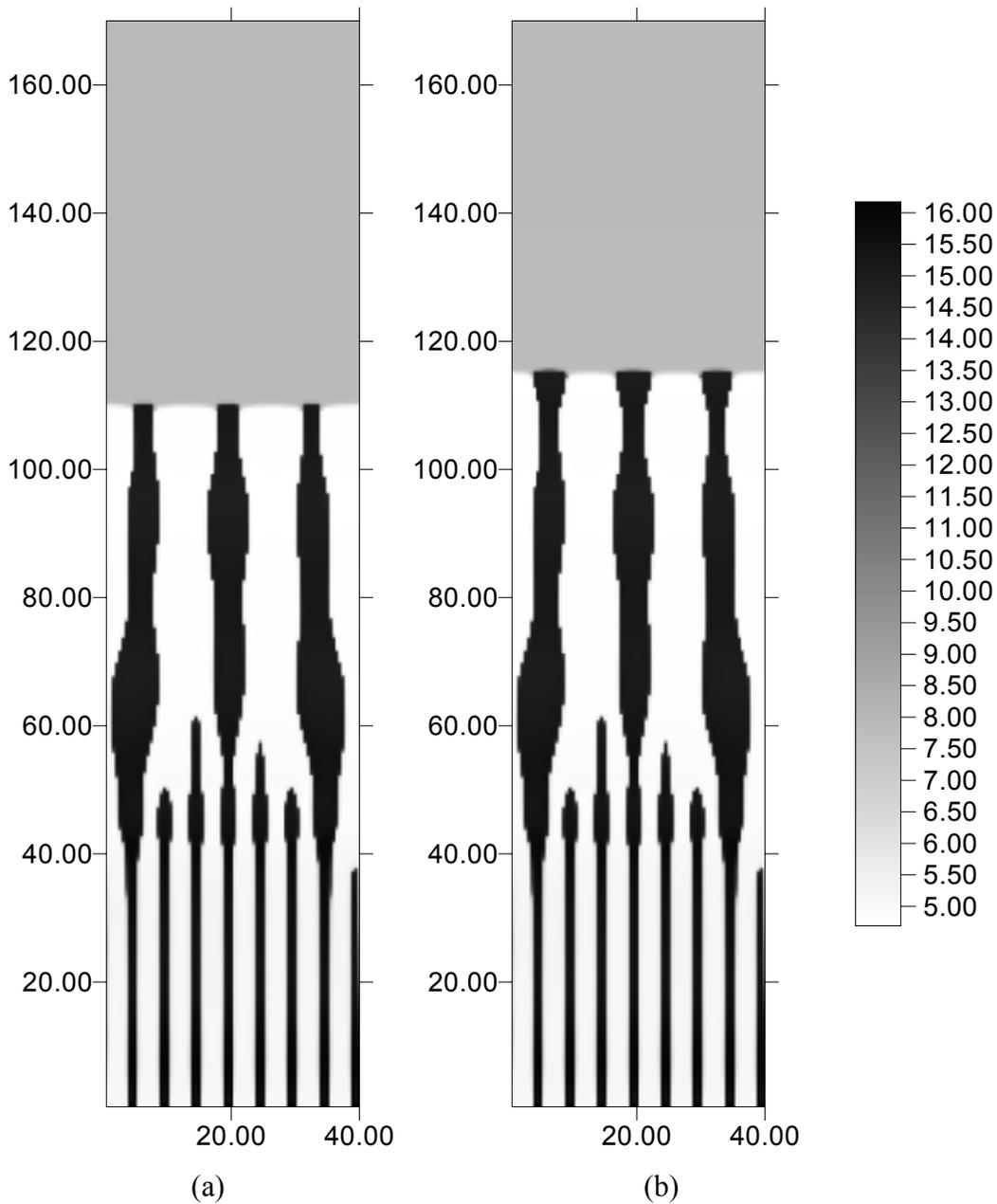


Figura 5.23. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 45 s (a) e 50 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $5 \mu\text{m}$.

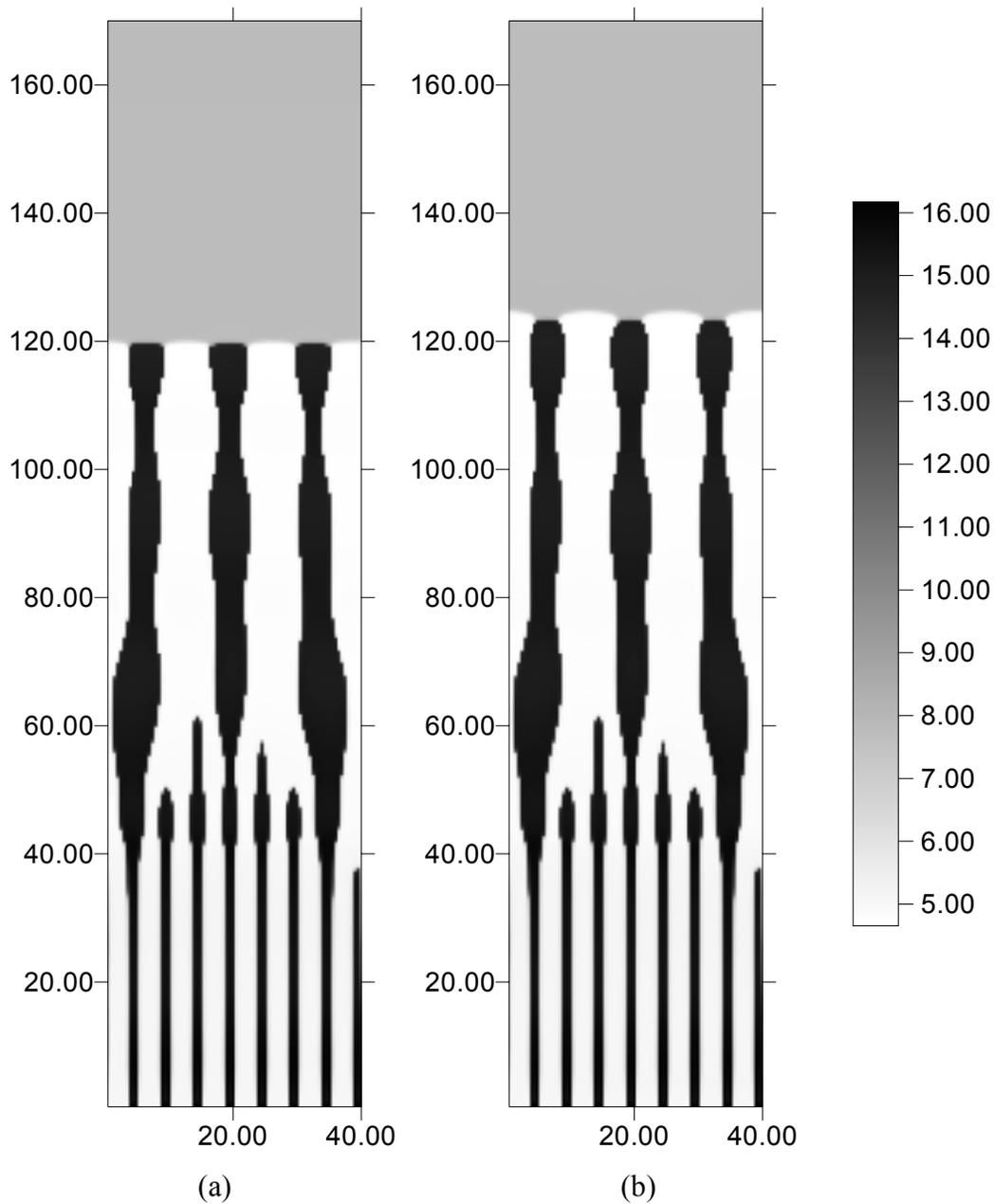


Figura 5.24. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 55 s (a) e 60 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $5 \mu\text{m}$.

