Ygor Amadeo Sartori Regados

**Modelo matemático para previsão da macrossegregação
durante a solidificação com zona pastosa ou interface
sólido-líquido plana**

São Paulo

2018

Ygor Amadeo Sartori Regados

**Modelo matemático para previsão da macrossegregação
durante a solidificação com zona pastosa ou interface
sólido-líquido plana**

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

São Paulo

2018

Ygor Amadeo Sartori Regados

**Modelo matemático para previsão da macrossegregação
durante a solidificação com zona pastosa ou interface
sólido-líquido plana**

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Livre-docente Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Regados, Ygor Amadeo Sartori

Modelo matemático para previsão da macrossegregação durante a solidificação com zona pastosa ou interface sólido-líquido plana / Y. A. S. Regados -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
226 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Solidificação 2.Estrutura dos materiais 3.Simulação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Agradecimentos

Ao Professor Marcelo de Aquino Martorano, pela orientação e por toda a ajuda e apoio fornecidos na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), por permitir o uso de sua infraestrutura através do programa IPT Novos Talentos.

À Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (FIPT), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de auxílio financeiro ao projeto através do edital universal 14/2011, processo 474019/2011-0.

Aos pesquisadores Me. Moysés Leite de Lima e Dr. João Batista Ferreira Neto, pelo auxílio e orientação na realização dos processos experimentais.

Ao pesquisador Dr. Maciel Santos Luz, pelo serviço prestado na realização das análises químicas apresentadas neste trabalho.

A Wagner Arantes Laurindo e aos demais técnicos e funcionários do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pelo apoio dispensado à realização deste trabalho.

Ao Dr. Juan Marcelo Rojas Arango, pela ajuda dispensada para a realização dos procedimentos experimentais, como a preparação da carga e as análises metalográficas.

Resumo

A macrossegregação pode causar problemas sérios em processos de fundição, mas pode ser útil em processos de refino metalúrgico como os empregados na produção de silício de alta pureza. Ela é formada por fluxos convectivos presentes tanto na solidificação plana quanto na solidificação com zona pastosa, enquanto o transporte difusivo é efetivo quando a solidificação direcional é controlada, mantendo-se uma interface plana. A modelagem da solidificação de lingotes em escala macroscópica é atualmente dividida em modelos que assumem a presença de uma zona pastosa e modelos que assumem interface plana como hipótese inicial, exigindo conhecimento prévio da morfologia interfacial durante toda a operação. Um modelo matemático para a macrossegregação causada por transportes difusivos e convectivos de soluto durante a solidificação com crescimento plano ou com zona pastosa foi apresentado e implantado. Uma análise numérica apenas do transporte difusivo revelou a transição da interface plana para uma zona pastosa desenvolvida, que ocorreu em coincidência com critérios de estabilidade clássicos, além de revelar uma região inicial refinada formada mesmo após a formação da zona pastosa e confirmar a ineficiência da difusão sozinha na formação de macrossegregação em maiores velocidades. A convecção demonstrou efeito estabilizador para a interface sólido-líquido plana ao reduzir a camada super-resfriada por soluto, assim como acentuou a macrossegregação, com tendência ao caso de Scheil. Ensaios experimentais para silício presentes na literatura foram avaliados com o modelo proposto, confirmando o efeito estabilizador da interface plana observado e também mostrando o papel fundamental da difusão na formação da interface plana. Os resultados do modelo foram comparados com os de ensaios experimentais conduzidos em um forno do tipo *Bridgman* com liga Al-1% Cu com velocidades de solidificação crescentes e a estabilidade da interface plana e a macrossegregação correspondente examinadas sem ou com convecção forçada. Os resultados experimentais indicaram uma região com interface sólido-líquido plana que, após a segunda mudança de velocidade, indicou a aparente formação de células, verificadas por análise metalográfica. A velocidade de crescimento crítica foi estimada no experimento, mostrando-se significativamente maior que a calculada através do critério do super-resfriamento constitucional.

Palavras-chave: Solidificação. Estrutura dos materiais. Simulação.

Abstract

Macrosegregation is a source of serious problems in castings, but it can be a useful tool in metallurgical refining processes such as those employed in the production of high-purity silicon. It is often a result of convective liquid flow either at planar solidification or when a mushy zone is present, while diffusive solute transport is effective at controlled directional solidification with planar interfaces. Ingot solidification modeling at macroscopic scale is currently divided in models assuming a mushy zone is always present and planar interface-assuming models, thus requiring prior knowledge of interface morphology. A mathematical model for macrosegregation resulting from diffusion and convection during solidification with planar interface or mushy zone was presented and implemented. Diffusive transport was evaluated numerically, revealing a transition from planar to mushy-zone solidification conforming to classical stability criterions, with an initial refined zone that grew even after a mushy zone developed and the inefficacy of macrodiffusion-induced macrosegregation at higher growth velocities shown. Convection showed stabilizing effect for planar solid-liquid interface by reducing the solute-undercooled layer and increased macrosegregation, with a tendency towards Scheil model. Silicon experiments publicly available were compared with the present model, confirming the experimentally-observed stabilizing effect and proving the key role of diffusion at macrosegregation formation on these systems. The model was evaluated with experiments made in a *Bridgman*-type furnace with an Al-1% Cu alloy with increasing growth velocities to study interface stability and macrosegregation with or without liquid stirring. Results indicate a planar growth region followed by a cellular interface one after the second velocity change, as identified by metallographical testing. Critical growth velocities for classical criterions were estimated after the experiments and were smaller than the evaluated ones.

Keywords: Solidification. Structure of materials. Simulation.

Lista de Figuras

Figura 1:	Morfologias das interfaces sólido-líquido plana, celular e dendrítica. Os materiais apresentados são misturas succinonitrila-salol (S-Sa) e ácido piválico-etanol (P-E).	38
Figura 2:	Perfis de macrossegregação observados experimentalmente em lingotes de aço.	39
Figura 3:	Evolução do perfil de composição com o avanço da solidificação em equilíbrio.	41
Figura 4:	Perfil de composição esperado pelo modelo de solidificação de Scheil, sendo C_e a concentração de sólido do eutético.	42
Figura 5:	Regiões identificáveis ao final de uma solidificação planar. Na figura, C_e é a concentração de soluto no ponto eutético e L é o comprimento total.	43
Figura 6:	Volumes de controle utilizados para a solução de Bower, Brody e Flemings (20). Na figura, $\bar{C}_l$ é a concentração média do líquido na posição x , $\bar{C}_t$ é a concentração de soluto no líquido diante da ponta dendrítica, C_l^* é a composição do líquido em contato com a interface sólido-líquido e C_e é a composição do sólido para uma transformação invariante, geralmente a eutética.	45
Figura 7:	Perfis de microsegregação obtidos para a equação de Bower, Brody e Flemings (20) para diferentes valores de a . Para $a = 0$, observa-se o perfil de microsegregação previsto pelo modelo de Scheil.	46
Figura 8:	Variação da composição média local durante a solidificação de liga Mg–Cu.	51
Figura 9:	Variação do coeficiente de partição efetivo em função de parâmetros experimentais térmicos para uma liga Pb-1% Sb.	52
Figura 10:	Perfis de segregação de soluto observados durante o crescimento plano horizontal de uma liga Sn–Ag com diferentes condições experimentais comparados com modelos clássicos para D_l e k_p apresentados. R e G são o raio interno e o gradiente térmico, respectivamente. São apresentados um ensaio “congelado” durante o processo (G-28/G-33) e um ensaio final (G-32/G-34) para as mesmas condições.	53

Figura 11:	Perfil de composição observado durante a solidificação direcional de ligas Al–Cu. A linha cinza indica a concentração inicial	58
Figura 12:	Resultados obtidos por Kato e Cahoon (39) para solidificação equiaxial. A linha contínua indica uma solução teórica.	59
Figura 13:	Micrografia obtida para solidificação direcional de Pb–Sn. A seta indica um canal de segregação.	59
Figura 14:	Simulação de solidificação feita com cloreto de amônio e água. As linhas escuras provenientes do sólido são jatos de líquido enriquecido em soluto proveniente da zona pastosa.	60
Figura 15:	Evolução do coeficiente de partição efetivo em função dos números de Rayleigh.	61
Figura 16:	Observação da formação de canais de segregação numa simulação numérica. Os tons de cinza indicam a fração de sólido, enquanto os vetores indicam a velocidade de escoamento do líquido.	63
Figura 17:	Perfil de temperaturas e composição esperados próximos à uma interface durante a solidificação	65
Figura 18:	Esquema do sistema de solidificação controlada utilizado por Tiller e Rutter (49).	66
Figura 19:	Resultados obtidos para a concentração média crítica em função do parâmetro de estabilidade G/V no trabalho de Tiller e Rutter (49) para o início da formação de células para uma liga Pb–Sn e para uma liga Pb–Ag.	67
Figura 20:	Morfologias de interface observadas em uma liga Sn–Sb em função da concentração inicial de antimônio e do parâmetro de estabilidade G/V . A reta indica as composições críticas esperadas pelo critério do super-resfriamento constitucional em função de G/V	68
Figura 21:	Desenho esquemático de uma interface sólido-líquido colunar com perturbações interfaciais senoidais. A linha amarela indica a posição média de referência.	69
Figura 22:	Taxa relativa de crescimento das perturbações com o tempo $(\frac{\delta}{\delta_0})$ em função do seu comprimento de onda para uma liga Al–2 %Cu em massa, com $V = 0,1 \text{ mm/s}$ e $G_l = G_s = 10 \text{ K/mm}$. Em destaque, a região na qual se espera interface não-plana.	71

Figura 23:	Microestrutura transversal de uma amostra cilíndrica obtida após a solidificação em um sistema de cadinho contendo um tubo em seu interior, cujas paredes estavam na região escura. Internamente ao tubo, observa-se a formação de células, ausentes na parte externa	73
Figura 24:	Visualização <i>in situ</i> da interface sólido-líquido para uma liga Al-0,73 wt% Cu para uma velocidade de movimentação do sistema de solidificação de $V_p = 3,7 \mu m/s$. Em (a) observa-se, o crescimento anterior à desestabilização. Em (b), observa-se na parte inferior o início da desestabilização. Em (c), após um tempo de crescimento, há a eliminação de células menores.	74
Figura 25:	Micrografias obtidas em liga Pb–10 %Sn para diferentes gradientes térmicos (G) e diferentes velocidades de deslocamento do cadinho (V_p). . .	75
Figura 26:	Efeito da convecção sobre a variação relativa da velocidade de crescimento crítica convectiva em relação à difusiva em função da espessura adimensionalizada da camada estagnada ($\Delta = \delta_{BPS} \frac{V}{D_l}$) para a liga Pb–10 %Sn. Menores valores de Δ representam convecção mais intensa	75
Figura 27:	Domínios utilizados para resolução em coordenadas cilíndricas com e sem cadinho e coordenadas retangulares. O destaque vermelho indica a região a ser resolvida. Na figura (a), a seta indica a região do cadinho. . .	89
Figura 28:	Esquema dos fluxos de energia presentes numa interface.	90
Figura 29:	Diagrama de equilíbrio para ligas binárias Al-Cu.	95
Figura 30:	Esquema do interior do forno.	97
Figura 31:	Interior do forno, com identificação das partes.	99
Figura 32:	Comparação dos resultados do modelo com a solução analítica para condução de calor. No perfil térmico bidimensional, as isothermas pretas indicam os valores do modelo, enquanto as cinzas indicam a solução analítica. As mesmas isolinhas foram desenhadas para ambos.	106
Figura 33:	Desenho esquemático do domínio utilizado por Hortmann, Perić e Scheuerer (74).	107
Figura 34:	Distribuição de temperatura para diferentes valores de Ra . As isothermas pontilhadas indicam as curvas de nível obtidas por Hortmann, Perić e Scheuerer (74), enquanto as isothermas cinzas mostram o modelo após o estado quase-estacionário.	109

Figura 35:	Mapa de velocidades e linhas de corrente após o estado quase-estacionário para $Ra = 10^5$	109
Figura 36:	Perfil de fração de sólido (ϵ_s) e concentração de soluto no líquido ($\langle C_l \rangle^l$) calculados pelo modelo proposto para $k_p = 0,1$ em diferentes instantes de tempo (t^*) em relação a um referencial: (a) fixo e (b) móvel com $Pe = 0,3$; (c) fixo e (d) móvel com $Pe = 0,05$ e (e) fixo para $Pe = 0$	122
Figura 37:	Perfis finais de macrossegregação para diferentes valores de Pe e k_p comparados com os perfis calculados pelo modelo de Smith, Tiller e Rutter (3).	125
Figura 38:	Perfis de composição média local ao longo do tempo. Os resultados que indicam a interface planar foram comparados com a solução de Smith, Tiller e Rutter (3), enquanto os resultados que indicam zona pastosa foram comparados com os modelos de Bower, Brody e Flemings (20) e de Scheil.	126
Figura 39:	Evolução temporal da espessura da zona pastosa e da concentração de soluto no líquido adjacente à região contendo sólido e líquido. A concentração crítica ($C_{l,crit}^*$) acima da qual há condições para existência de zona pastosa está indicada. Os instantes de tempo correspondentes aos dos perfis apresentados na figura 38 também estão indicados.	131
Figura 40:	Avaliação da espessura da zona pastosa em função do super-resfriamento constitucional. Em destaque, os casos onde houve maior super-aquecimento.	132
Figura 41:	Perfis de microsegregação em diversos volumes elementares representativos para $Pe = 0,3$ e $k_p = 0,1$. Para comparação, foram apresentados as soluções analíticas de Bower, Brody e Flemings (20) e de Scheil. . . .	134
Figura 42:	Perfis de composição adimensionalizados comparados com os resultados de Ramarao, Wilcox e Briggs (84). Os parâmetros utilizados podem ser vistos no gráfico.	136
Figura 43:	Microestrutura esperada para um sólido eutético formado durante o estágio II. A primeira linha indica o início do estágio II e a segunda, o início da região estacionária.	137
Figura 44:	Perfis de composição final para $C_e^* = 3,5$, $k_p = 0,1$ e diferentes valores de Pe . Os valores sem a precipitação eutética são incluídos para comparação.	138