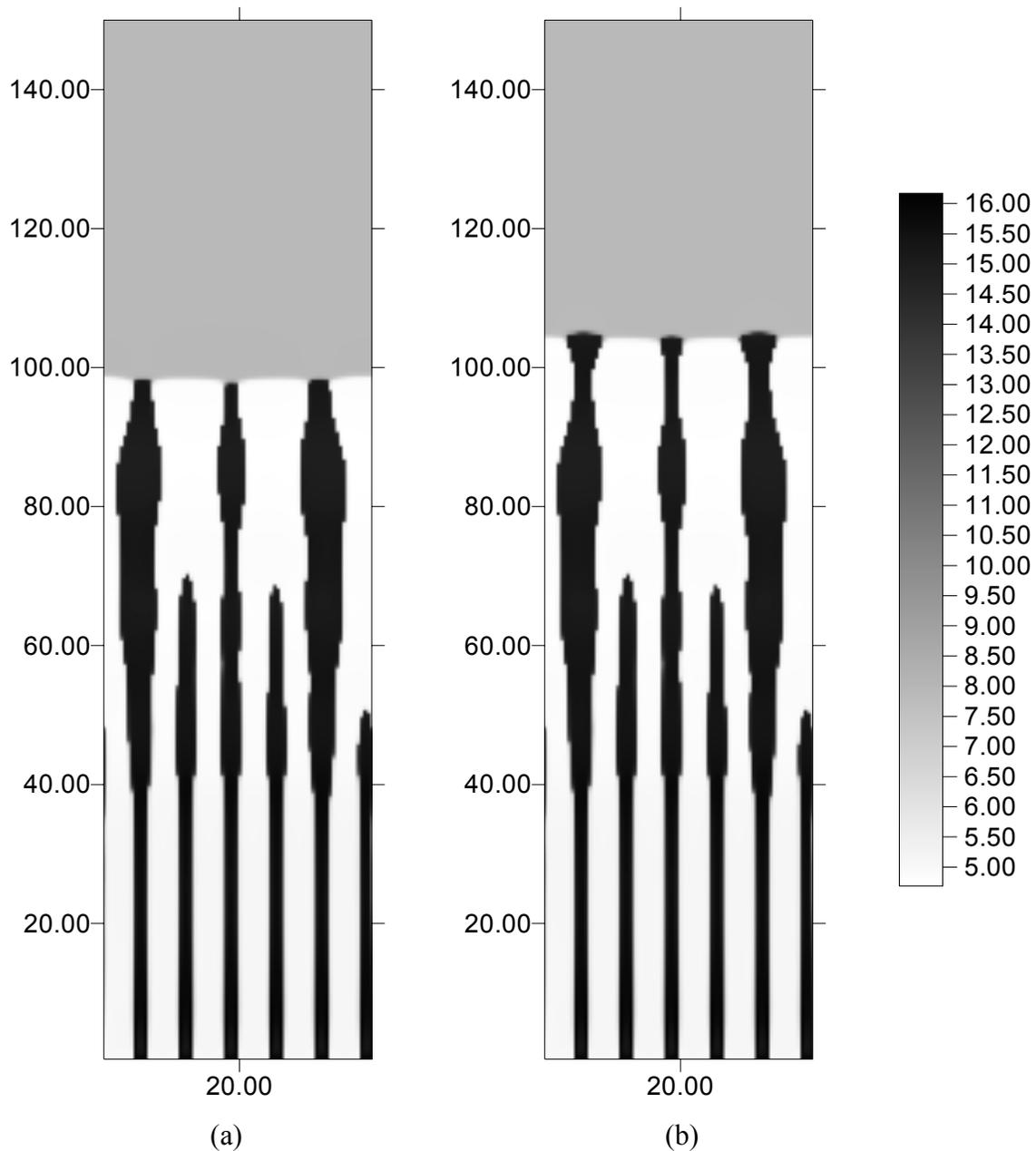


Figura 5.25. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 35 s (a) e 40 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $6,5 \mu\text{m}$.

As variações nas larguras das lamelas podem ser justificadas. Quando uma lamela da fase α é eliminada, as lamelas adjacentes da fase β se juntam para formar uma única lamela. Essa nova lamela da fase β apresenta uma largura que corresponde a uma fração volumétrica maior que seu valor de equilíbrio. Tal fato leva a uma concentração média de soluto no líquido interfacial menor que a eutética. A diferença de concentração é proporcional ao super-resfriamento, sendo a constante de proporcionalidade dada pelas inclinações das linhas liquidus. Como a inclinação da linha liquidus para a fase α é negativa e a correspondente à fase β é positiva, uma diferença de concentração negativa no líquido interfacial resulta em uma força motriz para o crescimento da fase α maior que a força motriz para o crescimento de β , fato que ajusta automaticamente a fração volumétrica aumentando a largura das lamelas α que restaram após as eliminações. Isso explica o motivo das lamelas α aumentarem sua largura após algumas delas terem sido eliminadas.

No decorrer do tempo, se dá a situação inversa. O aumento da largura da fase α faz com que em determinado momento sua fração volumétrica alcance um valor maior que seu valor de equilíbrio, originando uma concentração média de soluto no líquido à frente da interface sólido/líquido maior que a eutética. Uma diferença de concentração positiva no líquido interfacial resulta em uma força motriz para o crescimento da fase β maior que a da fase α , fazendo com que as larguras das lamelas da fase β voltem a crescer, conseqüentemente diminuindo as larguras das lamelas da fase α .

Esse tipo de movimento periódico da interface com o transcorrer do tempo gera microestruturas eutéticas oscilatórias. Considerando uma situação em que o espaçamento lamelar inicial apresenta um valor acima do relativamente estável, tais oscilações se amplificam. As figuras 5.26 a 5.28 mostram a evolução da microestrutura para um espaçamento lamelar inicial de 20 μm . Pode-se notar que a oscilação do padrão é bem mais acentuada que nos casos anteriores.

Em virtude de se simular um espaçamento lamelar inicial maior, fez-se necessário aumentar a dimensão horizontal da malha para 160 pontos nodais. Isso acarretou em um aumento

considerável no tempo de computação. Para os 40 s de processo ilustrados nas figuras 5.26 a 5.28 foram gastas cerca de 18 horas de processamento.

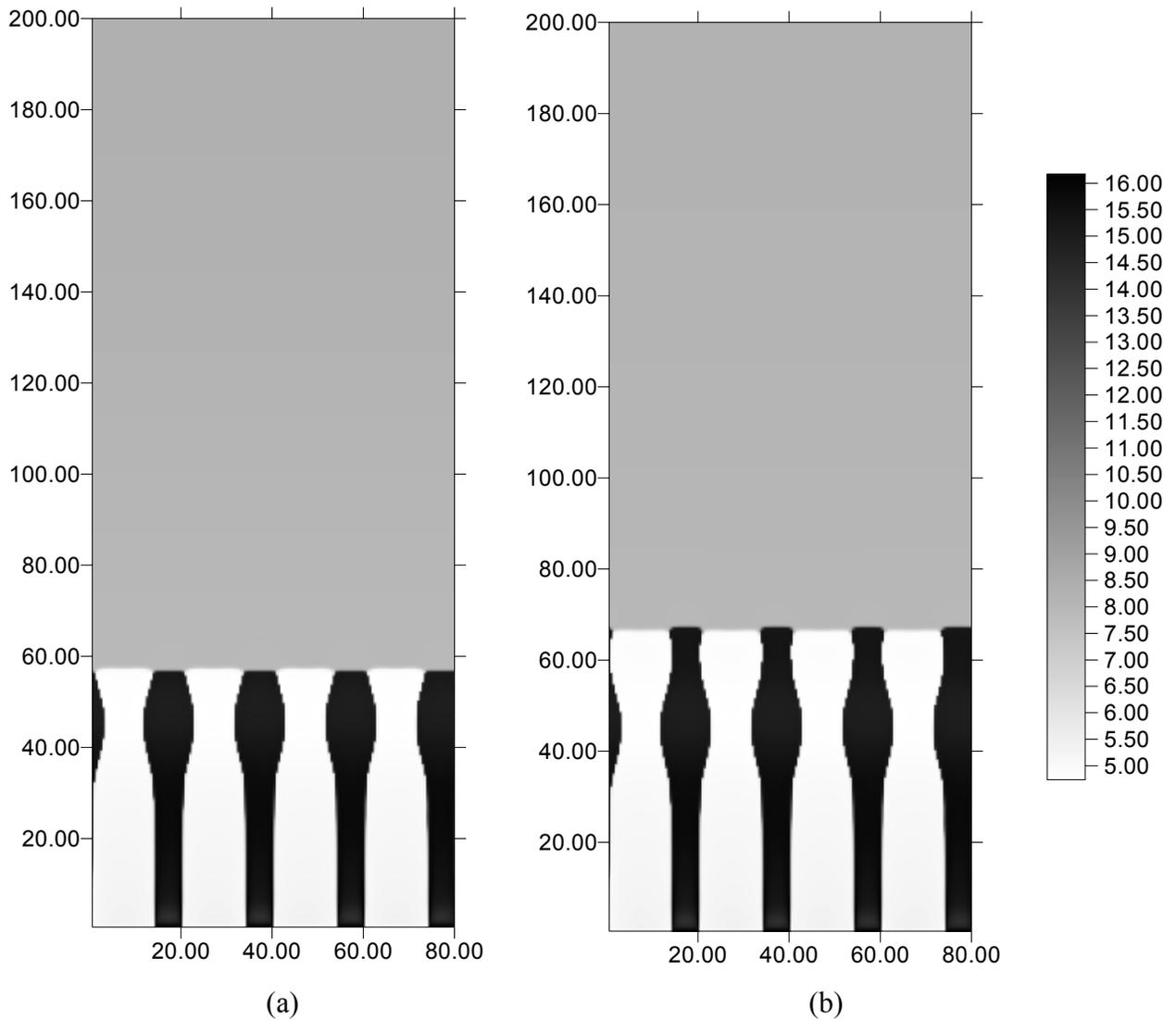


Figura 5.26. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 15 s (a) e 20 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a 20 μm .

O modelo adotado para a realização das simulações não engloba a possibilidade de nucleação de novas lamelas na microestrutura. Nesse estágio, poderia-se tentar adicionar ao programa uma condição que colocasse novas lamelas na frente de solidificação, quando a amplitude das oscilações ultrapassasse certo valor crítico pré-determinado.

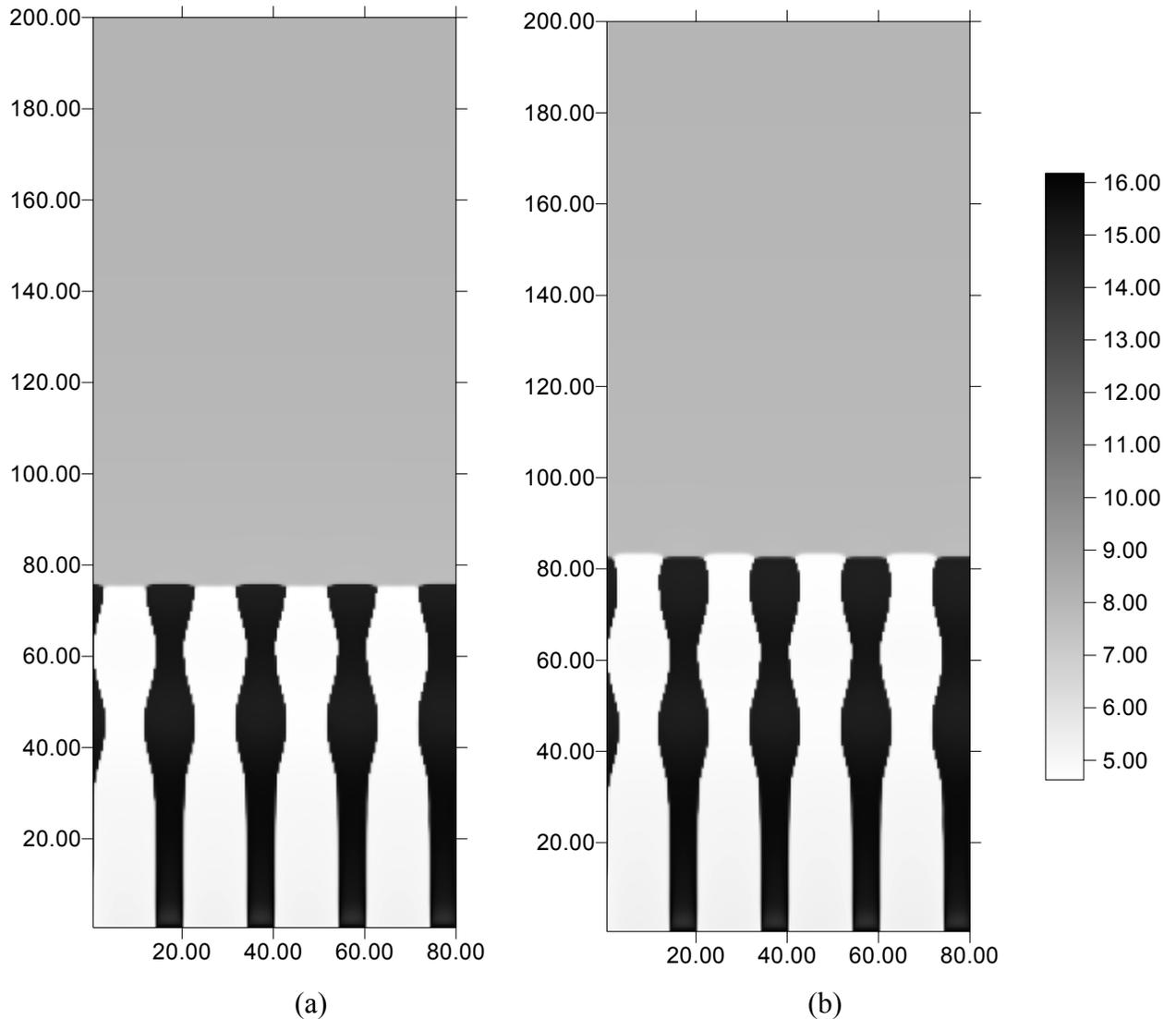


Figura 5.27. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 25 s (a) e 30 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $20 \mu\text{m}$.

Tal procedimento poderia fazer com que as novas lamelas crescessem, reduzindo o espaçamento lamelar e diminuindo a amplitude das oscilações. Mas esse teste não é realizado aqui, pois resultaria em um acréscimo de complexidade considerável na estrutura do programa, ficando como uma possibilidade de investigação futura.