Figura 45:	Perfis de composição média local ao longo do tempo para diferentes valores de Pe , $C_e^* = 3,5$ e $k_p = 0,1$	139
Figura 46:	Esquema do domínio utilizado na avaliação do efeito da convecção para um sistema hipotético solidificado direcionalmente.	140
Figura 47:	Perfis de movimentação do fluido e fração de sólido (vista à esquerda) e concentração de soluto no líquido (vista à direita) para $t^* = 300$ com diferentes velocidades de agitação forçada. A linha pontilhada junto às concentrações é a atual posição da isoterma liquidus.	142
Figura 48:	Desenho esquemático do domínio utilizado por Ahmad et al. (63).	143
Figura 49:	Mapa de segregação local $\Delta C_m = \frac{C_m}{C_0} - 1$ para o presente modelo nas condições propostas por Ahmad et al. (63) após 400 s para uma liga Sn-5% Pb, mostrando as linhas de isoconcentração.	145
Figura 50:	Detalhe do mapa de velocidades e fração de sólido para a solidificação de Sn-5% Pb após 100 s.	146
Figura 51:	Esquema do forno utilizado nestes experimentos.	148
Figura 52:	Diagrama de fases para um sistema binário Si-Fe.	149
Figura 53:	Curvas de resfriamento calculadas e experimentais nas posições indicadas em relação à base do domínio de metal (Δz) para as três simulações.	151
Figura 54:	Medida da espessura da zona pastosa para os testes GA-100, GA-130 e G-100 na presença e ausência de convecção.	155
Figura 55:	Campo de temperaturas calculados em em $t = 284 \text{ min}$ (GA-100 e GA-130) e 140 min (G-100). As figuras sem controle foram obtidas em $t = 40 \text{ min}$ (GA-100 e GA-130) e 15 min (G-100). O contorno branco indica a temperatura liquidus da concentração média (C_0).	156
Figura 56:	Campo de fração de sólido (ϵ_s), velocidade do fluido ($\langle \vec{V}_l \rangle^l$) e linhas de corrente calculadas em $t = 284 \text{ min}$ (GA-100 e GA-130) e 140 min (G-100). As figuras sem controle foram obtidas em $t = 40 \text{ min}$ (GA-100 e GA-130) e 15 min (G-100). A linha pontilhada indica a temperatura liquidus e linhas cheias, as frações $\epsilon_s = 0,01$ e $\epsilon_s = 0,99$	157
Figura 57:	Mapa de segregação de soluto ao final da solidificação. A linha preta indica o final da região solidificada com sem zona pastosa.	158

Figura 58:	Macrografias obtidas por Lima (75). As linhas vermelhas indicam as posições de final da região refinada inicial sem zona pastosa com convecção (linhas contínuas) e sem convecção (linhas pontilhadas).	160
Figura 59:	Comparação dos valores simulados com as composições obtidas experimentalmente.	161
Figura 60:	Perfil final de concentração de sólido média radial $\overline{C_s}$ ao longo da direção axial para as três condições de transporte de espécies químicas. C indica presença de convecção, enquanto MD indica macrodifusão.	162
Figura 61:	Campos de linhas de corrente (esquerda) e concentração de soluto adimensional $\frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$ (direita) para diferentes instantes para $t = 1800$ s. As linhas correspondentes à fração de sólido $\epsilon_s \approx 0$ e $\epsilon_s = 0,99$ estão indicadas em conjunto com as linhas de corrente.	166
Figura 62:	Campos de linhas de corrente (esquerda) e concentração de soluto adimensional $\frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$ (direita) para diferentes instantes para $t = 5800$ s. As linhas correspondentes à fração de sólido $\epsilon_s \approx 0$ e $\epsilon_s = 0,99$ estão indicadas em conjunto com as linhas de corrente.	166
Figura 63:	Campos de linhas de corrente (esquerda) e concentração de soluto adimensional $\frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$ (direita) para diferentes instantes para $t = 9300$ s. As linhas correspondentes à fração de sólido $\epsilon_s \approx 0$ e $\epsilon_s = 0,99$ estão indicadas em conjunto com as linhas de corrente.	167
Figura 64:	Perfil de composição no líquido e no sólido, acompanhado dos resultados de Lan (10) e dos modelos analíticos clássicos de Scheil e de Smith, Tiller e Rutter (3), aqui denominado STR.	167
Figura 65:	Curvas de resfriamento medidas durante a solidificação controlada. As linhas cinza horizontais indicam as temperaturas de equilíbrio (<i>solidus</i> , <i>liquidus</i> e do patamar eutético) e a temperatura da zona quente, enquanto as verticais indicam onde ocorreram as mudanças de velocidade de descida.	170
Figura 66:	Evolução da posição da interface ao longo do tempo. A posição inicial para a curva preta foi determinada através da análise metalográfica. . .	171
Figura 67:	Gradiente térmico e velocidade estimada da interface ao longo das corridas. z_t^0 é a posição do início da zona pastosa ($\epsilon_s \approx 0$ no início da solidificação controlada, visto na figura 66 para $t = 0$	172

Figura 68:	Evolução da relação G/V em função do avanço da solidificação controlada. Em destaque, os valores para G/V que provocarão desestabilização incondicionalmente segundo o critério do super-resfriamento constitucional. z_t^0 é a posição do início da zona pastosa ($\epsilon_s \approx 0$ no início da solidificação controlada, visto na figura 66 para $t = 0$	173
Figura 69:	Macrografias observadas, com destaque para as posições calculadas para cada mudança de velocidade identificadas na figura 66 (em amarelo) e a posição identificada de desestabilização da interface plana (em azul). . .	176
Figura 70:	Micrografias eletrônicas observadas no teste sem agitação NA-1, obtidas através do sensor de elétrons retroespalhados. As linhas roxas indicam as posições dos cortes e os cortes menores foram usados para vista transversal. Aumento de 150x.	179
Figura 71:	Micrografias eletrônicas observadas no primeiro teste com agitação A-1, obtidas através do sensor de elétrons retroespalhados. As linhas roxas indicam as posições dos cortes e os cortes menores foram usados para vista transversal. Aumento de 150x.	180
Figura 72:	Regiões nas quais foram feitas análises químicas localizadas para o ensaio sem agitação NA-1.	181
Figura 73:	Seção isotérmica do diagrama ternário Al-Cu-Fe a 600°C.	184
Figura 74:	Perfis de composição de soluto total e de impurezas ao longo da direção axial medidos experimentalmente por ICP-AES. A posição z_0 é a posição inicial da solidificação controlada, obtida da figura 66 para $t = 0$, e as linhas horizontais indicam as composições $k_p C_0$ e C_0	185
Figura 75:	Domínio de resolução utilizado. Em destaque, as subdivisões do tubo interior.	187
Figura 76:	Curvas de resfriamento das simulações numéricas propostas comparados com os experimentos apresentados na figura 65. As linhas contínuas contêm os valores experimentais, enquanto as linhas pontilhadas mostram os valores simulados.	189
Figura 77:	Perfis de composição simulados comparados com os resultados experimentais. C indica presença de convecção (natural e forçada) e MD indica a presença de macrodifusão de soluto.	190

Figura 78:	Evolução da segregação de soluto e da fração de sólido até o início da solidificação controlada com convecção.	191
Figura 79:	Efeito da convecção natural na macrossegregação sem macrodifusão para os testes com agitação.	192
Figura 80:	Distribuição de fração de sólido (abaixo) e velocidade de escoamento no interior da zona pastosa para o ensaio A-1 (acima) após 13500 s de descida controlada. O corte visto no gráfico superior foi feito na região da linha roxa. Só foram analisadas as regiões onde havia zona pastosa ($0 < \epsilon_s < 0,99$).	193
Figura 81:	Efeito da intensidade da agitação sobre o perfil final de composição para o teste A-1.	193
Figura 82:	Malha 2D usada no interior.	209
Figura 83:	Malhas volumétricas 2D utilizadas para o arranjo desencontrado.	216
Figura 84:	Descrição do algoritmo implantado para a resolução numérica das equações diferenciais.	223
Figura 85:	Fluxograma da implantação do método PRIME.	224

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Equações macroscópicas gerais de conservação.	79
Tabela 2:	Definição dos termos interfaciais e dispersivos presentes nas equações da tabela 1.	80
Tabela 3:	Resumo das equações diferenciais utilizadas no modelo matemático em coordenadas cartesianas.	91
Tabela 4:	Resumo das equações diferenciais utilizadas no modelo matemático em coordenadas cilíndricas.	92
Tabela 5:	Propriedades de ligas Al-Cu hipoeutéticas. Viscosidade, difusividades e densidade foram calculadas para a temperatura de fusão do material. . .	95
Tabela 6:	Velocidades de descida planejadas para os ensaios. A última velocidade será mantida até o final da solidificação.	101
Tabela 7:	Condições de contorno usadas para a simulação da condução simples no presente modelo	105
Tabela 8:	Condições de contorno usadas para a simulação similar à de Hortmann, Perić e Scheuerer (74).	107
Tabela 9:	Parâmetros de simulação usados por Hortmann, Perić e Scheuerer (74) e aplicados no presente modelo.	108
Tabela 10:	Resumo das equações diferenciais utilizadas no modelo matemático em coordenadas cilíndricas.	118
Tabela 11:	Equações adimensionais simplificadas para um domínio unidimensional e sem convecção no líquido.	119
Tabela 12:	Condições de contorno aplicáveis ao modelo de Ahmad et al. (63). . . .	144
Tabela 13:	Valores utilizados para o coeficiente de transferência de calor global em cada contorno do domínio nas três simulações realizadas. Os tempos estão em segundos.	150
Tabela 14:	Propriedades usadas para os materiais utilizados para simular os resultados de Lima (75).	150

Tabela 15:	Parâmetros de entrada para simular o caso de Lan (10). T_0 é a temperatura de referência para a densidade, usada para a determinação da convecção natural.	164
Tabela 16:	Velocidades (V) e deslocamentos correspondentes (Δz) medidos durante experimento no forno Bridgman.	169
Tabela 17:	Gradientes térmicos nos termopares durante o ensaio e as velocidades críticas segundo o critério do super-resfriamento constitucional modificado (Eq. (3.36)) na ausência de agitação.	174
Tabela 18:	Composições químicas identificadas nos pontos e regiões presentes na figura 72 e as fases presentes no local segundo o diagrama de equilíbrio (figura 73).	183
Tabela 19:	Parâmetros térmicos determinados para os ensaios feitos no forno Bridgman. K_l^0 e K_s^0 são as condutividades térmicas determinadas por Poirier e McBride (60).	188

Lista de símbolos

k_p	Coeficiente de partição de soluto no equilíbrio
D_k	Difusividade de soluto no interior da fase k [$m^2 \cdot s^{-1}$]
C_0	Concentração de soluto média global [%]
ϵ_k	Fração volumétrica da fase k
C_k	Concentração de soluto na fase k [%]
T	Temperatura local [K]
T_f	Temperatura de fusão no equilíbrio para o material puro [K]
C_{ki}	Concentração de soluto na fase k na região adjacente à interface [%]
V	Velocidade de avanço da interface [$m \cdot s^{-1}$]
x_i	Posição atual da interface sólido-líquido plana [m]
G	Gradiente térmico médio [$K \cdot m^{-1}$]
δ_{BPS}	Espessura da camada estagnada para o modelo BPS [m]
Δ	Espessura da camada estagnada para o modelo BPS adimensionalizada com a espessura de difusão [m]
C_∞	Concentração de soluto no líquido fora da camada estagnada [%]
k_{ef}	Coeficiente de partição de soluto efetivo
$\vec{V}_l$	Velocidade de escoamento do líquido [$m \cdot s^{-1}$]
$\vec{\omega}_l$	Vetor de vorticidade [s^{-1}]
ν	Viscosidade cinemática [$m^2 \cdot s^{-1}$]
β_T	Coeficiente de expansão volumétrica térmica [K^{-1}]
ρ_0	Densidade para uma condição de referência [$kg \cdot m^{-3}$]
ρ_l	Densidade do líquido [$kg \cdot m^{-3}$]
$\vec{g}$	Aceleração gravitacional local [$m \cdot s^{-2}$]
ΔT	Diferença entre a temperatura máxima e mínima do sistema [K]
β_C	Coeficiente de expansão volumétrica por efeito do soluto [% $^{-1}$]
Ra	Número de Rayleigh
$\vec{q}_k$	Fluxo difusivo de calor no interior da fase k [$W \cdot m^{-2}$]

$\vec{j}_k$	Fluxo difusivo de soluto no interior da fase k [$\text{kg} \cdot \% \cdot \text{m}^{-2}$] $\cdot \text{s}^{-1}$
L_f	Calor latente de solidificação [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$]
β	Variação relativa de densidade durante a solidificação
m_l	Inclinação da linha <i>liquidus</i> [$\text{K} \cdot \%^{-1}$]
$V_l^\perp$	Componente da velocidade do líquido paralela à extração de calor [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
Ra_B	Número de Rayleigh para o escoamento no líquido extradendrítico
Ra_M	Número de Rayleigh para o escoamento na zona pastosa
T_{eq}	Temperatura <i>liquidus</i> local
δ	Amplitude das perturbações interfaciais senoidais [m]
ω	Frequência de oscilação das perturbações no espaço [m^{-1}]
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson [m]
G_c	Gradiente de composição no líquido [$\% \cdot \text{m}^{-1}$]
G_k	Gradiente térmico no interior da fase k [$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$]
K_k	Condutividade térmica da fase k [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
S	Super-resfriamento na interface [$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$]
$f(\omega)$	Componentes da equação de Mullins e Sekerka que dependem da curvatura [$\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$]
λ_i	Comprimento de perturbações marginalmente estável [m]
$\langle \Psi_k \rangle$	Média volumétrica da grandeza Ψ no interior da fase k
$\langle \Psi_k \rangle^k$	Média volumétrica intrínseca da grandeza Ψ no interior da fase k
$\hat{\Psi}$	Flutuação da grandeza Ψ no interior da fase k
$\vec{n}_k$	Vetor normal à interface da fase k em qualquer ponto
Γ_k	Taxa de transformação em massa da fase k em outras [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
$\langle h_k \rangle^k$	Entalpia média da fase k [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$]
$\langle \vec{q}_k \rangle$	Fluxo difusivo de calor na fase k [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
$\langle \vec{q}_k^t \rangle$	Fluxo dispersivo de calor na fase k [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
Q_k^q	Taxa de transferência de calor por unidade de volume decorrente de condução na interface com k [$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$]
Q_k^Γ	Taxa de transferência de calor por unidade de volume decorrente de uma mudança de entalpia do sistema [$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$]