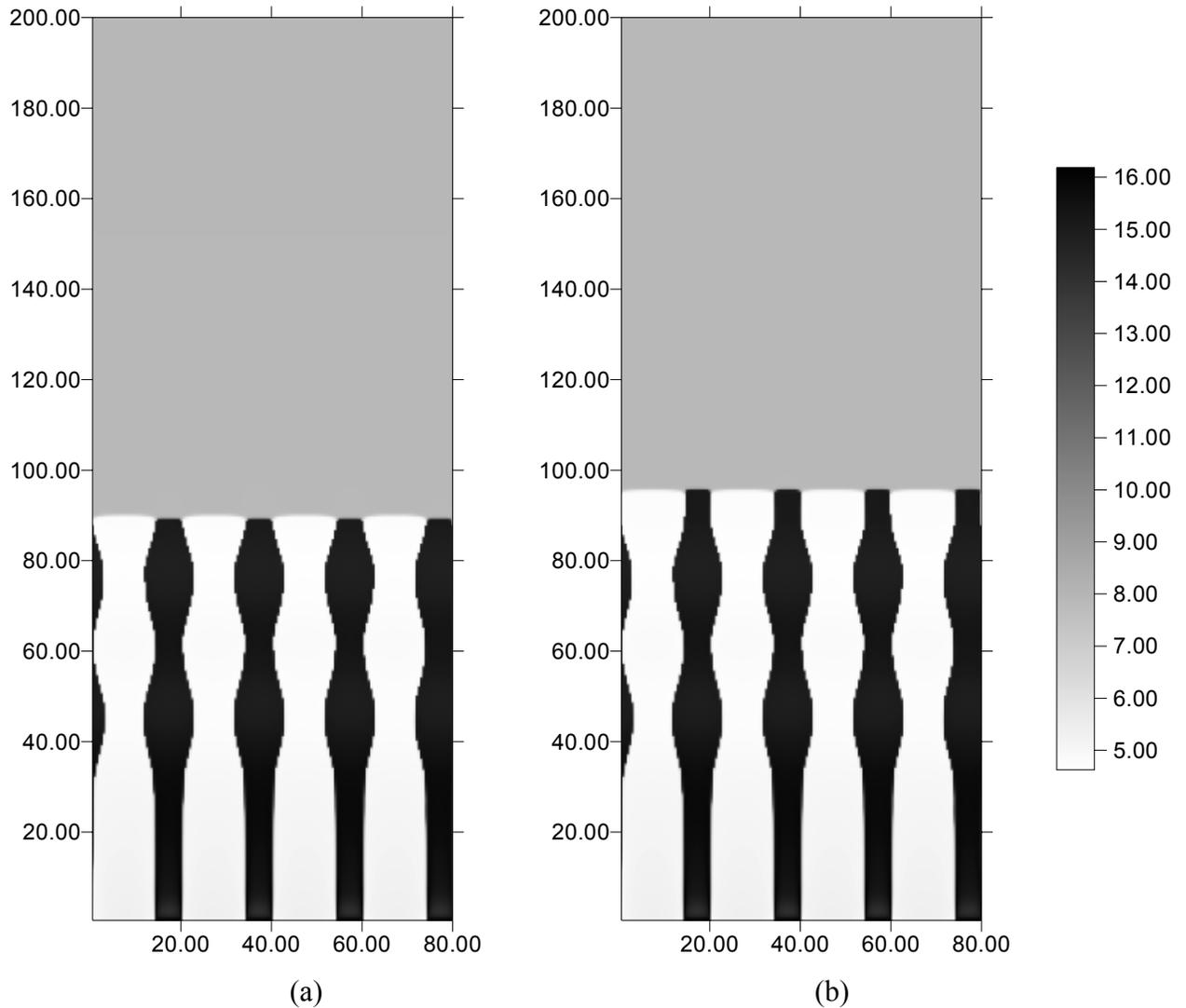


Figura 5.28. Evolução da microestrutura eutética lamelar após 35 s (a) e 40 s (b) de solidificação. As dimensões das figuras são expressas em μm . Na escala, valores da concentração de soluto são dados em %peso de C_2Cl_6 . As regiões branca e preta correspondem às fases sólidas α e β , respectivamente, enquanto que a região cinza denota o líquido. Os parâmetros da simulação correspondem aos listados na tabela 5.2. O espaçamento lamelar inicial corresponde a $20 \mu\text{m}$.

Cabe ressaltar que o comprimento de onda das oscilações, cerca de 40 μm na direção de crescimento vertical, apresenta o dobro do valor do espaçamento lamelar, desconsiderando-se o estágio inicial em que a estrutura cresceu praticamente sem alterações. Esse tipo de instabilidade foi obtido em outras simulações e também a partir da realização de experimentos em laboratório, conforme mostrado na seção seguinte.

5.4. Comparação com resultados da literatura

Os sistemas eutéticos vêm sendo objetos de estudo por vários anos na área de ciência e engenharia dos materiais, em especial nos últimos 40 anos. Nesse período uma grande quantidade de informações foi produzida a respeito do assunto, desde, principalmente, resultados experimentais até simulações numéricas empregando a formulação de fronteiras livres.

A fim de avaliar os resultados apresentados nesse trabalho, cabe realizar uma comparação entre os mesmos e alguns outros resultados encontrados na literatura sobre o sistema $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$. A questão da seleção do espaçamento lamelar em função das condições de crescimento foi estudada experimentalmente de forma intensa em dois trabalhos relativamente recentes, por Seetharaman e Trivedi [Seetharaman, 1988] e Ginibre, Akamatsu e Faivre [Ginibre, 1997].

Seetharaman e Trivedi [Seetharaman, 1988] estudaram a resposta dinâmica do sistema para diversas velocidades de crescimento. Foi observado que não há um único valor de espaçamento para uma velocidade de crescimento fixa, mas sim um intervalo de valores, para os quais o valor médio do espaçamento se correlaciona relativamente bem com a previsão da teoria de Jackson e Hunt. A tabela 5.3, reproduz parcialmente os resultados dos espaçamentos para velocidades próximas das simuladas aqui.

Tabela 5.3. Medidas do espaçamento lamelar no sistema eutético $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ [Seetharaman, 1988].

$v(\mu\text{m/s})$	$\lambda_{\text{mínimo}}(\mu\text{m})$	$\lambda_{\text{máximo}}(\mu\text{m})$	$\lambda_{\text{médio}}(\mu\text{m})$
1.0	15.5	23.6	19.0
2.0	12.3	15.0	13.6

Esses resultados mostram que os espaçamentos obtidos nas simulações situam-se próximos aos valores tabelados experimentalmente. A relação $\lambda^2 v = \text{constante}$ também permite uma comparação entre resultados, a partir do valor da constante, como feito na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores da constante para a relação $\lambda^2 v = \text{constante}$ dadas pelo modelo de fronteira livre de Jackson e Hunt, pelo modelo de Akamatsu [Akamatsu, 2002], pelos experimentos de Seetharaman e Trivedi [Seetharaman, 1988], pelos experimentos de Mergy [Mergy, 1993], e pelas simulações pelo modelo de campos de fase no presente trabalho.

	$\lambda^2 v$ ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)
Jackson e Hunt (teórico)	284
Seetharaman (experimental)	267
Mergy(experimental)	185
Akamatsu(teórico)	193
Esse trabalho	206

O erro para cada valor tabelado reside em torno de 20% do correspondente valor.

A figura 5.29 ilustra uma micrografia apresentada em [Seetharaman 1988].

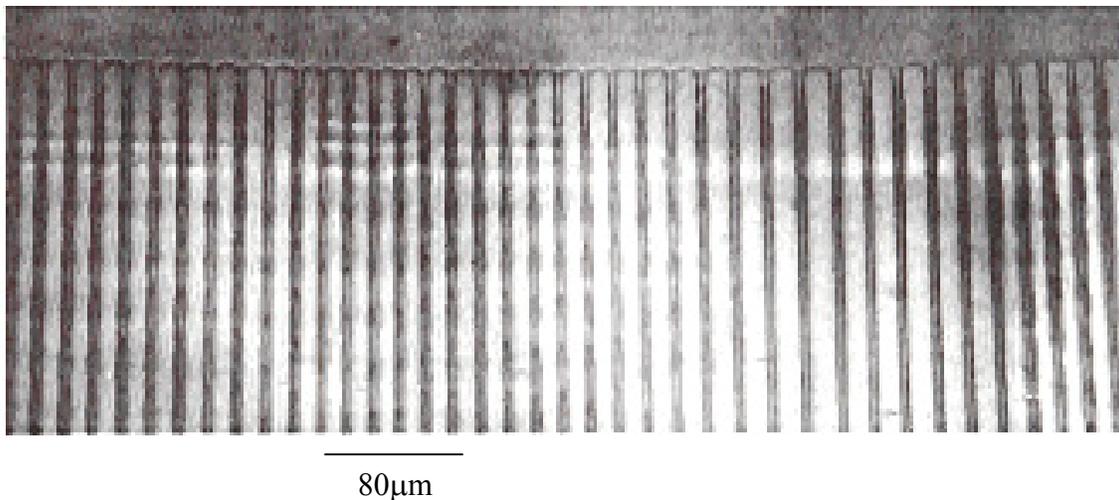


Figura 5.29. Microestrutura eutética com espaçamento lamelar em torno de $16 \mu\text{m}$, para uma velocidade de crescimento em torno de $1 \mu\text{m/s}$ [Seetharaman, 1988].

Ginibre e seus colaboradores [Ginibre, 1997] realizaram um extenso trabalho experimental determinando diversos modos de crescimento para a frente de solidificação eutética, como o mostrado na figura 5.30. Tal modo oscilatório é conhecido como $2\lambda_0$, por apresentar amplitude de oscilação igual ao dobro do espaçamento lamelar.

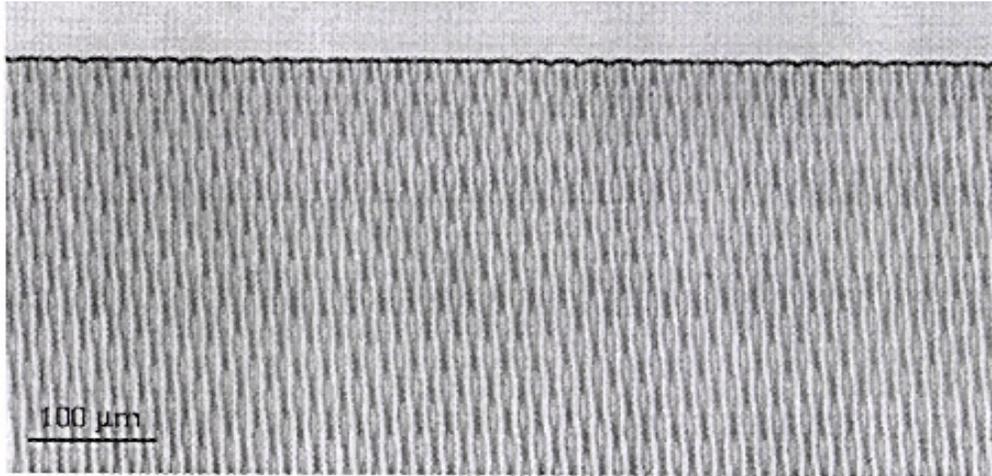


Figura 5.30. Microestrutura eutética oscilatória obtida experimentalmente para o sistema $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$, por meio de solidificação direcional. Instabilidade com comprimento de onda igual ao dobro do espaçamento lamelar [Ginibre, 1997].

O padrão mostrado na figura 5.30 é similar ao resultado obtido pelo programa desenvolvido nesse trabalho, ilustrado na figura 5.28.

Recentemente, Zhu e Hong [Zhu, 2002] simularam o crescimento do eutético $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$ pelo modelo de autômatas celulares. Seus resultados também mostram-se em concordância com os do presente trabalho, obtendo padrões semelhantes, como ilustra a figura 5.31.

A partir dos padrões lamelares determinados no presente trabalho, pode-se estimar os ângulos entre as tensões superficiais em cada interface e a direção de crescimento e compará-los com os fornecidos na literatura. Magnin e Trivedi [Magnin, 1991] fornecem o valor de 30° para o ângulo entre a tensão superficial na interface sólido α /líquido e a direção de crescimento, na junção entre as três fases eutéticas. A estimativa pelas simulações realizadas aqui resulta em um

valor de 39° . Já, para o ângulo entre a tensão na interface sólido β /líquido e a referida direção, no ponto de junção das três fases, é 35° segundo Magnin, e 45° é o valor estimado nesse trabalho.

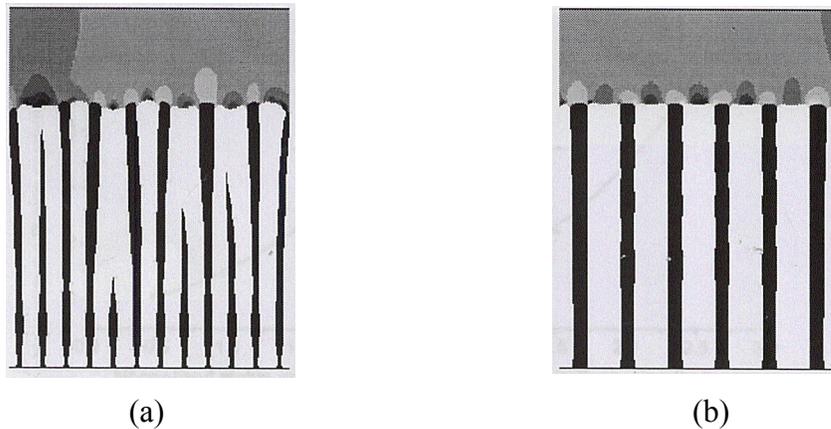


Figura 5.31. Microestrutura eutética lamelar simulada com velocidade de crescimento de $1,5 \mu\text{m/s}$, para espaçamentos iniciais de $15 \mu\text{m}$ (a) e $25 \mu\text{m}$ (b) [Zhu, 2002].

Tais resultados obtidos por outros autores, através das mais diversas técnicas, corroboram as expectativas, já apontadas na revisão bibliográfica apresentada nesse trabalho, de que o modelo de campos de fase é uma ferramenta com grande capacidade de utilização na simulação da formação de padrões microestruturais durante processos de solidificação.

O programa desenvolvido aqui, apesar de ser uma versão inicial, mostra-se capaz de simular o crescimento de sistemas eutéticos lamelares, de maneira consistente, reproduzindo características observadas através de experimentos em laboratório e resultados obtidos através de simulação por outras técnicas.

A comparação quantitativamente precisa entre resultados não é uma tarefa simples, quando se trabalha, primeiro com um fenômeno extremamente dinâmico por natureza como é o crescimento eutético e além disso, quando se considera que cada modelo de simulação apresenta hipóteses restritivas peculiares em sua elaboração. Qual é o melhor modelo ou qual o melhor procedimento experimental para se obter resultados, é uma pergunta talvez sem resposta objetiva. Todos têm suas capacidades e limitações. A escolha particular por um ou outro é um compromisso entre o que se deseja estudar, a complexidade e os custos que cada um demanda.

A contribuição fornecida nesse trabalho vem de encontro à expectativa de aplicar o modelo de campos de fase empregando o máximo possível de parâmetros com valores próximos de sistemas reais, em escalas de tempo mais razoáveis, obtendo valores coerentes para as concentrações nas fases e para as dimensões do padrão gerado na solidificação, podendo servir como protótipo para futuros desenvolvimentos.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

Em vista dos objetivos estabelecidos para o presente trabalho e dos resultados obtidos através do desenvolvimento do mesmo é possível tecer as seguintes conclusões:

- a) A revisão da literatura sobre o desenvolvimento do modelo de campos de fase revelou a crescente utilização do mesmo, especialmente a partir da última década, em problemas relacionados à ciência dos materiais. Em particular, observa-se um volume elevado de estudos ligados à aplicação desta técnica em problemas de solidificação de ligas monofásicas e polifásicas, como também em transformações de fase no estado sólido. Tal utilização se deve à capacidade dessa forma de abordagem em reproduzir diversos fenômenos associados a tais transformações, evitando as dificuldades numéricas observadas na determinação das condições de contorno interfaciais pelos métodos de fronteira livre, principalmente quando a interface assume morfologias complexas;
- b) Dentre as possíveis formulações do modelo de campos de fase, aquela que emprega múltiplos campos de fase associada à equação de difusão de soluto se mostrou a mais eficiente para simular as características do crescimento de ligas polifásicas a partir de

processos de solidificação. O método de diferenças finitas explícito empregado na discretização das equações possui a vantagem de originar algoritmos que podem ser implementados de modo direto, fornecendo resultados satisfatórios para as verificações realizadas nesse trabalho. É fato que, dependendo do interesse em se estudar maiores detalhes, por exemplo, sobre o comportamento das variáveis na região interfacial difusa, o método de discretização pode ser aprimorado para se refinar a malha localmente. Nesse caso, o emprego de um método implícito para avançar a solução no tempo seria mais adequado, já que o mesmo é incondicionalmente estável em relação à escolha do intervalo de tempo. No método explícito aqui utilizado, obteve-se estabilidade numérica para os valores selecionados de intervalo de tempo e espaçamento entre pontos da malha.

- c) No caso específico do problema da solidificação direcional de ligas eutéicas binárias com microestrutura lamelar, o modelo concebido foi capaz de simular o fenômeno, reproduzindo características observadas experimentalmente e também por outras técnicas computacionais, tais como a distribuição de soluto na fase líquida e a curvatura interfacial. Testado inicialmente para um sistema com diagrama de fases simétrico, os perfis de concentração de soluto e o comportamento das variáveis campos de fase foram condizentes com o esperado. Partindo-se de uma interface sólido/líquido plana, os efeitos de curvatura se fizeram presentes junto ao ponto de junção entre as três fases durante o processo, fato esse necessário para o balanço mecânico entre as tensões superficiais de cada interface. A partir do padrão microestrutural resultante, os ângulos entre tais tensões e a direção de crescimento puderam ser avaliados. Constatou-se a relação inversa, prevista pelas teorias de crescimento entre a velocidade interfacial e o espaçamento lamelar. Foram observadas reduções sensíveis na velocidade de crescimento quando eliminações lamelares surgiram para ajustar o espaçamento a um valor maior. Há uma restrição quanto ao estudo de microestruturas lamelares por demasiado finas, ou seja, com pequenos valores de espaçamento lamelar, uma vez que faz-se necessário um número mínimo de pontos nodais para representar cada lamela. Se o sistema eutéico a ser simulado apresentar um espaçamento lamelar característico por demais próximo do

espaçamento entre os pontos da malha, somente será possível impor a relação adequada entre a fração volumétrica das fases sólidas e suas respectivas composições se a malha for refinada, o que pode gerar consideráveis custos computacionais.