$\langle C_k \rangle^k$	Concentração média intrínseca de soluto na fase k [%]
$\langle \vec{j}_k^t \rangle$	Fluxo dispersivo de soluto na fase k [% $\cdot kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]
J_k^j	Taxa de transferência de soluto por unidade de volume decorrente de difusão na interface com a fase k [% $\cdot kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$]
J_k^Γ	Taxa de transferência de soluto por unidade de volume decorrente da transformação de fase k [% $\cdot kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$]
$\langle \vec{V}_k \rangle^k$	Velocidade de translação média intrínseca da fase k [%]
$\tilde{\tau}_k$	Tensor de tensões viscosas no interior da fase [Pa]
$\langle \tilde{\tau}_k^t \rangle$	Fluxo dispersivo de tensões viscosas na fase k [Pa]
P_k	Pressão local [Pa]
$\vec{b}_k$	Soma das forças de campo incidentes sobre a fase k [$N \cdot m^{-3}$]
$\tilde{I}$	Tensor de identidade
$\vec{M}_k^\Gamma$	Geração de quantidade de movimento decorrente da mudança de fase [$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-2}$]
$\vec{M}_k^\tau$	Dissipação de quantidade de movimento causada pela interação com outras fases [$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-2}$]
λ_D	Distância característica de difusão na fase sólida [m]
t_f	Tempo total de solidificação [s]
λ_1	Espaçamento entre braços dendríticos primários [m]
Δ_D	Relação entre o espaçamento dendrítico e a distância de difusão
u	Componente transversal/radial para a velocidade [m $\cdot s^{-1}$]
v	Componente longitudinal/axial para a velocidade [m $\cdot s^{-1}$]
c_l	Calor específico à pressão constante da fase líquida [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
c_s	Calor específico à pressão constante das fases sólidas [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
K_k^*	Condutividade térmica efetiva da fase k [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
$\bar{K}$	Condutividade térmica média no volume elementar representativo [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
$\bar{c}$	Calor específico médio no volume elementar representativo [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
D_l^*	Difusividade efetiva de soluto na fase líquida [$m^2 \cdot s^{-1}$]
P_l^+	Pressão dinâmica [Pa]

$\vec{M}_l^d$	Dissipação de quantidade de movimento causada por forças viscosas [$kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-2}$]
μ	Viscosidade dinâmica [$Pa \cdot s$]
ρ_0	Densidade média para uma condição de referência [$kg \cdot m^{-3}$]
T_0	Temperatura de referência para o cálculo da densidade [K]
$\tilde{K}$	Tensor de permeabilidade [m^2]
λ_2	Espaçamento entre braços dendríticos secundários [m]
ν	Viscosidade cinemática [$m^2 \cdot s^{-1}$]
ρ_c	Densidade do cadinho [$kg \cdot m^{-3}$]
c_c	Calor específico do cadinho [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]
K_c	Condutividade térmica do cadinho [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
α_{nb}	Peso para interpolação <i>upwind</i> / <i>WUDS</i> nos termos convectivos
β_{nb}	Peso para interpolação <i>WUDS</i> nos termos difusivos
V_{T_l}	Velocidade de avanço das isothermas [$m \cdot s^{-1}$]
C_k^*	Concentração média intrínseca de soluto na fase k em forma adimensional
T^*	Temperatura em forma adimensional
t^*	Instante adimensional
z^*	Posição adimensional
Pe	Número de Peclet para mudança de fase
Γ_{kj}^*	Taxa de transformação de fase adimensionalizada
L^*	Comprimento adimensionalizado
R^*	Raio adimensionalizado
R_L^*	Raio adimensionalizado do agitador interno
T_h	Temperatura da região aquecida [K]
T_c	Temperatura da região refrigerada [K]
h	Coeficiente de transferência de calor com o meio externo [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
Bi	Número de Biot
e_k, f_k	Autovalores para a solução de Fourier para condução de calor
Fo	Número de Fourier

α	Difusividade térmica [m^2/s]
Pr	Número de Prandtl
C_m	Concentração de soluto média local [% ⁻¹]
L_x	Comprimento transversal do domínio [m]
L_y	Comprimento longitudinal do domínio [m]
S^*	Super-resfriamento na interface adimensionalizado
C_m^*	Concentração média local adimensionalizada
z'^*	Posição adimensional relativa à posição da interface sólido-líquido ou ponta da frente dendrítica
V_s	Velocidade de parede deslizante para introdução de convecção forçada [$m \cdot s^{-1}$]
$\overline{C_k}$	Concentração média ao longo de uma fatia transversal no fase k [%]
$\overline{\epsilon_k}$	Média da fração de sólido ao longo de uma fatia transversal na fase k
h_N	Coeficiente de transferência de calor pelo topo [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
h_E	Coeficiente de transferência de calor pela parede externa [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
h_S	Coeficiente de transferência de calor pela base [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
$T_{\infty N}$	Temperatura de equilíbrio com o forno pelo topo [K]
$T_{\infty E}$	Temperatura de equilíbrio com o forno pela lateral [K]
$T_{\infty S}$	Temperatura de equilíbrio com água de resfriamento da base [K]
ΔC_m	Segregação de soluto local relativa
V_p	Velocidade de avanço do cadinho [$m \cdot s^{-1}$]
T_e	Temperatura de fusão no patamar eutético [K]
z_s	Distância entre a base do tubo de agitação e o fundo do cadinho [m]
L_s	Comprimento da região deslizante [m]
y_c	Comprimento da região situada na zona fria do forno [m]
L_g	Comprimento da zona de gradiente [m]
r_i	Raio do tubo central [m]
R	Raio interno do cadinho [m]
R_e	Raio externo do cadinho [m]
z_0	Espessura da base do cadinho [m]

L	Comprimento do carga do cadinho [m]
h_h	Coeficiente de transferência de calor na zona quente do forno [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
h_c	Coeficiente de transferência de calor na zona quente do forno [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]
K_k^0	Condutividade térmica obtida na literatura para a fase k [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]
Δt_{eq}	Tempo de equilíbrio térmico [s]
δz_{nb}^+	Distância axial entre o nó de contorno nb e o centro do volume seguinte [m]
δz_{nb}^-	Distância axial entre o nó de contorno nb e o centro do volume anterior [m]
δr_{nb}^+	Distância radial entre o nó de contorno nb e o centro do volume seguinte [m]
δr_{nb}^-	Distância radial entre o nó de contorno nb e o centro do volume anterior [m]
Δt	Passo de tempo para a solução transiente [s]
Δz	Comprimento axial do volume [m]
Δr	Comprimento radial do volume [m]
$\forall$	Volume total de um volume finito [m^3]
nb	Posição no contorno do volume atual
NB	Volume finito vizinho ao atual
A_{nb}	Área de contato no contorno nb [m^2]
u_{nb}	Velocidade transversal no nó de contorno nb [$m \cdot s^{-1}$]
v_{nb}	Velocidade longitudinal no nó de contorno nb [$m \cdot s^{-1}$]
T_{NB}	Temperatura no centróide do volume NB [K]
C_{lNB}	Concentração no líquido no centróide do volume NB [%]
ϵ_{kNB}	Fração da fase k no centróide do volume NB
ϵ_{knb}	Fração da fase k no nó de contorno nb
θ	Peso do passo de tempo seguinte e do anterior na discretização dos termos difusivos
ξ	Peso do método <i>upwind</i> para a fração de sólido calculada nos contornos
Ψ_{NB^e}	Valores de Ψ para a malha desencontrada na direção transversal/radial

Ψ_{NB^n}	Valores de Ψ para a malha desencontrada na direção longitudinal/axial
P_{NB}	Pressão local para o volume NB na malha regular [Pa]
E	Erro relativo máximo no sistema

Todas as unidades apresentadas estão no Sistema Internacional de Pesos e Medidas (SI).
 Salvo menção em contrário, todas as concentrações neste trabalho estarão em percentuais de massa.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	33
2	OBJETIVOS	35
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
3.1	Macrossegregação de soluto	38
3.1.1	Modelos analíticos clássicos	40
3.1.1.1	Regra das alavancas	40
3.1.1.2	Modelo de Scheil	42
3.1.1.3	Modelo para mistura limitada no líquido	43
3.1.1.4	Modelo para zona pastosa com macrodifusão	44
3.1.2	Modelo de camada estagnada	46
3.1.3	Análise da convecção natural	47
3.1.4	Macrossegregação na solidificação com interface sólido-líquido plana . .	50
3.1.4.1	Observação experimental	50
3.1.4.2	Modelos matemáticos numéricos	53
3.1.5	Macrossegregação na solidificação com zona pastosa	55
3.1.5.1	Modelos matemáticos analíticos	55
3.1.5.2	Observação experimental	57
3.1.5.3	Modelos matemáticos numéricos	61
3.2	Instabilidades morfológicas na interface sólido-líquido	64
3.2.1	Critério do super-resfriamento constitucional	64
3.2.2	Teoria das perturbações	68
3.3	Efeito da convecção na estabilidade interfacial	72
3.3.1	Observação experimental	72
3.3.2	Modelos matemáticos	76
4	MATERIAIS E MÉTODOS	77
4.1	Modelo matemático	77
4.1.1	Equações gerais de conservação macroscópicas	77

4.1.2	Desenvolvimento do modelo matemático	80
4.1.2.1	Equação da conservação de massa	82
4.1.2.2	Equação da conservação de energia	82
4.1.2.3	Equação de conservação das espécies químicas	84
4.1.2.4	Equação da conservação da quantidade de movimento	85
4.1.2.5	Resumo das equações finais do modelo, domínio de cálculo e condições de contorno/inicial	88
4.1.2.6	Resolução numérica	93
4.2	Experimentos de solidificação direcional	94
4.2.1	Arranjo experimental	96
4.2.2	Descrição dos experimentos	99
4.2.3	Caracterização dos lingotes	101
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
5.1	Validação parcial do modelo matemático	103
5.1.1	Transporte de calor por condução	104
5.1.2	Convecção natural no líquido	106
5.2	Análise teórica da formação de zona pastosa	109
5.3	Previsão numérica da estabilidade da zona pastosa e da macrossegregação	115
5.3.1	Estabilidade da interface plana/zona pastosa e macrossegregação sem convecção	118
5.3.1.1	Evolução de uma zona pastosa em equilíbrio	119
5.3.1.2	Formação e estabilidade da interface plana/zona pastosa	124
5.3.1.3	Previsão da microsegregação	132
5.3.1.4	Efeito da transformação eutética	134
5.3.2	Efeito da convecção	139
5.4	Simulação da solidificação em moldes	142
5.5	Solidificação direcional para purificação de silício	146
5.5.1	Formação da zona pastosa e da macrossegregação	150
5.5.2	Efeito da macrodifusão	161
5.6	Simulação da solidificação em um forno vertical	163

5.7	Experimentos e simulações da solidificação de liga Al-1% Cu em forno Bridgman	168
5.7.1	Análise térmica	169
5.7.2	Análise metalográfica	174
5.7.3	Macrossegregação de soluto	185
5.7.4	Simulação da solidificação da liga Al-1%Cu no forno Bridgman	186
6	CONCLUSÕES	195
	Referências bibliográficas	199
	APÊNDICE A – DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO	209
A.1	Conservação de energia	210
A.2	Conservação de espécies químicas (líquido)	212
	APÊNDICE B – DISCRETIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DE QUANTIDADE DE MOVIMENTO	215
B.1	Velocidade radial	216
B.2	Velocidade axial	218
	APÊNDICE C – PROCESSO DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA	221
C.1	Resolução da convecção	223
C.1.1	Eixo de simetria/Tubo interno	225
C.1.2	Parede	225
C.1.3	Base	225
C.1.4	Topo	226

1 Introdução

A maioria dos produtos fabricados com metais e suas ligas apresenta algum processo de solidificação entre suas etapas fabris. Nesses produtos, a segregação de soluto formada durante a solidificação é muitas vezes inevitável. A macrossegregação de soluto é um tipo de segregação caracterizada por variações de composição ao longo de distâncias macroscópicas, ou seja, da ordem de alguns centímetros ou maior, sendo frequentemente prejudicial a diversas propriedades do produto final. Apesar de ser indesejada na maioria dos casos, a macrossegregação é imposta propositalmente nos processos de refino por solidificação direcional, como por exemplo aqueles utilizados para obtenção de silício de maior pureza, posteriormente empregado na produção de células solares (1).

A macrossegregação de soluto geralmente se forma na presença de correntes convectivas no líquido, que transportam o soluto ao longo de distâncias macroscópicas (2). Estas correntes convectivas podem causar macrossegregação tanto na solidificação com interface sólido-líquido plana, assim denominada mesmo na presença de curvaturas macroscópicas, quanto na solidificação com zona pastosa, na qual existe uma região intermediária com uma mistura de sólido e líquido entre as regiões completamente sólida e completamente líquida.

A macrossegregação pode formar-se também pelo transporte de soluto por difusão no líquido, porém em condições de solidificação específicas envolvendo velocidades de solidificação relativamente baixas e gradientes de temperatura relativamente elevados, resultando geralmente em uma interface sólido-líquido plana (3). No entanto, a difusão de soluto no líquido é quase sempre assumida desprezível quando ocorre a formação de zona pastosa.

Os padrões de macrossegregação formados durante a solidificação com zona pastosa e durante a solidificação com interface plana podem diferir significativamente. Como exemplo, pode-se citar o padrão tradicionalmente observado durante a solidificação em forno Bridgman com interface sólido-líquido plana e sem convecção, onde aparecem o transiente inicial, a região de estado-estacionário e o transiente final. Caso a solidificação ocorresse nas mesmas condições de velocidade de solidificação e gradiente de temperatura, mas com a formação de uma zona pastosa, não se observaria qualquer macrossegregação (4). Desta forma, nota-se que uma previsão do padrão de macrossegregação correto formado em um determinado processo de solidificação somente é possível quando se sabe se a solidificação

ocorrerá com ou sem a formação de uma zona pastosa.

Uma ferramenta que se tornou muito importante para a previsão da macrossegregação em lingotes e peças é a modelagem matemática macroscópica da solidificação, que considera inúmeros fenômenos, mas principalmente o transporte de calor e espécies químicas, a fluidodinâmica e a transformação de fase de líquido para sólido (2). Os modelos matemáticos para a previsão da macrossegregação podem ser divididos em dois grupos, um que considera *a priori* a existência da zona pastosa (5, 6, 7) e outro onde se assume que a interface sólido-líquido é plana (8, 9, 10). Esta hipótese é feita nos estágios iniciais de construção dos modelos e resulta em conjuntos de equações diferentes na região da zona pastosa ou da interface plana, dependendo da hipótese assumida.