- d) A aplicação posterior do modelo desenvolvido a um caso real (a solidificação direcional do sistema eutético $\text{CBr}_4 - \text{C}_2\text{Cl}_6$) possibilitou não apenas comprovar a eficácia da formulação em questão, como permitiu avaliar a estabilidade do crescimento eutético lamelar, como resposta a condições iniciais caracterizadas por distintos espaçamentos lamelares entre as fases. Demonstrou-se que o espaçamento estável associado a um padrão de lamelas mais regular situa-se próximo ao valor médio do espaçamento determinado experimentalmente e ao valor mínimo teórico previsto no modelo de fronteiras livres de Jackson e Hunt, para velocidades de solidificação próximas das obtidas no presente trabalho. Foi observado que, para um número de lamelas no início da simulação acima do mais estável, o sistema responde por meio da eliminação de algumas das lamelas e a conseqüente redução da velocidade da interface sólido/líquido. Quando a fração volumétrica das fases sólidas desvia-se do valor adequado para as respectivas concentrações de soluto, como ocorre nas eliminações de lamelas, surgem oscilações no padrão lamelar. Para espaçamentos lamelares acima do mais estável, foi constatado um padrão oscilatório com comprimento de onda na direção de crescimento aproximadamente igual ao dobro do espaçamento entre as fases eutéticas. Tais padrões, bem como o valor da constante na relação $\lambda^2 v = \text{constante}$, são compatíveis com os obtidos experimentalmente e também por outras técnicas computacionais. Foi possível realizar a estimativa dos ângulos, tanto entre a tensão superficial na interface sólido α /líquido e a direção de crescimento (39°), como entre a tensão na interface sólido β /líquido e a referida direção (45°), que se mostrou próxima aos valores fornecido na literatura (30° e 35° respectivamente).

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Com relação ao modelo desenvolvido, o mesmo pode ser incrementado com o intuito de fornecer mais resultados sobre o crescimento eutético lamelar. Outros sistemas de ligas podem ser estudados; é possível impor uma condição para inclusão de um novo núcleo sólido em uma situação em que se tem um alto valor de espaçamento lamelar, simulando dessa forma a nucleação de mais lamelas durante o processo a fim de verificar uma diminuição nas oscilações do padrão; implementar um algoritmo tipo “moving box” para evitar dificuldades com as condições de contorno; além do programa servir como protótipo para estudos relacionados a outros tipos de morfologias interfaciais.

Do ponto de vista matemático, uma análise de estabilidade linear das equações do modelo pode revelar características úteis para futuras implementações, tanto pelo aspecto numérico como pela correlação entre o modelo de campos de fase e o correspondente problema de fronteiras livres. Investigar a resposta do código a métodos de discretização mais precisos também pode tornar os resultados melhores para uma comparação com os experimentos.

Esforços vêm sendo realizados pela comunidade científica no sentido de ampliar a gama de aplicações do modelo de campos de fase. Extensões para problemas envolvendo ligas polifásicas e com vários componentes, acoplamento das equações do modelo à base de dados termodinâmicos, efeitos de convecção e elasticidade, crescimento e interação entre contornos de grão, além de simulações em três dimensões, encontram-se em estudo por diversos grupos de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Ahmad, N. A. *et al.* Solute trapping and solute drag in a phase field model of rapid solidification. *Physical Review E*, v.58 (3), pp.3436-3450, 1998.
- Aikin, R. M. The mechanical proprieties of in situ composites. *Journal of Metals*, p.35, 08/1997.
- Akamatsu, S. *et al.* Pattern stability and trijunction motion in eutectic solidification. *Physical Review E*, vol.66, 03050(R), 2002.
- Allen, S. M., Cahn, J. W. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metallurgica*, v.27 (6), pp. 1085-1095, 1979.
- Apel, M., *et al.* 2D and 3D phase fields simulations of lamella and fibrous eutectic growth. *Journal of Crystal Growth*, v.237-239, pp.154-158, 2002.
- Batista, W. W. Microestruturas de solidificação e propriedades de ligas eutéticas em sistemas NiAl-MR (MR = Mo, Nb, Ta, W), Tese de Doutorado, Unicamp, 2002.
- Biloni, H. , Boettinger, J. W. Solidification, in Cahn, W. R. and Haasen, P. *Physical Metallurgy*, 4ed., Amsterdam: Elsevier Science, v.1, 1996.
- Boettinger, W. J., Warren, J. A. The phase-field method: Simulation of alloy dendritic solidification during recalescence. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27A, pp. 657-669, 1996

- Braun, R. J. *et al.* Adaptive finite-difference computations of dendritic growth using a phase-field model. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v.4 (5), pp.365-380, 1997.
- Caginalp, G. An analysis of a phase field model of free boundary. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, v.92 (3), pp.205-245, 1986.
- Caginalp, G., Jones, J. A derivation and analysis of a phase field models of thermal alloys. *Annals of Physics*, v.237, pp.66-107, 1995.
- Cahn, J. W. , Hilliard, J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *The Journal of Chemical Physics*, v.28, (3), pp.258-267, 1958.
- Caram, R. Influência da convecção no crescimento de ligas eutéticas fibrosas, Tese de Livre Docência, Unicamp, 1993.
- Cha, P. R. *et al.* A phase field model for isothermal solidification of multicomponent alloys. *Acta Materialia*, v.49, pp.3295-3307, 2001.
- Chadwick, G. A. Controlled eutectic growth, in “*The Solidification of Metals*”, London, The Iron and Steel Institute, p.138, 1967.
- Collins, J. B., Levine, H. Diffuse interface model of diffusion-limited crystal growth. *Physical Review B*, v.31, (9), pp. 6119-6122, 1985.
- Cunha, M. C. C. *Métodos numéricos*, 2ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2000.
- Datye, V., Langer, J. S. Stability of thin lamellar eutectic growth. *Physical Review B*, v.24, (8), pp.4155-4169, 1981.

- Diepers, H. J. *et al.* Simulation of convection and ripening in a binary alloy mush using the phase field method. *Acta Mater.*, v.47 (13), pp.3663-3678, 1999.
- Drolet, F. *et al.* Phase field modeling of eutectic growth. *Physical Review E*, v.61 (6), pp.6705-6720, 2000.
- Dutra, A. T. Jr. Efeito da adição de elementos ternários na microestrutura e propriedades do compósito in situ Ni-Ni₃Si, Tese de Mestrado, Unicamp, 99p, 2002.
- Elder, K. R. *et al.* Stochastic eutectic growth. *Physical Review Letters*, v.72 (5), pp.677-680, 1994.
- Fix, G. Phase field models for free boundary problems, in Fasano, A. and Primicerio, M. *Free Boundary Problems: Theory and Applications*, London: Pitman Books Limited, 1983.
- Galasso, F. S. Unidirectional solidified eutectics for optical, eletronic and magnetic aplications, *Journal of Metals*, v.19, p.17, 1967
- Garcke, H. *et al.* On anisotropic order parameter models for multi-phase systems and their sharp interface limits. *Physica D*, v.115, pp. 87-108, 1998.
- Ginibre, M. *et al.* Experimental determination of the stability diagram of a lamellae eutectic growth front. *Physical Review E*, v.56, (3), pp.780-796, 1997.
- Grafè, U. *et al.* Coupling of multicomponent thermodynamic databases to a phase field model: application to solidification and solid state transformations of superalloys. *Scripta Materialia*, v.42, pp.1179-1186, 2000.
- Hunt, J. D., Jackson, K. A. Binary eutectic solidification. *Trans. AIME*, v.236, pp.843, 1966.