A discussão apresentada demonstra a importância em se conhecer o tipo de solidificação para a escolha de um modelo matemático mais adequado para prever a macrossegregação de soluto. Em muitos casos, sabe-se previamente qual o tipo de solidificação, mas quando este não é conhecido, algum critério deve ser aplicado para a sua identificação, como por exemplo o clássico critério do super-resfriamento constitucional. Esta situação torna-se mais complexa quando o tipo de solidificação sofre alterações durante um mesmo processamento, como muitas vezes é o caso da solidificação direcional para a purificação do silício de grau metalúrgico, onde inicialmente tem-se uma possível interface plana que evolui para a formação de uma zona pastosa com células ou dendritas (1, 11). Neste tipo de processo, percebe-se que a purificação pára quando ocorre a formação da zona pastosa.

Um exame detalhado da literatura mostra que não há modelos matemáticos macroscópicos que sejam capazes de prever, com um único conjunto de equações, a formação da macrossegregação na solidificação com zona pastosa ou com interface plana, muito menos de realizar a transição de um tipo de solidificação para o outro. A literatura atual exige que se saiba ou preveja o tipo de solidificação para posteriormente escolher o modelo mais adequado para simular, entre outros, a formação da macrossegregação.

2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é propor, implantar e validar um modelo matemático para prever a macrossegregação de soluto causada pelos mecanismos de transporte por difusão e por convecção no líquido durante a solidificação de ligas binárias com zona pastosa ou com interface sólido-líquido plana a partir de um único conjunto de equações. Pretende-se mostrar ainda que este modelo é capaz de realizar automaticamente a transição entre os dois tipos de solidificação. Um outro objetivo importante é o de avaliar o modelo a partir de comparações com dados experimentais de solidificação direcional disponíveis na literatura e com dados experimentais obtidos no presente trabalho para a solidificação direcional controlada da liga Al-1%(massa) Cu em um forno do tipo *Bridgman*.

3 Revisão bibliográfica

A solidificação de ligas metálicas é um dos principais fenômenos que ocorrem nos processos de fundição, que têm sido utilizados há milhares de anos, inicialmente com ligas mais facilmente obtidas, como as ligas de cobre (12). Até hoje, os processos de fundição estão entre os mais econômicos para a obtenção de peças com geometrias complexas. O controle desse processo é fundamental mesmo em casos onde haverá processamentos posteriores, pois a estrutura de solidificação e seus defeitos podem persistir parcialmente no produto acabado.

A solidificação em condições especialmente controladas, como aquela que ocorre no processo Czochralski, é também usada para o crescimento de monocristais de silício para a indústria eletrônica. Podem ser citados ainda os processos de solidificação direcional utilizados para a purificação de ligas metálicas. A importância desses processos influenciou fortemente a pesquisa da teoria de solidificação, que passou de um campo de estudo com uma visão predominantemente empírica para uma visão científica (13).

Em um ponto de vista termodinâmico, a solidificação é movida pela diminuição da energia livre do sistema sólido-líquido. Flutuações térmicas podem causar a formação de embriões cristalinos, isto é, regiões no líquido com um arranjo atômico próximo ao de um sólido cristalino, sendo que esses podem se desfazer ou crescer, formando um núcleo de sólido. A formação dos núcleos cristalinos, denominada nucleação, pode ser homogênea, ocorrendo em uma região interna do líquido, ou heterogênea (14), ocorrendo sobre interfaces sólido-líquido previamente existentes.

Durante a solidificação, a interface entre o sólido e o líquido apresenta diferentes morfologias dependendo das condições de solidificação e da composição da liga metálica, que podem originar condições onde perturbações no formato dessa interface crescerão, originando estruturas alongadas, ou preservando uma interface plana, na qual não se observam perturbações interfaciais.

A morfologia dendrítica, que se caracteriza pela presença de braços alongados ramificados que crescem em direções cristalográficas preferenciais, é a mais comumente observada nos processos de solidificação (13). Em condições de solidificação mais controladas, entretanto, produz-se a morfologia plana ou a morfologia celular, identificada por braços

alongados sem ramificações que crescem na direção do fluxo de extração de calor. Essas morfologias podem ser vistas na figura 1.

Figura 1 – Morfologias das interfaces sólido-líquido plana, celular e dendrítica. Os materiais apresentados são misturas succinonitrila-salol (S-Sa) e ácido pivalico-etanol (P-E).

Fonte: Liu e Kirkaldy (15).

3.1 Macrosegregação de soluto

Devido às diferenças de solubilidade entre as fases sólida e líquida, normalmente há transporte de soluto entre o sólido formado e o líquido remanescente durante a solidificação. Essa diferença de solubilidade é utilizada para se definir o coeficiente de partição de soluto, k_p (13), dado pela razão entre as concentrações de soluto no sólido e no líquido quando estes estão em equilíbrio termodinâmico em uma dada temperatura.

Essa diferença de solubilidade tende a causar variação localizada de concentração próxima à interface sólido-líquido, já que o transporte de soluto é limitante na maioria dos casos, originando um fluxo de soluto próximo à mesma que pode ser difusivo e/ou convectivo. Essa variação e, por consequência, o transporte de soluto, é geralmente influenciada por parâmetros de processo, de modo que o perfil final de concentração no sólido pode variar de acordo com o processo, resultando em segregação. Quando esta variação de composição ao longo do sólido ocorre em escala microscópica, ela é denominada microsegregação. Esta variação, observada através de braços dendríticos, pode apresentar efeitos deletérios nas propriedades finais, mas pode ser em parte corrigida por tratamentos térmicos (16).

Quando a segregação de soluto ocorre em distâncias macroscópicas, ela passa a ser denominada macrosegregação, envolvendo escalas de distância da ordem de vários centímetros ou metros. Esta frequentemente resulta em variações de propriedades ao longo do material, com efeitos deletérios ao produto final (17). Ela ocorre na maioria dos processos envolvendo a solidificação de materiais metálicos e, por causa da relativamente baixa difusividade de soluto na maioria dos sólidos e das grandes distâncias envolvidas, é inviável a correção por tratamentos térmicos.

Exemplos de macrossegregação podem ser vistos na figura 2. Na figura 2(a), na qual é apresentado um padrão qualitativo de concentrações observado em lingotes de aço produzidos de forma convencional, são indicadas diversas regiões de composição diferente da composição média. Observa-se uma zona de segregação negativa na parte inferior, causada pela decantação de grãos equiaxiais procedentes do início da solidificação e, portanto, com uma menor concentração de soluto em relação à concentração média. Há zonas segregadas no formato de “A”, causadas por fluxos convectivos presentes no interior da zona pastosa, e segregação de topo, decorrentes de fluxos de soluto próximos ao final da solidificação, onde ocorre acúmulo de soluto. Na figura 2(b), que apresenta uma macrografia de um lingote de aço produzido por lingotamento contínuo, a linha de manchas pretas indicada é causada pelo acúmulo de soluto decorrente da macrossegregação na região central (2).

Figura 2 – Perfis de macrossegregação observados experimentalmente em lingotes de aço.

Fonte: Beckermann (2).

A macrossegregação de soluto é mais frequentemente causada por fluxos convectivos no interior da zona pastosa, induzidos pelos seguintes mecanismos (14):

- **Contração de solidificação:** A sucção do líquido (causada pela contração do sólido) enriquecido diante da zona pastosa tende a resultar na chamada *segregação inversa*;
- **Convecção natural ou forçada:** O movimento do líquido forçado ou natural, induzido por gradientes de densidade causados por gradientes de temperatura ou concentração, pode causar macrossegregação;

- **Movimentação de grãos:** Grãos equiaxiais possuem tendência a decantar ou flotar, podendo causar macrossegregação pois transportam soluto de uma região a outra;
- **Deformação do sólido:** A deformação do sólido pode provocar ingresso ou expulsão de líquido ou sólido da zona pastosa, resultando no transporte de soluto e causando a macrossegregação.

Diante dos mecanismos descritos, a prevenção da macrossegregação é geralmente voltada à inibição do escoamento do líquido e da movimentação da fase sólida a partir do controle da composição das ligas e dos gradientes térmicos e da aplicação de campos magnéticos e barreiras ao movimento do líquido (2).

Durante a solidificação com interface sólido-líquido plana, ou seja, sem a formação de zona pastosa, a macrossegregação pode ocorrer não somente pelo transporte convectivo, mas também devido ao transporte por difusão de soluto no líquido à frente da interface (3). Quando a zona pastosa se forma, entretanto, este tipo de macrossegregação é considerada desprezível e, portanto, a difusão no líquido em distâncias macroscópicas (macrodifusão) é desconsiderada nos modelos de solidificação com zona pastosa. No entanto, em condições onde a zona pastosa consiste de células, que aparecem em velocidades de solidificação relativamente baixas e gradientes relativamente elevados, este tipo de macrossegregação poderia ocorrer, mas nunca foi estudado em experimentos ou por modelos teóricos.

3.1.1 Modelos analíticos clássicos

O transporte de soluto durante a solidificação é modelado através da equação de conservação das espécies químicas. A partir desta equação, foram propostos alguns modelos analíticos para casos específicos da solidificação direcional com interface plana. Estes modelos, entretanto, apresentam diversas simplificações que restringem seu uso a situações-limite de segregação de soluto, como a mistura completa no sólido e no líquido (solidificação em equilíbrio) ou a mistura parcial por processos de difusão.

3.1.1.1 Regra das alavancas

A solidificação em equilíbrio considera a ocorrência de difusão completa no líquido e no sólido. Esta condição dificilmente é observada em sistemas reais, ocorrendo quando o comprimento característico do sistema é muito inferior à distância de difusão no sólido e

no líquido, ou seja (18):

$$L^2 \ll D_s t_f \quad (3.1)$$

$$L^2 \ll D_l t_f \quad (3.2)$$

onde t_f é o tempo para a solidificação do sistema considerado, que poderia representar apenas a região entre dois braços de dendrita, e D_s e D_l são as difusividades de soluto no sólido e no líquido, respectivamente.

Durante a solidificação, a diferença de solubilidade entre o sólido e o líquido resultará em um sólido inicial com concentração $k_p C_0$, onde k_p é o coeficiente de partição de soluto (13). Com o avanço da solidificação, tanto o sólido quanto o líquido se tornarão progressivamente mais enriquecidos (18) e o final da solidificação ocorrerá quando o sólido atingir a composição inicial, C_0 . Essa evolução de composição pode ser vista na figura 3.

Figura 3 – Evolução do perfil de composição com o avanço da solidificação em equilíbrio.

Fonte: Flemings (18).

Para uma temperatura fixa, a concentração entre as fases pode ser correlacionada por um balanço de soluto:

$$C_s \epsilon_s + C_l (1 - \epsilon_s) = C_0 \quad (3.3)$$

Rearranjando-se a equação acima, obtém-se a chamada regra das alavancas:

$$\epsilon_s = \frac{C_0 - C_l}{C_s - C_l} \quad (3.4)$$

Considerando-se que o diagrama de fases apresente linhas *liquidus* e *solidus* retas, de modo que k_p e as inclinações destas linhas, m_l (*liquidus*) e m_s (*solidus*) sejam constantes, a equação (3.4) pode ser rearranjada para:

$$\epsilon_s = \frac{1}{1 - k_p} \cdot \frac{T - T_l}{T - T_f} \quad (3.5)$$

onde T_f é a temperatura de fusão do material puro.

3.1.1.2 Modelo de Scheil

O modelo de Scheil para solidificação considera um volume de controle fechado no qual se assume mistura completa no líquido, mas com a difusão desprezível no sólido, correspondendo a um grande número de situações experimentais. Para esta condição, o sólido formado inicialmente apresenta composição $k_p C_0$ e o líquido originado torna-se progressivamente mais enriquecido graças ao soluto rejeitado pelo sólido. Como não há redistribuição de soluto no sólido, as regiões solidificadas previamente manterão sua concentração inalterada e o sólido formado a seguir terá uma composição maior, originando o gradiente de concentração apresentado na figura 4 (18).

Figura 4 – Perfil de composição esperado pelo modelo de solidificação de Scheil, sendo C_e a concentração de sólido do eutético.

Fonte: Flemings (18).

Uma análise quantitativa pode ser obtida com um balanço de espécie química, originando a equação (18):

$$(1 - \epsilon_s) \frac{dC_l}{d\epsilon_s} = C_l - C_{si} \quad (3.6)$$

Considerando um coeficiente de partição constante, o perfil de concentração do modelo de Scheil pode ser determinado por (18):

$$C_{si} = k_p C_0 (1 - \epsilon_s)^{k_p - 1} \quad (3.7)$$

A equação (3.7) mostra que o sólido enriquece continuamente. Caso o coeficiente de partição não possa ser considerado constante, a equação (3.6) ainda pode ser utilizada, mas exigirá uma resolução numérica (18).

3.1.1.3 Modelo para mistura limitada no líquido

Neste modelo, o transporte de soluto no sólido é desconsiderado e o líquido apresenta mistura limitada pela difusão e ausência de convecção. Com isso, o soluto rejeitado pelo sólido recém-formado é transportado apenas por difusão da interface para o interior do líquido, formando uma camada de líquido junto à interface que se enriquece em soluto gradualmente. Sob tais condições, três regiões distintas podem ser vistas no perfil de concentração de soluto (macrossegregação) no sólido ao final da solidificação ocorrida com velocidade constante: (1) uma região de transiente inicial, onde a concentração de soluto é menor que a concentração média global, mas aumenta gradativamente na direção de solidificação conforme a camada enriquecida no líquido se desenvolve; (2) uma região de estado estacionário, onde o sólido formado tem concentração constante e igual à média global, e (3) uma região de transiente final, onde a concentração de soluto cresce rapidamente devido à interação com a parede do recipiente contendo o líquido, podendo ocorrer alguma transformação de fase invariante, como a reação eutética. Estas regiões podem ser vistas na figura 5.

Figura 5 – Regiões identificáveis ao final de uma solidificação planar. Na figura, C_e é a concentração de soluto no ponto eutético e L é o comprimento total.

Fonte: Flemings (18).

Existem modelos matemáticos analíticos para o perfil de concentração de soluto no sólido e no líquido durante o transiente inicial (3) e para o perfil de concentração no líquido à frente da interface após o estado estacionário ser atingido (19). As equações resultantes destes modelos estão apresentadas abaixo, respectivamente:

$$C_s = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{V}{D_l}} x \right) + (2k_p - 1) \exp \left[k_p (1 - k_p) \frac{V}{D_l} x \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{2k_p - 1}{2} \sqrt{\frac{V}{D_l}} x \right) \right\} \quad (3.8)$$

$$C_l = C_o \left\{ 1 + \frac{1 - k_p}{k_p} \exp \left[-\frac{V}{D_l} (x - x_i) \right] \right\} \quad (3.9)$$

onde x é a posição em um dado instante em relação a um referencial estacionário fixo no local onde se forma o primeiro sólido, como a base do molde; x_i é a posição da interface em um dado instante, C_l é a concentração de soluto no líquido, C_s é a concentração de soluto no sólido e D_l é a difusividade de soluto no líquido.

3.1.1.4 Modelo para zona pastosa com macrodifusão

Os modelos da regra das alavancas e de Scheil podem ser aplicados no interior de uma zona pastosa para prever a redistribuição de soluto, mais especificamente a microsegregação, definindo-se um volume de controle entre braços de dendrita (figura 6). Nestes modelos, considera-se que o transporte de soluto no líquido presente no volume de controle é completo, resultando em um líquido completamente misturado. Além disso, considera-se que o volume de controle é fechado e, portanto, não há formação de macrossegregação.

Bower, Brody e Flemings (20) propuseram um modelo para redistribuição de soluto assumindo também a mistura completa do líquido no interior do volume de controle, porém considerando o transporte de soluto para dentro e fora deste volume. Este transporte de soluto era causado pela macrodifusão no interior da zona pastosa, na direção paralela ao gradiente de temperatura (figura 6). O modelo foi capaz de prever a microsegregação de soluto entre os braços de dendritas ou células localizadas no interior da zona pastosa, mas não houve macrossegregação, pois considerou-se que o sistema atingiu estado estacionário.

Assumindo-se que o líquido no volume de controle apresenta mistura completa, sua composição pode ser obtida pela composição de equilíbrio. Determinando-se o gradiente de composição na direção x no interior da zona pastosa, ou seja, quando $x < x_t$ (18):

$$\frac{\partial C_l}{\partial x} = \frac{G}{m_l} \quad (3.10)$$

Figura 6 – Volumes de controle utilizados para a solução de Bower, Brody e Flemings (20). Na figura, $\bar{C}_l$ é a concentração média do líquido na posição x , $\bar{C}_l$ é a concentração de soluto no líquido diante da ponta dendrítica, C_l^* é a composição do líquido em contato com a interface sólido-líquido e C_e é a composição do sólido para uma transformação invariante, geralmente a eutética.

Fonte: Flemings (18).

Nas condições de estado estacionário, não há acúmulo de soluto no interior da zona pastosa, permitindo o cálculo da concentração de soluto no líquido adjacente à extremidade da zona pastosa pela equação (18):

$$C_t = (1 - a) C_0 \quad (3.11)$$

onde $a = \frac{D_l G}{m_l C_0 V}$. O parâmetro a indica, entre outros, o efeito da difusão de soluto no líquido na direção paralela ao do crescimento. Conforme a é reduzido, a solução tende à equação de Scheil, que não considera a difusão de soluto no líquido na direção de crescimento.

A equação de conservação das espécies químicas pode ser escrita na zona pastosa como (18):

$$C_l (1 - k_p) \frac{\partial \epsilon_l}{\partial t} + \epsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_l \epsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \right) \quad (3.12)$$

Considerando que no estado-estacionário tem-se $\frac{\partial \epsilon_l}{\partial t} = -V \frac{\partial \epsilon_l}{\partial x}$, a solução da equação acima é dada por (18):

$$C_{si} = k_p C_0 \left[\frac{a}{k_p - 1} + \left(1 - \frac{a k_p}{k_p - 1} \right) (1 - \epsilon_s)^{k_p - 1} \right] \quad (3.13)$$

onde C_{si} é a concentração de soluto no sólido adjacente à interface sólido-líquido em função da fração de sólido ϵ_s no interior do volume de controle indicado na figura 6. Um perfil calculado pela equação (3.13) para uma liga Al-4,5% Cu pode ser visto na figura 7, podendo ser observado que, mesmo para reduzidas concentrações de elementos de liga, ainda haverá alguma fração de sólido eutético formado (18).

Figura 7 – Perfis de microsegregação obtidos para a equação de Bower, Brody e Flemings (20) para diferentes valores de a . Para $a = 0$, observa-se o perfil de microsegregação previsto pelo modelo de Scheil.

Fonte: Flemings (18).

3.1.2 Modelo de camada estagnada

Um dos primeiros modelos para avaliar o efeito da convecção do líquido na redistribuição de soluto foi proposto por Burton, Prim e Slichter (21), que consideraram a existência de uma camada estagnada de líquido com espessura δ_{BPS} próxima à interface sólido-líquido, na qual ocorre apenas transporte difusivo, seguida por um líquido externo, de composição C_∞ , no qual existe mistura completa, provavelmente causada pela convecção (21). A equação de transporte a ser resolvida, para um referencial fixo na interface, que avança com

velocidade V , é (21):

$$D_l \frac{d^2 C_l}{dx^2} + V \frac{dC_l}{dx} = 0 \quad (3.14)$$

e as seguintes condições de contorno:

$$C_l|_{x=\delta_{BPS}} = C_\infty \quad (3.15)$$

$$D_l \left. \frac{dC_l}{dx} \right|_{x=0} = (C_s - C_0) V \quad (3.16)$$

Resolvendo-se a equação (3.14) (21):

$$\frac{C_0 - C_{si}}{C_\infty - C_{si}} = e^\Delta \quad (3.17)$$

sendo $\Delta = \delta_{BPS} \frac{V_p}{D_l}$ denominado parâmetro convectivo-difusivo, que representa uma relação entre a espessura da camada estagnada e uma distância característica de difusão. O valor de δ_{BPS} é crescente com a redução do transporte convectivo, sendo que, para um caso puramente difusivo, a camada estagnada ocuparia todo o sistema, ou seja, $\delta_{BPS} \rightarrow \infty$.

Esse modelo, aqui denominado BPS, possui como maior limitação a dificuldade de se determinar a espessura da camada limite estagnada, δ_{BPS} , para um determinado sistema de solidificação de interesse. Em alguns sistemas, é possível se estimar a espessura através de observações experimentais (22).

3.1.3 Análise da convecção natural

O transporte de soluto pela convecção do líquido é o mecanismo mais importante causador da macrossegregação (2, 14). Nos modelos clássicos apresentados e no modelo de camada estagnada, a convecção é tratada em uma condição limite, onde ela é suficientemente severa para ocasionar a mistura completa em todo ou parte do líquido. Na maioria dos processos de fundição, tem-se a convecção natural movida por gradientes de densidade, ocasionados por gradientes de temperatura ou concentração de soluto. Este item apresentará alguns conceitos fundamentais para previsão do aparecimento da convecção natural no líquido durante a solidificação.

Uma melhor compreensão do surgimento da convecção natural é possível a partir de uma análise qualitativa da equação da vorticidade, obtida pelo rotacional da equação de Navier-Stokes considerando que existam gradientes de densidade. Esta equação, que é vá-

lida no líquido fora ou no interior da zona pastosa, mostra explicitamente o efeito na convecção do gradiente de densidade, que pode ser causado por gradientes de temperatura e/ou gradientes de concentração de soluto. A equação da vorticidade está apresentada a seguir (14):

$$\frac{\partial \vec{\omega}_l}{\partial t} + (\vec{V}_l \cdot \vec{\nabla}) \vec{\omega}_l - (\vec{\omega}_l \cdot \vec{\nabla}) \vec{V}_l - \nu \nabla^2 \vec{\omega}_l = \frac{1}{\rho_0} \vec{\nabla} \rho_l \times \vec{g} \quad (3.18)$$

sendo $\vec{V}_l$ a velocidade do líquido, $\vec{\omega} = \vec{\nabla} \times \vec{V}_l$ o vetor vorticidade, ν a viscosidade cinemática do líquido, ρ_l a densidade do líquido, ρ_0 a densidade do líquido numa condição de referência e $\vec{g}$ a aceleração gravitacional. O aparecimento ou não da convecção natural depende do termo à direita na equação (3.18). Quando $\vec{\nabla} \rho_l \times \vec{g} \neq 0$, o gradiente de densidade e a aceleração gravitacional não são paralelos e devem causar o aparecimento da convecção natural. Esta condição existe, por exemplo, em sistemas nos quais a extração de calor ocorre pelas paredes laterais do molde, resultando no surgimento da convecção natural com escoamento rotacional ($\frac{\partial \vec{\omega}_l}{\partial t} \neq 0$).

Quando $\vec{\nabla} \rho_l \times \vec{g} = 0$, a convecção natural não ocorre. Entretanto, a situação de fluido estagnado pode ser instável, ou seja, a convecção natural pode surgir na presença de pequenas perturbações no campo de densidade. A estabilidade ou não do fluido estagnado depende do termo do produto $\vec{\nabla} \rho_l \cdot \vec{g}$ (14). Quando $\vec{\nabla} \rho_l \cdot \vec{g} > 0$, pequenas perturbações no campo de densidade que resultem em $\vec{\nabla} \rho_l \times \vec{g} \neq 0$ induzem algum movimento no líquido que é atenuado pela gravidade, tornando o fluido estagnado novamente. Porém, quando $\vec{\nabla} \rho_l \cdot \vec{g} < 0$, este movimento é amplificado causando a convecção natural. Uma análise mais aplicada do termo $\vec{\nabla} \rho_l \cdot \vec{g}$ pode ser conduzida quando se expressa o gradiente de densidade como função dos gradientes de temperatura e concentração de soluto. Neste caso, a dependência da densidade do líquido em relação à temperatura e à concentração de soluto pode ser linearizada a partir da equação abaixo:

$$\rho_l = \rho_0 [1 - \beta_T (T - T_0) - \beta_C (C_l - C_0)] \quad (3.19)$$

sendo T e C_l a temperatura e concentração de soluto no líquido; e T_0 e C_0 a temperatura e composição para uma condição de referência. Neste caso, assumindo-se $\vec{g} = -g\vec{e}_z$, o produto $\vec{\nabla} \rho_l \cdot \vec{g}$ pode ser calculado como:

$$\vec{\nabla} \rho_l \cdot \vec{g} = \rho_0 g \left(\beta_T \frac{\partial T}{\partial z} + \beta_C \frac{\partial C_l}{\partial z} \right) \quad (3.20)$$

Uma análise do lado direito desta equação permite identificar, para $\vec{\nabla}\rho_l \times \vec{g} = 0$, diversos cenários relativos ao aparecimento da convecção natural. Quando o líquido é puro ou tem composição uniforme ($\frac{\partial C_l}{\partial z} = 0$) (14), dois exemplos de cenários estão apresentados a seguir:

- $\frac{\partial T}{\partial z} > 0$: Situação típica de solidificação direcional com extração de calor pela base do molde, resultando em um líquido mais denso na região inferior, o que não causará a formação de convecção natural e produzirá um líquido estagnado estável;
- $\frac{\partial T}{\partial z} < 0$: Neste caso, o líquido menos denso, que tem tendência à ascender, estará nas regiões inferiores, resultando em convecção natural, porém pode-se ter uma situação *estável* ou *instável*. A convecção, neste caso, surgirá (situação instável) caso pequenas instabilidades, que tornam $\vec{\nabla}\rho_l \times \vec{g} \neq 0$, resultem em uma força motriz maior do que as forças viscosas, tornando o número de Rayleigh, $Ra = \frac{g\beta_T\Delta TL^3}{\nu_l\alpha} > 1708$.

No caso da solidificação de ligas metálicas, a redistribuição de soluto entre o sólido e o líquido causa o aparecimento de gradientes de concentração no líquido, que resultam em gradientes de densidade possíveis de introduzir a convecção natural, ou seja, $\frac{\partial C_l}{\partial z} \neq 0$ na equação (3.20). Quando se deseja analisar o fluxo de convecção natural no interior da zona pastosa, esta equação pode também ser utilizada, porém, ao assumir equilíbrio local na interface sólido-líquido e líquido interdendrítico completamente misturado, a relação $\frac{\partial T}{\partial z} = m_l \frac{\partial C_l}{\partial z}$ é válida, onde m_l é a inclinação da linha liquidus do diagrama de fases. Neste caso, a equação (3.20) torna-se (14):

$$\vec{\nabla}\rho_l \cdot \vec{g} = -\rho_0\beta_T \frac{\partial T}{\partial z} g \left(1 + \frac{\beta_C}{m_l\beta_T}\right) \quad (3.21)$$

Considerando a solidificação na direção vertical e assumindo-se o caso mais comum, onde $\beta_T > 0$, $m_l < 0$ e $k_p < 1$, as seguintes situações podem ocorrer no interior da zona pastosa quanto à convecção natural (14):

- $\beta_C < 0$ e $\frac{\partial T}{\partial z} > 0$: Esta é a situação típica da solidificação direcional com extração pela base do molde em que o soluto é mais denso que o solvente. Neste caso, um líquido mais denso estará presente nas regiões mais frias e também de maior fração de sólido da zona pastosa. Neste caso $\vec{\nabla}\rho_l \cdot \vec{g} > 0$ e tanto o campo de temperatura como o de concentração de soluto impedem o movimento de convecção, como ocorre durante a solidificação vertical e ascendente de ligas do sistema Al–Cu (14);

- $\beta_C > 0$ e $\frac{\partial T}{\partial z} > 0$: Neste caso, tem-se um líquido enriquecido em soluto mais leve nas regiões inferiores da zona pastosa e a convecção natural pode ocorrer na zona pastosa mesmo com a extração de calor pela base do molde. Esta condição é observada durante a solidificação direcional ascendente de alguns tipos de bronzes e aços (14);
- $\beta_C < 0$ e $\frac{\partial T}{\partial z} < 0$: Neste caso, o campo de concentrações tende a frear a convecção enquanto o campo de temperaturas impulsiona este movimento. Quando $\frac{\beta_C}{m_l \beta_T} < -1$, a convecção natural é suprimida (14).

3.1.4 Macrossegregação na solidificação com interface sólido-líquido plana

Durante a grande maioria dos processos de solidificação forma-se zona pastosa. A solidificação com interface plana ocorre em dispositivos onde se tem solidificação direcional com algum tipo de controle da velocidade de solidificação e/ou do gradiente de temperatura.

Atualmente, as principais aplicações comerciais do crescimento plano envolvem a produção de materiais semicondutores, que utilizam esse processo para eliminação de impurezas (1) ou para o crescimento de monocristais (23), que exigem fornos especiais com alto grau de controle. Exemplos típicos destes dispositivos são os fornos Bridgman e de gradiente (“vertical gradient furnace”) (8).

Especificamente os casos de solidificação direcional vertical e ascendente são aqueles de maior interesse para o presente trabalho, portanto, as observações experimentais e modelos matemáticos relativos a este tipo de solidificação serão apresentados nos próximos itens.

3.1.4.1 Observação experimental

A solidificação com interface sólido-líquido plana foi estudada por Yue e Clark (24), que estudaram o crescimento plano durante a solidificação controlada horizontal de ligas de magnésio com cobre, níquel e zinco, com o controle feito através da remoção do material de um forno tubular (24). O sistema utilizado, como exposto anteriormente, introduz correntes convectivas consideráveis, aumentando o transporte de soluto no líquido.