- Hunt, J. D., Lu, S.Z. Crystallisation of eutectics, peritectics and monotectics, in Hurle, D. T. J. *Handbook of Crystal Growth*, v.2. Elsevier Science, 1994.
- Hurle, D.T.J, Hunt, J. D. Structures of faceted-nonfaceted eutectics. *Transactions of the Metallurgical Society AIME*, 242 (6) pp.1043, 1968.
- Jackson, K. A. Mechanism of growth liquid metals and solidification, Cleveland, Ohio, American Society for Metals, p.174, 1958.
- Jackson, K. A., Hunt, J. D. Lamellar and rod eutectic growth. *Trans AIME*, v.236, pp.1129, 1966.
- Karma, A. Phase field model of eutectic growth. *Physical Review E*, v.49 (3), pp.2245-2250, 1994.
- Karma , A., Rappel, W.J. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions. *Physical Review E*, v.57 (4), pp.4323- 4349, 1998.
- Kobayashi, R. Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth. *Physica D*, v.63, 410-423, 1993.
- Kurz, W., Fisher, D. J. *Fundamentals of solidification*, 3ed. Trans Tech Publications, 1992.
- Landau, L. D., Lifshitz, E. M. *Statistical physics part 1*, 3ed, Oxford: Pergamon Press ltd, 1980.
- Langer, J. S. Eutectic solidification and marginal stability, *Physical Review Letters*, v.44, n.15, p.1023, 1980.
- Langer, J. S. Models of pattern formation in first-order phase transitions, in Grinstein and Mazenko, *Directions in Condensed Matter Physics*. World Science Publishers, 1986.

- Magnin, P., Trivedi, R. Eutectic growth: a modification of the Jackson e Hunt theory. *Acta Metallurgica et Materialia*, vol.39, n.4, pp.453-467, 1991.
- McCarthy, J. F. One dimensional phase field models with adaptive grids. *Transactions of ASME*, v. 120, pp. 956-964, 1998.
- Mergy, J. *et al.* Quantitative determination of the physical parameters relevant to the thin-film directional solidification of the CBr₄ - C₂Cl₆ eutectic alloy. *Journal of Crystal Growth*, v.134 (3 e 4), pp.353-368, 1993.
- Nestler, B., Wheeler, A. A. Anisotropic Multi-phase model: interfaces and junctions. *Physical Review E*, v.57 (3), pp. 2602-2609, 1998.
- Nestler, B., Wheeler, A. A. A multi-phase-field model of eutectic and peritectic alloys: numerical simulation of growth structures. *Physica D*, v.138, pp.114-133, 2000.
- Nestler, B., Wheeler, A. A. Phase-field modeling of multi-phase solidification. *Computer Physics Communications*, v.147, pp. 230-233, 2002.
- Ode, M. *et al.* Recent advances in the phase-field model for solidification. *ISIJ International*, v.41 (10), pp.1076-1082, 2001.
- Penrose, O., Fife, P. C. Thermodynamically consistent models of phase field type for the kinetics of phase transitions. *Physica D*, v.43, pp. 44-62, 1990.
- Penrose, O., Fife, P. C. On the relation between the standard phase-field model and a “thermodynamically consistent” phase-field model, *Physica D*, v. 69, pp. 107-113, 1993.
- Popov, D. I. *et al.* Dynamics of eutectic microstructure during unsteady and oscillatory solidification: phase-field approach. *Crystal Growth and Design*, v.1 (4), pp.313-320, 2001.

Porter, D. A., Easterling, K. E. *Phase transformations in metals and alloys*, 2ed. Chapman & Hall, 1992.

Press, W. H. et al. *Numerical recipes*, 1ed. Cambridge University Press, 1989.

Provatas, N. *et al.* Efficient computation of dendritic microstructures using adaptive mesh refinement, *Physical Review Letters*, v.80, p.3308, 1998.

Seesselberg, M. *et al.* Peritectic and eutectic solidification: simulations of microstructure using the multi-phase-field method. *Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing*, Sheffield, pp.440-443, July 1997.

Seetharaman, V., Trivedi, R. Eutectic growth: selection of interlamellar spacings. *Metallurgical Transactions A*, v.19a, pp.2955-2964, 1988.

Steinbach, I. *et al.* A phase field concept for multiphase systems. *Physica D*, 94, pp.135-147, 1996.

Steinbach, I., Pezzolla, F. A generalized field method for multiphase transformations using interface fields. *Physica D*, v.134, pp.385-393, 1999.

Strassles, E. S., Schneide, W. R. Stability of lamellar eutectics. *Physics of Condensed Matter*, v.17 (3), pp. 153-178, 1974.

Tiaden, J. *et al.* The multiphase-field model with an integrated concept for modeling solute diffusion. *Physica D*, v.115, pp.73-86, 1998.

Tiaden, J. Phase field simulations of the peritectic solidification of Fe-C. *Journal of Crystal Growth*, v.198/199, pp.1275-1280, 1999.

- Wang, S. L., *et al.* Thermodynamically consistent phase field models for solidification. *Physica D*, v.69, pp. 189-200, 1993.
- Warren, J. A., Boettinger, W. J. Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method. *Acta Metallurgica et Materialia*, v.43 (2), pp.689-703, 1995.
- Warren, J. A. *et al.* Modeling grain boundaries using a phase-field technique. *Journal of Crystal Growth*, v. 211, pp. 18-29, 2000.
- Wheeler, A. A. , Boettinger, W. J. , McFadden, G. B. Phase field model for isothermal phase transitions in binary alloys. *Physical Review A*, v.45, (10), pp.7424-7439, 1992.
- Wheeler, A. A. *et al.* Phase field model of solute trapping during solidification. *Physical Review E*, v.47 (3), pp. 1893-1909, 1993.
- Wheeler, A. A. *et al.* Phase-field model for solidification of a eutectic alloy. *Proceedings of Royal Society of London*, v.452, pp.495-525, 1996.

Anexo: Listagem do programa Fortran 90

```
PROGRAM Lamelas
```

```
Implicit None
```

```
Integer,Parameter::real_9=Selected_Real_Kind(P=9)
```

```
Real(real_9):: deltat, h, D, Teut, c_alfa, c_beta, c_eut, ml_alfa, ml_beta, k_alfa, k_beta, &  
G, resf, L_alfa_liq, L_beta_liq, sig_alfa_liq, sig_beta_liq, mob_alfa_liq, mob_beta_liq, &  
coef_c, coef1_alf_liq, coef2_alf_liq, coef3_alf_liq, coef1_bet_liq, coef2_bet_liq, &  
coef3_bet_liq, x, z
```

```
Integer,Parameter::imax=100, jmax=100, kmax=100000
```

```
Real(real_9),Dimension(0:imax+1,0:jmax+1)::p_alfa, p_beta, p_liq,c
```

```
Real(real_9),Dimension(1:imax,1:jmax)::t_p_alfa, t_p_beta, t_p_liq, T,t_T, t_c
```

```
Real(real_9),Dimension(1:jmax)::p_inc
```

```
Integer::i,j,k,jj,k1,k2,NL,mp,mb,NPI,NIY
```

```
!entrada de dados
```

```
!espaçamento da malha (microns)
```

```
h = 5.0E-1
```

```
!time step (segundos)
```

```
deltat = 1.0E-4
```

```
! *** diagrama de fases ***
```

```
Teut = 356.0E0      !temperatura eutética
```

```
ml_alfa = -1.48E0  !inclinação da linha liquidus para fase alfa
```

```
ml_beta = 2.16E0   !inclinação da linha liquidus para fase beta
```

```
c_alfa = 5.08E0    !composição de equilíbrio da fase alfa
```

```

c_beta = 16.18E0    !composição de equilíbrio da fase beta
c_eut = 8.4E0      !composição eutética

!coeficiente de distribuição de soluto entre solido alfa e líquido
k_alfa = c_alfa/c_eut

!coeficiente de distribuição de soluto entre solido beta e líquido
k_beta = c_beta/c_eut

! *** condições de solidificação direcional ***
G = 5.0E-3        ! gradiente térmico na direção "z" (K/microns)
resf = 5.0E-3     ! taxa de resfriamento (K/s)

! *** propriedades termofísicas interfaciais ***

!calor latente por unidade de volume de alfa (J/micron3)
L_alfa_liq = 2.0E-11

!calor latente por unidade de volume de beta (J/micron3)
L_beta_liq = 2.0E-11

!densidade de energia interfacial alfa/liquido (J/micron2)
sig_alfa_liq = 6.0E-15

!densidade de energia interfacial beta/liquido (J/micron2)
sig_beta_liq = 6.0E-15

!mobilidade interfacial de alfa      (micron/sK)
mob_alfa_liq = 5.0E13

!mobilidade interfacial de beta      (micron/sK)
mob_beta_liq = 5.0E13

!coeficiente de difusão de soluto no líquido (micron2/s)
D = 5.0E2

! *** lamelas das fases sólidas no instante inicial ***

NL=10 !número inicial de lamelas
mp=10 !número inicial de pontos nas lamelas "alfa"
mb=10 !número inicial de pontos nas lamelas "beta"
NPI=8 !número de pontos da malha na interface sólido/líquido
NIY=2 !número de pontos na direção de crescimento já solidificados

do j=1,NL-1,2
    k1 = (j-1) * ( (mp+mb) / 2 ) + 1
    k2 = (j+1) * ( (mp+mb) / 2 )