Os perfis de composição obtidos podem ser vistos na figura 8, onde se pôde observar dois efeitos: (a) os testes feitos com as velocidades mais reduzidas não apresentaram diferença considerável de composição ao final entre si, e (b) a composição média local do sólido apresentou uma variação exponencial em função do avanço da solidificação, originando as linhas retas observadas na figura 8(b) (24). Esses resultados estão em conformidade com

o esperado pelo modelo de Scheil, que independe da taxa de resfriamento e no qual a seguinte relação pode ser obtida (24):

$$\ln C_l = \ln C_0 + (k_p - 1) \cdot \ln(1 - \epsilon_s) \quad (3.22)$$

Nas menores velocidades, os coeficientes de partição estimados pela equação acima apresentaram boa concordância com os valores teóricos, indicando a validade do modelo de Scheil. Nas velocidades mais elevadas, entretanto, os perfis de composição mostraram valores consideravelmente maiores, além de coeficientes de partição efetivos diferentes (24). Yue e Clark (24) atribuíram isso à formação de uma camada super-resfriada por causa da alta velocidade de solidificação, insuficiente para homogeneizar o líquido e que, segundo Burton, Prim e Slichter (21), causa um incremento no coeficiente de partição efetivo (25).

Figura 8 – Variação da composição média local durante a solidificação de liga Mg–Cu.

Fonte: Yue e Clark (24).

Esse incremento no coeficiente de partição efetivo foi posteriormente analisado por Dean, Kerr e Hellawell (25) para uma liga Pb-1% Sb solidificada sob diferentes velocidades de crescimento e gradientes térmicos. Seus resultados são apresentados na figura 9.

Observa-se que, para menores taxas de resfriamento, a composição apresenta seu mínimo valor, bastante próximo ao valor de equilíbrio. O aumento da taxa de resfriamento produziu um incremento inicialmente reduzido, seguido por uma quebra com rápido au-

mento do coeficiente de partição efetivo para valores próximos da unidade, o que significa ausência de macrosegregação (25).

Para as taxas de resfriamento mais elevadas, nas quais a velocidade das isothermas V_i estará acima de $1 \mu\text{m/s}$, a análise macrográfica indicou que houve desestabilização da interface sólido-líquido plana, com a formação de células (25), onde o acúmulo de soluto entre as células gera um aumento na composição média local para valores próximos à média global. Assim, a máxima segregação negativa ocorre durante a solidificação plana.

Figura 9 – Variação do coeficiente de partição efetivo em função de parâmetros experimentais térmicos para uma liga Pb-1% Sb.

Fonte: Dean, Kerr e Hellawell (25).

Os ensaios já apresentados foram feitos em condições que originaram correntes convectivas consideráveis. Weinberg (4), por sua vez, fez experimentos de solidificação controlada de ligas Sn–Ag em cadinhos suficientemente finos para limitar a convecção do líquido através do aumento das tensões viscosas. O crescimento foi feito na direção horizontal para permitir que nos cadinhos mais grossos ocorresse a convecção natural (4). Dois desses resultados podem ser vistos na figura 10.

Estudos posteriores analisaram a formação das correntes de convecção natural ou forçada (26, 27) no interior do líquido e seu efeito no formato da interface ao longo da solidificação (28, 29), além da formação de padrões de segregação característicos da produção de semicondutores, como a formação de estrias no crescimento Czochralski, que são atribuí-

das a variações térmicas súbitas causadas por correntes convectivas intensas (23).

Hui et al. (28) obtiveram resultados de segregação similares aos propostos pelos modelos clássicos, mas identificaram que a convecção introduzida no início da fusão pode persistir ao longo da solidificação, o que exige maior controle de processo para evitá-la. A curvatura inicial da interface, introduzida pela diferença de condutividade térmica entre carga e cadinho, por sua vez, é amplificada pelo transporte convectivo de soluto, que produzirá uma região enriquecida em soluto próxima ao centro ou à parede (29).

Figura 10 – Perfis de segregação de soluto observados durante o crescimento plano horizontal de uma liga Sn–Ag com diferentes condições experimentais comparados com modelos clássicos para D_l e k_p apresentados. R e G são o raio interno e o gradiente térmico, respectivamente. São apresentados um ensaio “congelado” durante o processo (G-28/G-33) e um ensaio final (G-32/G-34) para as mesmas condições.

Fonte: Weinberg (4).

3.1.4.2 Modelos matemáticos numéricos

Os modelos analíticos para previsão da macrossegregação com interface plana foram apresentados no item 3.1.1. Estes modelos representam casos limites, onde os detalhes do transporte de calor e massa ou das condições de contorno não são considerados. Modelos matemáticos mais precisos e realistas foram construídos com base em técnicas numéricas para resolução de suas equações, viabilizadas pelo avanço dos computadores. Alguns dos principais modelos e seus resultados serão apresentados.

O primeiro trabalho encontrado que considerou a solidificação e a convecção em resoluções numéricas foi o estudo de Chang e Brown (30), que analisaram o desenvolvimento das células de convecção em fornos de gradiente vertical constante e em fornos *Bridgman*. Esse trabalho utilizou-se de uma simulação em estado estacionário, analisando-se apenas o efeito térmico (material puro), com a posição da interface obtida através de um balanço de energia da interface, usando-se a chamada condição de Stefan para transporte de calor:

$$\vec{q}_s|_{z=z_i} - \vec{q}_l|_{z=z_i} = \rho_l L_f V \quad (3.23)$$

A resolução numérica foi feita através do método dos elementos finitos com uma malha não-uniforme. Esse modelo permitiu a determinação da curvatura aproximada da interface e das condições nas quais se desenvolvem células de convecção próximas à interface e no líquido ao longe (30).

A técnica utilizada por Chang e Brown (30) foi posteriormente utilizada por Adornato e Brown (8) para modelar a solidificação de uma liga Ge-Ga em fornos *Bridgman* e de gradiente vertical constante. Nesse trabalho, a simulação numérica do transporte de soluto era feita apenas no líquido, com a macrossegregação sendo determinada de forma simplificada através de coeficientes de partição de soluto efetivos, possibilitado pela difusão sólida desprezível (8).

Devido a limitações computacionais, soluções transientes eram obtidas através de formulações simplificadas, como as soluções “pseudo-estacionárias”, onde as condições de contorno eram alteradas e uma simulação de estado estacionário era obtida para cada instante. Posteriormente, esses modelos foram adaptados para obter simulações transientes reais (9, 31, 32, 10).

Todos os modelos citados são modelos multidomínio, nos quais cada fase presente é resolvida em um domínio completamente separado, com uma condição de contorno na interface entre as fases. Essa abordagem apresenta bons resultados para condições nas quais a interface é plana. Entretanto, a técnica utilizada nesses trabalhos possui como limitação a incapacidade de determinar a desestabilização da interface plana, já que a interface é assumida como inicialmente lisa.

Como a desestabilização interfacial depende de pequenas perturbações superficiais, geralmente originadas de defeitos cristalinos (18), o que será explicado em maior detalhe posteriormente, esses modelos não podem ser usados em sistemas onde se espera uma transi-

ção para solidificação celular ou dendrítica sem hipóteses adicionais.

Além disso, o deslocamento da interface sólido-líquido, assim como a presença de curvatura na mesma, exige o uso de técnicas especiais para a solução numérica, como sistemas de coordenadas curvos (32) e malhas variáveis com o tempo, o que torna a determinação do modelo e a implantação do algoritmo de resolução numérica desses sistemas complexa.

3.1.5 Macrossegregação na solidificação com zona pastosa

A macrossegregação de soluto de maior interesse ao presente trabalho é aquela que depende do movimento de convecção natural do líquido, sem a movimentação ou deformação da fase sólida. Esta condição é geralmente observada na presença de grãos colunares, que estão aderidos à parede do molde, e aplica-se a todos os casos experimentais abordados neste trabalho.

Quando a solidificação ocorre com a formação de zona pastosa, a convecção no interior desta região tem um importante efeito na macrossegregação resultante. Este movimento convectivo é afetado não somente pelos gradientes de temperatura e concentração, como descrito no item 3.1.3, mas também pela estrutura de dendritas/células presente no interior da zona pastosa. A estrutura dendrítica introduz forças viscosas consideráveis que oferecem resistência ao movimento convectivo, podendo alterar significativamente o seu padrão. Nos próximos itens, serão apresentados critérios para a previsão da macrossegregação formada na presença de zona pastosa, além de observações experimentais e resultados de modelos numéricos.

3.1.5.1 Modelos matemáticos analíticos

Os primeiros trabalhos que estudaram a macrossegregação na presença de zona pastosa consideraram o efeito da contração volumétrica da transformação de líquido para sólido. Flemings e Nereo (33) propuseram um modelo matemático para este tipo de macrossegregação considerando como hipóteses que (a) a solidificação segue a hipótese de Scheil, (b) o sólido apresenta densidade constante, (c) o sólido é imóvel, (d) o único transporte de material é causado pela contração; e (e) não há a formação de poros. Esse modelo, conhecido como *equação de redistribuição local de soluto*, pode ser visto abaixo:

$$\frac{\partial \epsilon_l}{\partial C_l} = \left(\frac{1 - \beta}{1 - k_p} \right) \left(1 + \frac{\vec{V}_l \cdot \vec{\nabla} T}{\partial T / \partial t} \right) \frac{\epsilon_l}{C_l} \quad (3.24)$$

com $\beta = 1 - \frac{\rho_l}{\rho_s}$ e $\vec{V}_l$ sendo a velocidade do líquido. A macrossegregação observada neste caso possui três regiões características: um sólido inicial enriquecido em soluto, uma região de estado estacionário com composição igual à concentração média global e um transiente final empobrecido em soluto. A formação desse perfil será explicada a seguir.

Para o primeiro sólido formado, ainda não haverá a presença de convecção introduzida pela sucção, de modo que a velocidade do fluido será nula naquele instante, o que permite obter a composição final desse sólido a partir da equação (3.24) como (14):

$$\left. \frac{C_s}{C_0} \right|_{\vec{V}=0} = k_p \left(1 - \frac{1 - k_p}{1 - \beta} \right)^{-1} \quad (3.25)$$

A partir da equação (3.25), observa-se que o sólido inicial sempre apresentará uma composição maior que C_0 quando houver contração de solidificação ($\beta > 0$), originando o sólido enriquecido na região inicial. A composição observada após esse sólido em contato com a parede decai rapidamente e, quando a zona pastosa atinge seu máximo tamanho, ou seja, quando o sólido na parede se solidifica completamente, surge um estado estacionário no qual a composição se torna igual a C_0 (14).

Próximo do final da solidificação, pode ocorrer um transiente final onde as dendritas formadas atingirão a superfície do líquido com composição próxima à C_0 , com a formação de um sólido com composição $k_p C_0$. Com a avanço da solidificação na região interna, haverá a sucção do líquido em direção ao interior da zona pastosa, fazendo a superfície do líquido recuar e mantendo a região final das dendritas com composição menor que C_0 (14).

Além da contração de solidificação, outro mecanismo formador de macrossegregação é a movimentação do fluido interdendrítico, ou seja, o líquido situado no interior da zona pastosa, entre braços celulares ou dendríticos (2). Uma verificação experimental do efeito da convecção extradendrítica no interior da zona pastosa foi feito por Stewart e Weinberg (34) para a convecção natural e por Gabathuler e Weinberg (35) para convecção forçada. Em ambos os casos, observou-se que a movimentação do fluido extradendrítico teve reduzida penetração no interior da zona pastosa, com a velocidade considerada desprezível quando a fração volumétrica de sólido excede de 12 a 22% para convecção natural (34) e 63% para convecção forçada intensa (35).

Mesmo assim, a convecção natural interdendrítica, seja em direção ao líquido extradendrítico, seja em direção a outra região da zona pastosa, é responsável por diversos fenômenos de macrossegregação observados em sistemas de fundição comuns, sendo o mais comum a formação de canais de segregação (36, 37).

Uma análise qualitativa desse fluxo pode ser obtida a partir da equação de conservação de soluto, considerando-se difusão desprezível e sólido imóvel e com densidade constante, além de gradiente térmico constante e uniforme, resultando na seguinte equação (14):

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s C_s + \epsilon_l C_l) = -\epsilon_l \rho_l \vec{V}_l \cdot \vec{\nabla} C_l \quad (3.26)$$

Com o gradiente térmico constante, a composição pode ser associada à temperatura no interior da zona pastosa, resultando em (14):

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s C_s + \epsilon_l C_l) = -\epsilon_l \rho_l m_l \vec{V}_l \cdot \vec{\nabla} T \equiv -\epsilon_l \rho_l m_l V_l^\perp G \quad (3.27)$$

com $V_l^\perp$ sendo a componente da velocidade do líquido paralela à extração de calor.

Pela equação acima, é possível se identificar três situações (14):

- Se $V_l^\perp > 0$, há a saída de líquido da zona pastosa, produzindo segregação positiva;
- Se $V_l^\perp < 0$, há a entrada de líquido da zona pastosa, produzindo segregação negativa;
- Se $V_l^\perp = 0$, não haverá macrossegregação.

O pequeno tamanho dos espaços interdendríticos em relação ao líquido extradendrítico indica que a movimentação do fluido nesses canais será muito lenta. Como o líquido em contato com o sólido interdendrítico é altamente enriquecido em soluto, entretanto, mesmo esse movimento reduzido pode transportar grandes quantidades de soluto, provocando segregação de soluto (37).

3.1.5.2 Observação experimental

Existem dois padrões importantes de macrossegregação induzida por correntes de convecção no líquido. Um primeiro, conhecido como segregação inversa, onde o movimento do líquido surge a partir da sucção causada pela contração de solidificação. O segundo padrão aparece com a convecção natural do líquido induzida por gradientes de temperatura e concentração de soluto. Este padrão, que tem importância ao presente trabalho, engloba os chamados canais de segregação, que muitas vezes é também chamado de segregação em “A” ou “freckles”. No presente trabalho não há interesse na segregação inversa, porém, esta sempre pode surgir nos dados experimentais examinados, já que a contração de solidificação não pode ser suprimida. Portanto, a segregação inversa também será examinada.

Um estudo experimental da segregação inversa foi feito por Motegi e Ohno (38) através da solidificação direcional de ligas Al–Cu. No caso com crescimento colunar, o perfil final para ligas Al–Cu, visto na figura 11, indica uma região inicial mais enriquecida com cerca de 10 mm e uma queda na concentração do topo. No caso com solidificação horizontal, não se observa segregação inversa e o líquido se torna progressivamente mais enriquecido (38), possivelmente pela agitação convectiva no líquido.

Figura 11 – Perfil de composição observado durante a solidificação direcional de ligas Al–Cu. A linha cinza indica a concentração inicial

Fonte: Motegi e Ohno (38).

Motegi e Ohno (38) atribuíram a zona inicial enriquecida à formação de uma casca ao longo da parede refrigerada. Após a formação dessa casca, o líquido enriquecido pela solidificação e o sugado pela contração acabará retido próximo às raízes das dendritas, enriquecendo rapidamente. Também foi indicado que modificações na extração de calor ao longo da parede podem provocar refusão parcial das dendritas até a base, provocando o surgimento de “gotas” ou “sudação” (38).

Outro estudo foi feito por Kato e Cahoon (39) para a solidificação equiaxial de uma liga Al–Cu–Ti, com a aparelhagem utilizada e os resultados vistos na figura 12. Observou-se a formação de segregação inversa na região inicial, seguida por uma região mais afastada empobrecida em soluto. Os autores associaram a redução de concentração à ausência de canais interdendríticos em uma região equiaxial com solidificação avançada, o que bloquearia o fluxo de líquido durante a contração e causaria o fim da solidificação na área, com a formação de poros (39).

Outras situações comuns de segregação inversa em processos industriais são a formação de uma camada rica em cobre na produção de ligas de alumínio de alta dureza (duralumínio) ou o surgimento de “gotas” de estanho em fundições de bronze (38).

Outro fenômeno comum em solidificação de ligas metálicas é a formação de canais de segregação, caracterizados como linhas enriquecidas em soluto no interior da peça. Um exemplo pode ser visto na figura 13 para uma liga Pb-Sn, onde há uma região com composição visivelmente mais enriquecida (40).

Figura 12 – Resultados obtidos por Kato e Cahoon (39) para solidificação equiaxial. A linha contínua indica uma solução teórica.

Fonte: Kato e Cahoon (39).

Figura 13 – Micrografia obtida para solidificação direcional de Pb-Sn. A seta indica um canal de segregação.

Fonte: Tewari, Tiwari e Magadi (40).

Uma análise do comportamento da solidificação com convecção natural presente pode ser feita a partir do comportamento do segundo termo da equação (3.24). Esse termo é geralmente positivo, indicando uma tendência ao adensamento da zona pastosa conforme a temperatura cai. Quando ele se torna negativo localmente por causa da distribuição de soluto ou da velocidade do líquido, entretanto, há a possibilidade de ocorrer refusão nas regiões mais frias por causa do acúmulo de soluto. Com isso, eventuais alargamentos dos espaços dendríticos decorrentes de perturbações na zona pastosa tendem a crescer, originando um canal com escoamento relativamente alto em direção ao líquido exterior (41).

Como o transporte de calor é muito mais rápido que o de soluto, tornando a variação de temperatura local reduzida, há a refusão de parte do sólido no entorno, o que elevará a concentração média e reduzirá a fração de sólido local, originando os canais de segregação (14).

Experimentos feitos por McDonald e Hunt (37) confirmaram que os canais de segregação são decorrentes de fluxos de líquido interdendrítico, causados por variações de densidade dentro da zona pastosa. Esses resultados podem ser vistos na figura 14. Além disso, Tewari, Tiwari e Magadi (40) não identificaram uma relação clara entre a formação de canais e a convecção no líquido fora da zona pastosa (40).

Figura 14 – Simulação de solidificação feita com cloreto de amônio e água. As linhas escuras provenientes do sólido são jatos de líquido enriquecido em soluto proveniente da zona pastosa.

Fonte: McDonald e Hunt (37).

Um estudo experimental do efeito da convecção natural na formação de canais de segregação foi feito por Tewari, Tiwari e Magadi (40) para ligas Pb–Sn e Pb–Sb em um forno

de solidificação direcional no qual a carga é mantida fixa e o forno é deslocado. A convecção natural foi estimada em função do número de Rayleigh, um parâmetro adimensional que relaciona as tensões viscosas com as forças introduzidas pela variação de densidade e que permite avaliar o desenvolvimento de células de convecção natural.

Neste estudo, a convecção foi medida na zona pastosa, obtendo-se um valor Ra_M para o interior da zona pastosa, e no líquido extradentrítico, determinando-se Ra_B . Os valores obtidos, vistos na figura 15 indicam que a macrossegregação é acentuada para maiores Ra , com uma correlação mais clara para o efeito de Ra_M , que apontou a formação de canais após exceder um valor crítico entre 0,2 e 0,8.

Quando a formação dos canais decorre da convecção natural induzida pela mudança de densidade causada pela segregação de soluto no líquido, observados em processos de solidificação direcional, os canais são normalmente denominados *freckles*. Quando ele ocorre em processos não-controlados, como o lingotamento convencional de aços, onde a região mais aquecida estará mais próxima da região central superior, as correntes de convecção em direção ao líquido passam a se dirigir à essa região mais quente, formando canais de segregação inclinados conhecidos como segregados em “A” (14).

Figura 15 – Evolução do coeficiente de partição efetivo em função dos números de Rayleigh.

Fonte: Tewari, Tiwari e Magadi (40).

3.1.5.3 Modelos matemáticos numéricos

Atualmente, o avanço da capacidade computacional permite o uso de técnicas numéricas para resolver as equações com menor quantidade de simplificações, aumentando a

precisão e a importância dos modelos matemáticos.

Os modelos já apresentados são denominados *modelos multidomínio*, nos quais as equações de conservação pertinentes são resolvidas para cada região (líquido, sólido e zona pastosa), com os fenômenos acoplados através de condições de contorno situadas nos contornos móveis da interface. Alguns modelos dessa categoria foram propostos para avaliar a formação de convecção e macrossegregação através de modificações da equação de redistribuição local de soluto (eq. (3.24)) ou através de abordagens simplificadas, como a aproximação do escoamento na zona pastosa pela lei de Darcy (17).

Os modelos multidomínio possuem como limitação a necessidade de se determinar a posição da interface, complexa e geralmente aproximada para uma interface plana nesses casos, além de impor uso de malhas ou referenciais móveis para resolução numérica. Como alternativa, desenvolveu-se modelos que fornecem um sistema de equações válido para todas as fases e obtido através de médias volumétricas baseadas nas teorias de mistura, originando os *modelos de domínio único* (42). Os primeiros trabalhos que utilizaram esta técnica para solução de sistemas solidificando foram feitos por Bennon e Incropera (42) e por Beckermann e Viskanta (6) (17).

Os modelos de domínio único iniciais eram incapazes de contabilizar a interação entre as fases, o que impedia a determinação de situações como a movimentação de grãos. Uma solução para esse problema foi proposta por Ni e Beckermann (7), que utilizaram uma abordagem conhecida como *modelo multifásico*, na qual as médias volumétricas são obtidas para cada fase componente, tornando possível se obter equações para cada fase, com a interação entre fases determinada a partir de termos-fonte que representam o transporte interfacial (17).

Essas técnicas podem ser utilizadas para determinar tanto a macrossegregação de soluto quanto a formação da convecção, como demonstrado pelo modelo de Felicelli, Heinrich e Poirier (43). Também se possibilitou a modelagem de fenômenos de macrossegregação decorrentes da convecção na zona pastosa, como a formação de *freckles*, que foi simulada para uma liga Pb-Sn por Felicelli, Heinrich e Poirier (44), observando-se com boa concordância os fenômenos observados em testes experimentais, como visto na figura 16.

Estudos mais recentes passaram a analisar fenômenos relacionados à nucleação e crescimento de grãos equiaxiais móveis em sistemas com convecção, que são responsáveis por eventos como a formação de zonas de segregação negativa na solidificação de lingotes de aço (17) e da ocorrência de uma transição colunar-equiaxial (45, 46, 47).

As principais limitações do uso de modelos numéricos atualmente são a observação de fenômenos de mesoescala, como a formação de canais de segregação, cuja visualização requer o uso de malhas muito refinadas e, portanto, longos tempos de simulação; e a necessidade de parâmetros de entrada que também são alvo de pesquisas (espaços interdendríticos e taxas de nucleação, por exemplo), o que exige o uso de dados empíricos (17). Além disso, a extensão dos resultados obtidos para ligas multicomponente aumenta significativamente o tempo computacional necessário, implicando na maior parte dos estudos numéricos atuais ser desenvolvida para ligas metálicas binárias (17).

Figura 16 – Observação da formação de canais de segregação numa simulação numérica. Os tons de cinza indicam a fração de sólido, enquanto os vetores indicam a velocidade de escoamento do líquido.

Fonte: Felicelli, Heinrich e Poirier (44).

3.2 Instabilidades morfológicas na interface sólido-líquido

Diversos trabalhos constataram que a solidificação em condições nas quais a interface é plana apresenta maior macrossegregação (24, 25, 48), de modo que a solidificação plana é interessante em processos de solidificação direcional onde se deseja eliminar impurezas. A morfologia plana é considerada estável quando perturbações da forma plana decorrentes, por exemplo, de flutuações térmicas ou da presença de impurezas têm tendência à redução até seu desaparecimento (13).

Por outro lado, quando a interface plana é instável, as pontas das perturbações tendem a se situar em regiões onde o líquido é termodinamicamente instável e, assim, crescem rapidamente, enquanto as regiões inferiores (“vales”) ficarão superaquecidas através de estratificação térmica ou acúmulo de soluto proveniente da solidificação das pontas e, assim, têm seu crescimento limitado (13).

3.2.1 Critério do super-resfriamento constitucional

A análise de estabilidade de uma interface plana em ligas metálicas é mais complexa que a de metais puros, nos quais a temperatura na interface é constante (13).

Essa diferença decorre da rejeição de soluto causada pela diferença de solubilidade entre o sólido e o líquido, vista pela diferença entre as linhas *liquidus* e *solidus* (13), sendo a solubilidade do sólido no equilíbrio geralmente menor que a do líquido. Essa rejeição gera um fluxo de soluto para o interior da fase líquida e, como o transporte de soluto é limitado, há um acúmulo de soluto junto à interface sólido-líquido. Essa variação no teor de soluto, por sua vez, afeta a temperatura *liquidus* local de acordo com a equação da linha *liquidus* (13):

$$T_{eq} = T_l + m_l(C_l - C_0) \quad (3.28)$$

sendo T_{eq} a temperatura *liquidus* local, T_l a temperatura de equilíbrio de solidificação para a composição média global C_0 e m_l a inclinação da curva *liquidus*, considerada constante e geralmente negativa.

Como pode ser visto na figura 17(b), esse acúmulo de soluto pode provocar o aparecimento de uma zona super-resfriada constitucionalmente à frente da interface sólido-líquido, na qual a temperatura local estará abaixo da temperatura *liquidus* local. Nessa condição, as

pontas de eventuais perturbações presentes na interface sólido-líquido estarão numa condição instável e apresentarão tendência ao crescimento (13). Caso o gradiente seja suficientemente elevado, entretanto, elimina-se a zona super-resfriada e as perturbações não crescerão.

Figura 17 – Perfil de temperaturas e composição esperados próximos à uma interface durante a solidificação

Fonte: Kurz e Fisher (13).

Através da figura 17(b), constata-se que a presença de uma zona super-resfriada será controlada pelo gradiente térmico na interface, que deverá ser maior que o gradiente de temperatura *liquidus* introduzido pelo acúmulo de soluto para se evitar o surgimento de uma zona super-resfriada constitucionalmente. Através da equação (3.28), é possível obter um gradiente dessa variação ao longo da camada, apresentado a seguir:

$$\frac{\partial T_{eq}}{\partial x} = m_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \quad (3.29)$$

O gradiente crítico pode ser obtido a partir da equação (3.29), na seguinte condição para não haver uma zona super-resfriada:

$$G = \frac{\partial T}{\partial x} > \frac{\partial T_l}{\partial x} = m_l \frac{\partial C_l}{\partial x} \quad (3.30)$$

O gradiente de composição na interface pode ser calculado através da condição de ba-

lanço na interface, também conhecida como condição de Stefan (18):

$$-D_l \left. \frac{\partial C_l}{\partial x} \right|_{x'=0} = (C_{li} - C_{si}) V_i \quad (3.31)$$

sendo D_l a difusividade de soluto na fase líquida, x' a posição relativa à interface sólido-líquido e C_{li} e C_{si} a concentração do líquido e do sólido na interface, respectivamente. Aplicando-se a equação (3.31) na equação (3.30), obtém-se o conhecido critério do super-resfriamento constitucional, apresentado abaixo (19):

$$\frac{G}{V} > \frac{m_l C_{si}}{D_l} \frac{k_p - 1}{k_p} \quad (3.32)$$

sendo G o gradiente térmico no líquido situado na interface e V a velocidade de crescimento da interface. Quando se atinge o estado estacionário, $C_{si} = C_0$. Caso a equação acima seja satisfeita, não haverá uma zona super-resfriada e a interface sólido-líquido plana será estável.

Desde sua apresentação por Tiller et al. (19), o critério do super-resfriamento constitucional foi verificado experimentalmente em diversos casos. . Um desses experimentos foi conduzido por Tiller e Rutter (49) com ligas binárias Pb–Sn e Pb–Ag diluídas, com o sistema apresentado na figura 18. Este sistema permite um controle do gradiente térmico e da posição da interface ao regular o fluxo de calor no interior das duas bobinas mediante o controle de sua potência, direcionalizando a solidificação pela extração de calor feita na base soldada, refrigerada por serpentinas.

Figura 18 – Esquema do sistema de solidificação controlada utilizado por Tiller e Rutter (49).

Fonte: Tiller e Rutter (49).

Controlando-se o perfil térmico adequadamente, é possível crescer o sólido cristalino na velocidade e gradientes desejados. Após um volume crítico de sólido ser obtido, o líquido é separado rapidamente do sólido para verificação da topografia da interface sólido-líquido,

na qual se identificavam a presença de uma interface plana, estruturas de transição com o formato de pequenas cavidades ou células desenvolvidas. Os resultados obtidos são apresentados na figura 19, nas quais se observa uma correlação linear entre a concentração máxima média da liga (C_0) para que a interface plana seja estável e a razão entre o gradiente térmico e a velocidade de crescimento G/V , como esperado pelo critério do super-resfriamento constitucional.

Figura 19 – Resultados obtidos para a concentração média crítica em função do parâmetro de estabilidade G/V no trabalho de Tiller e Rutter (49) para o início da formação de células para uma liga Pb-Sn e para uma liga Pb-Ag.

Fonte: Tiller e Rutter (49).