```

```

        jj = k1 - 1 + mp
        do k = k1, jj
            p_inc(k) = 1.0E0
        end do
        do k = jj+1, k2
            p_inc(k) = 0.0E0
        end do
    end do
!na forma de matriz

do i=1, NIY
    do j=1, jmax
        p_alfa(i,j) = p_inc(j)
        p_beta(i,j) = 1.0E0 - p_alfa(i,j)
        p_liq(i,j) = 0.0E0
    end do
end do

! *** região interfacial difusa sólido/líquido ***

!espessura da interface difusa (microns)

lambda = NPI * h

do j=1, jmax
    if ( p_alfa(NIY,j)==1.0E0 ) then
        do i=NIY+1, imax
            p_liq(i,j)=tanh( 3*(i-NIY)*h / (2*lambda) )
            p_beta(i,j) = 0.0E0
            p_alfa(i,j) = 1.0E0 - p_liq(i,j)
        end do
    else
        do i=NIY+1, imax
            p_liq(i,j)=tanh( 3*(i-NIY)*h / (2*lambda) )
            p_alfa(i,j) = 0.0E0
            p_beta(i,j) = 1.0E0 - p_liq(i,j)
        end do
    end if
end do

! *** campo de temperatura no instante inicial ***

do i=1, imax
    do j=1, jmax
        T(i,j) = Teut + ( (i-imax) * G * h )
    end do
end do

```

! *** concentração de soluto no instante inicial ***

```
do i=1,imax
  do j=1,jmax
    c(i,j) = p_alfa(i,j)*c_alfa + p_beta(i,j)*c_beta + p_liq(i,j)*c_eut
  end do
end do
```

! *** coeficientes das equações ***

```
coef1_alf_liq = ( deltat * mob_alfa_liq * sig_alfa_liq ) / ( h**2 )
coef2_alf_liq = ( deltat * mob_alfa_liq * sig_alfa_liq * 36.0 ) / ( lambda**2 )
coef3_alf_liq = ( 6.0 * mob_alfa_liq * deltat * L_alfa_liq ) / ( Teut * lambda )
coef1_bet_liq = ( deltat * mob_beta_liq * sig_beta_liq ) / ( h**2 )
coef2_bet_liq = ( deltat * mob_beta_liq * sig_beta_liq * 36.0 ) / ( lambda**2 )
coef3_bet_liq = ( 6.0 * mob_beta_liq * deltat * L_beta_liq ) / ( Teut * lambda )
coef_c = ( D * deltat ) / ( 2.0 * ( h**2 ) )
```

! *** evolução no tempo ***

```
do k=1,kmax          !início do laço no tempo
```

!condições de contorno

```
do i=1,imax
  p_alfa(i,0) = p_alfa(i,jmax-1)
  p_alfa(i,jmax+1) = p_alfa(i,2)
  p_beta(i,0) = p_beta(i,jmax-1)
  p_beta(i,jmax+1) = p_beta(i,2)
  p_liq(i,0) = p_liq(i,jmax-1)
  p_liq(i,jmax+1) = p_liq(i,2)
  c(i,0) = c(i,jmax-1)
  c(i,jmax+1) = c(i,2)
end do
```

```
do j=1,jmax
  p_alfa(0,j) = p_alfa(2,j)
  p_alfa(imax+1,j) = p_alfa(imax-1,j)
  p_beta(0,j) = p_beta(2,j)
  p_beta(imax+1,j) = p_beta(imax-1,j)
  p_liq(0,j) = p_liq(2,j)
  p_liq(imax+1,j) = p_liq(imax-1,j)
  c(0,j) = c(2,j)
  c(imax+1,j) = c(imax-1,j)
end do
```

!método explícito

do i=1,imax

do j=1,jmax

```
t_p_alfa(i,j) = p_alfa(i,j) + coef1_alf_liq * (           &
p_liq(i,j) * ( p_alfa(i+1,j) + p_alfa(i-1,j) + p_alfa(i,j+1) +   &
p_alfa(i,j-1) - 4.0*p_alfa(i,j) ) - p_alfa(i,j) * (           &
p_liq(i+1,j) + p_liq(i-1,j) + p_liq(i,j+1) + p_liq(i,j-1) -   &
4.0*p_liq(i,j) ) ) - coef2_alf_liq * ( p_alfa(i,j) * p_liq(i,j) &
* ( p_liq(i,j) - p_alfa(i,j) ) ) + coef3_alf_liq *           &
p_alfa(i,j) * p_liq(i,j) * ( Teut -                             &
T(i,j) + ml_alfa * ( c(i,j) - c_eut ) )
```

```
t_p_beta(i,j) = p_beta(i,j) + coef1_bet_liq * (           &
p_liq(i,j) * ( p_beta(i+1,j) + p_beta(i-1,j) + p_beta(i,j+1) +   &
p_beta(i,j-1) - 4.0*p_beta(i,j) ) - p_beta(i,j) * (           &
p_liq(i+1,j) + p_liq(i-1,j) + p_liq(i,j+1) + p_liq(i,j-1) -   &
4.0*p_liq(i,j) ) ) - coef2_bet_liq * ( p_beta(i,j) * p_liq(i,j) &
* ( p_liq(i,j) - p_beta(i,j) ) ) + coef3_bet_liq *           &
p_beta(i,j) * p_liq(i,j) * ( Teut -                             &
T(i,j) + ml_beta * ( c(i,j) - c_eut ) )
```

```
t_p_liq(i,j) = 1.0 - p_alfa(i,j) - p_beta(i,j)
```

```
t_c(i,j) = c(i,j) + coef_c * (           &
( p_liq(i,j+1) + p_liq(i,j) ) *                               &
( c(i,j+1) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i,j+1) + (k_beta-1.0) * p_beta(i,j+1) &
+ 1.0 ) - c(i,j) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i,j) +               &
(k_beta-1.0) * p_beta(i,j) + 1.0 ) ) -                         &
( p_liq(i,j) + p_liq(i,j-1) ) *                               &
( c(i,j) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i,j) + (k_beta-1.0) * p_beta(i,j) &
+ 1.0 ) - c(i,j-1) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i,j-1) +         &
(k_beta-1.0) * p_beta(i,j-1) + 1.0 ) ) +                       &
( p_liq(i+1,j) + p_liq(i,j) ) *                               &
( c(i+1,j) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i+1,j) + (k_beta-1.0) * p_beta(i+1,j) &
+ 1.0 ) - c(i,j) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i,j) +             &
(k_beta-1.0) * p_beta(i,j) + 1.0 ) ) -                         &
( p_liq(i,j) + p_liq(i-1,j) ) *                               &
( c(i,j) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i,j) + (k_beta-1.0) * p_beta(i,j) &
+ 1.0 ) - c(i-1,j) / ( (k_alfa-1.0) * p_alfa(i-1,j) +         &
(k_beta-1.0) * p_beta(i-1,j) + 1.0 ) ) ) )
```

```

        t_T(i,j) = T(i,j) - ( deltat * resf )
    end do
end do

!atualiza as variáveis

do i=1,imax
    do j=1,jmax
        p_alfa(i,j) = t_p_alfa(i,j)
        p_beta(i,j) = t_p_beta(i,j)
        p_liq(i,j) = t_p_liq(i,j)
        c(i,j) = t_c(i,j)
        T(i,j) = t_T(i,j)
    end do
end do

end do      !fim do laço no tempo

! *** registra os resultados num arquivo ***

Open(Unit=9,File="eutetico")

    do i=1,imax
        do j=1,jmax
            z = i * h
            x = j * h
            WRITE(Unit=9,FMT=110)x,z,p_alfa(i,j),p_beta(i,j),p_liq(i,j),c(i,j),T(i,j)
        end do
    end do

110 Format ( 7 (2X,E14.8) )

END PROGRAM lamelas

```