Resultados semelhantes foram obtidos por Cole e Winegard (50) para ligas Sn–Pb, Sn–Sb e Sn–Sb–Pb. Os resultados para uma liga Sn–Sb são apresentados na figura 20 e, comparados com propriedades conhecidas para essa liga, observou-se boa coincidência com o esperado pela análise de Tiller et al. (19).

A curva de tendência observada para identificar a região crítica apresentada na figura 20 foi comparada com o resultado esperado pelo critério do super-resfriamento constitucional, indicando boa aderência, com a inclinação $\frac{d}{dC_l} \left(\frac{G}{V} \right)$ esperada sendo igual a $25.000 \frac{\text{K}\cdot\text{s}}{\text{cm}^2\cdot\text{wt\%}}$.

Figura 20 – Morfologias de interface observadas em uma liga Sn-Sb em função da concentração inicial de antimônio e do parâmetro de estabilidade G/V . A reta indica as composições críticas esperadas pelo critério do super-resfriamento constitucional em função de G/V .

Fonte: Cole e Winegard (50).

3.2.2 Teoria das perturbações

Uma limitação do critério do super-resfriamento constitucional é a desconsideração dos efeitos da tensão superficial, que podem ser significativos em situações específicas (13). Uma análise mais aprofundada da estabilidade interfacial sobre esse efeito foi feita por Mullins e Sekerka (51), na qual se assumiu a existência na interface sólido líquido de perturbações senoidais arbitrárias pré-existentes, definidas por:

$$z(x, t) = \delta(t) \sin(\omega x) \quad (3.33)$$

sendo δ a amplitude das perturbações, que pode variar no tempo, z a posição da interface perturbada em relação a um sistema de referências que se movimenta com a velocidade média da interface e ω a frequência angular da perturbação senoidal. Essas perturbações podem ser vistas na figura 21.

Para avaliar a estabilidade, obteve-se uma solução para as equações de conservação de energia e espécies químicas em estado estacionário com relação a um referencial móvel situado na interface, que cresce com velocidade V_i constante em um domínio infinito. As condições de contorno utilizadas são:

1. Equilíbrio local na interface sólido-líquido, com a temperatura de equilíbrio sob efeitos de curvatura dada por $T = T_f [1 - \Gamma \omega^2 \sin(\omega x)] - m_l C_l$, com Γ sendo o coeficiente de Gibbs-Thomson;
2. A velocidade de crescimento calculada pelo balanço de calor na interface deve ser igual à calculada pelo balanço de soluto.

Figura 21 – Desenho esquemático de uma interface sólido-líquido colunar com perturbações interfaciais senoidais. A linha amarela indica a posição média de referência.

Fonte: Kurz e Fisher (13).

Os experimentos de solidificação direcional são geralmente executados com velocidade de crescimento uniforme. Se a interface mantivesse um formato constante, o uso da hipótese de estado estacionário seria correto. Numa interface plana não-estável, entretanto, o estado estacionário só seria válido para perturbações com mudanças lentas de perfil.

O uso de hipóteses de estado estacionário é aceitável, entretanto, pois, para perturbações com comprimentos de onda ligeiramente acima do comprimento de onda crítico, as perturbações devem crescer lentamente o suficiente para que as equações em estado quase-estacionário sejam aceitáveis.

A equação final resultante desta análise é descrita abaixo:

$$\frac{\delta}{\bar{\delta}} = \frac{V_i \omega \left[-T_f \Gamma \omega^2 \left(\omega^* - \frac{V_i}{D_l} p \right) - 2 \frac{K_s G_s + K_l G_l}{K_s + K_l} \left(\omega^* - \frac{V_i}{D_l} p \right) + m_l G_c \left(\omega^* - \frac{V_i}{D_l} \right) \right]}{2 \frac{K_s G_s - K_l G_l}{K_s + K_l} \left(\omega^* - \frac{V_i}{D_l} p \right) + m_l \omega G_c} \quad (3.34)$$

sendo $p = 1 - k_p$, $\omega^* = \frac{V_i}{2D_l} + \sqrt{\left(\frac{V_i}{2D_l} \right)^2 + \omega^2}$; K_l e K_s as condutividades térmicas para o líquido e o sólido, respectivamente; G_s e G_l os gradientes térmicos para sólido e líquido, respectivamente, e G_c o gradiente de concentração de soluto na interface sólido-líquido.

Esta equação permite verificar condições para as quais as perturbações senoidais presentes na interface sólido-líquido apresentam tendência de crescimento, ou seja, $\frac{\delta}{\delta} > 0$. Permite também verificar o efeito de fenômenos desconsiderados pelo critério do super-resfriamento constitucional, como o efeito da capilaridade e a influência de gradientes térmicos presentes no sólido.

Como o denominador é estritamente positivo, a tendência de crescimento ou não de perturbações na interface pode ser indicada apenas pelo sinal do numerador. Neste, observam-se três componentes (51):

- $-T_f \Gamma \omega^2 \left(\omega^* - \frac{V}{D_l} p \right)$: Este componente é devido ao efeito de capilaridade e seu sinal negativo indica efeito estabilizante, reduzindo as perturbações. Na ausência de curva, este termo desaparece;
- $-2 \frac{K_s G_s + K_l G_l}{K_s + K_l} \left(\omega^* - \frac{V}{D_l} p \right)$: Este componente é devido ao gradiente térmico e pode apresentar efeito estabilizador ou desestabilizador dependendo do sinal dos gradientes de temperatura;
- $m_l G_c \left(\omega^* - \frac{V}{D_l} p \right)$: Este componente é devido ao gradiente composicional e tem efeito desestabilizador.

Assim, o acúmulo de soluto pode provocar crescimento das perturbações para comprimentos de onda $\lambda = \frac{2\pi}{\omega}$ para os quais o terceiro termo supere os outros dois em magnitude (51).

A equação (3.34) pode ser rearranjada de modo a se obter uma formulação similar aos critérios de estabilidade clássicos, originando:

$$S = f(\omega) - \frac{K_s G_s + K_l G_l}{K_s + K_l} + m_l G_c \quad (3.35)$$

sendo S o super-resfriamento na interface e $f(\omega)$ os componentes da equação (3.34) que dependem de ω (51). A interface é considerada estável quando $S < 0$.

Quando a capilaridade é desprezível, $f(\omega) = 0$. Com isso, é possível se obter um critério de super-resfriamento constitucional modificado, dado abaixo (51):

$$m_l C_{si} \frac{k_p - 1}{k_p} \frac{V}{D_l} < \frac{K_s G_s + K_l G_l}{K_s + K_l} \quad (3.36)$$

Uma simplificação para a equação acima envolve considerar a existência de um superaquecimento desprezível no líquido, o que permite que o modelo seja simplificado para (52):

$$m_l C_{si} \frac{k_p - 1}{k_p} \frac{V}{D_l} < \frac{K_s}{K_s + K_l} G_s \quad (3.37)$$

O menor comprimento de onda das perturbações que origina instabilidade interfacial, abaixo do qual a curvatura manterá o crescimento plano estável, λ_i , é chamado de comprimento marginalmente estável, e pode ser calculado por (53):

$$\lambda_i = 2\pi \left[\frac{2\Gamma k_p}{m_l C_0 (k_p - 1)} \left(\frac{V_p}{D_l} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.38)$$

Este comprimento marginal, assim como uma região de estabilidade para elevados comprimentos de onda, pode ser visto na figura 22 (13), indicando um intervalo de comprimentos de onda para os quais as perturbações apresentam tendência de crescimento.

Figura 22 – Taxa relativa de crescimento das perturbações com o tempo ($\frac{\delta}{\delta_0}$) em função do seu comprimento de onda para uma liga Al–2%Cu em massa, com $V = 0,1 \text{ mm/s}$ e $G_l = G_s = 10 \text{ K/mm}$. Em destaque, a região na qual se espera interface não-plana.

Fonte: Kurz e Fisher (13).

Quando se compara os comprimentos de onda críticos previstos nesta teoria com os tamanhos de células observados experimentalmente, um desvio significativo é observado. Mullins e Sekerka (51) atribuíram isso ao uso de hipóteses de estado estacionário na obtenção do equacionamento, o que é aceitável na iminência da desestabilização, quando a mudança de formato das perturbações é lenta, mas não quando as células se desenvolvem, com rápido crescimento; e à consideração de perturbações pequenas para a obtenção da equação (3.34).

3.3 Efeito da convecção na estabilidade interfacial

No desenvolvimento do critério do super-resfriamento constitucional e na análise das perturbações, apresentados anteriormente, o transporte de soluto e calor no líquido foi assumido ocorrer apenas por difusão, desprezando-se a convecção. Entretanto, a ausência de movimentação do fluido dificilmente é obtida por causa da existência de gradientes térmicos e de soluto, que podem produzir correntes de convecção natural, além da diferença de densidade entre sólido e líquido, que provocaria sucção do líquido próximo à interface (54). Logo, nos próximos itens serão apresentadas evidências experimentais e modelos teóricos sobre o efeito das correntes convectivas na estabilidade da interface sólido-líquido plana.

3.3.1 Observação experimental

Evidências experimentais do efeito da convecção no líquido foram apresentadas por Trivedi et al. (55), que estudaram as microestruturas observadas na solidificação direcional controlada em um forno *Bridgman* para ligas Al–Cu na presença e ausência de convecção. Para obter o regime difusivo, foram introduzidos tubos de alumina finos (0,2 a 1 mm de diâmetro), que reduzem a convecção em seu interior através da redução da variação térmica radial, no cadinho com o metal completamente fundido, que os preencheu, e depois solidificados em conjunto.

Nesse trabalho, observou-se modificações produzidas pela convecção na desestabilização da estrutura celular, com sistemas puramente difusivos iniciando a formação de braços secundários em velocidades de crescimento menores do que a observada com convecção natural considerável, notável pela diferença de microestrutura vista na figura 23 (55).

A partir de um modelo matemático simplificado, observou-se que a convecção natural se torna desprezível no interior de tubos menores que 1 mm para ligas Al-4 wt% Cu (55). O tubo utilizado para obtenção da figura 23 tinha 1 mm de diâmetro, indicando que a ausência da convecção natural no seu interior resultou na presença de células e dendritas, enquanto que externamente, onde a convecção provavelmente estava presente, uma interface sólido-líquido plana existiu.

Figura 23 – Microestrutura transversal de uma amostra cilíndrica obtida após a solidificação em um sistema de cadinho contendo um tubo em seu interior, cujas paredes estavam na região escura. Internamente ao tubo, observa-se a formação de células, ausentes na parte externa

Fonte: Trivedi et al. (55).

Este efeito de estabilização da interface sólido-líquido plana pela ação das correntes de convecção no líquido também foi visto por Grange et al. (52) durante a solidificação horizontal de uma liga Al-0,73% Cu em um forno tipo *Bridgman*, com gradiente térmico de aproximadamente 2000 K/m . A velocidade de deslocamento do cadinho V_p na qual a destabilização ocorreu, com a formação de células, foi $V_p \approx 2,2\text{ }\mu\text{m/s}$, uma velocidade significativamente maior do que a calculada pelo critério de Mullins e Sekerka (51) sem o efeito de capilaridade (Eq. (3.36)) no valor de $V_p = 0,5\text{ }\mu\text{m/s}$. Uma imagem desta transição pode ser vista na figura 24.

Um estudo quantitativo mais detalhado da estabilidade interfacial sob convecção foi feito por Tewari e Chopra (22) com uma liga Pb-10% Sn solidificada em um forno tipo *Bridgman* vertical. A amostra foi solidificada direcionalmente no forno até o sólido formado atingir cerca de 14 cm, quando as amostras foram resfriadas rapidamente com gás hélio (22) para se “congelar” a estrutura. A micrografia resultante, obtida em microscópio ótico sem ataque, pode ser vista na figura 25. Nela, é possível observar que, para $1\text{ }\mu\text{m/s}$, a interface ainda se apresenta plana, apesar do crescimento de instabilidades interfaciais ser esperado para $V_p > 0,87\text{ }\mu\text{m/s}$ segundo o critério de Mullins e Sekerka (51) (Eq. (3.37)), com o surgimento de células após $V_p = 1,25\text{ }\mu\text{m/s}$, como demonstrado na figura 25(b) (22).

Figura 24 – Visualização *in situ* da interface sólido-líquido para uma liga Al-0,73 wt% Cu para uma velocidade de movimentação do sistema de solidificação de $V_p = 3,7 \mu\text{m/s}$. Em (a) observa-se, o crescimento anterior à desestabilização. Em (b), observa-se na parte inferior o início da desestabilização. Em (c), após um tempo de crescimento, há a eliminação de células menores.

Fonte: Grange et al. (52).

Tewari e Chopra (22) também fizeram uma comparação das velocidades críticas esperadas pelos critérios clássicos com a esperada pelo critério de Favier e Rouzaud (56), que utilizaram o conceito de camada de líquido estagnada em conjunto com a análise de perturbações proposta por Mullins e Sekerka (51). Os resultados da diferença relativa de velocidade crítica $1 - \frac{V_{crit}^{dif}}{V_{crit}}$, com V_{crit}^{dif} igual a velocidade crítica esperada sem convecção e V_{crit} a velocidade crítica com convecção, apresentados na figura 26 para a liga Pb-10% Sn, indicam que as velocidades críticas esperadas aumentam com o nível de convecção. Através da macrografia vista na figura 25, a espessura da camada estagnada pode ser determinada como $\delta_{BPS} = 0,15 \text{ cm}$, para a qual a velocidade crítica de crescimento calculada foi $V_p = 1,152 \mu\text{m/s}$, bastante próxima ao valor experimental $V_p = 1,25 \mu\text{m/s}$ (22).

Figura 25 – Micrografias obtidas em liga Pb–10 %Sn para diferentes gradientes térmicos (G) e diferentes velocidades de deslocamento do cadinho (V_p).

Fonte: Tewari e Chopra (22).

Figura 26 – Efeito da convecção sobre a variação relativa da velocidade de crescimento crítica convectiva em relação à difusiva em função da espessura adimensionalizada da camada estagnada ($\Delta = \delta_{BPS} \frac{V}{D_l}$) para a liga Pb–10 %Sn. Menores valores de Δ representam convecção mais intensa

Fonte: Tewari e Chopra (22).

3.3.2 Modelos matemáticos

O primeiro trabalho a analisar o efeito da convecção na estabilidade de forma matemática foi proposto por Hurle (57), que uniu o critério do super-resfriamento constitucional ao perfil de composição com camada estagnada proposto por Burton, Prim e Slichter (21). Determinando-se os gradientes térmico e de equilíbrio tal como apresentado no item 3.2.1 e utilizando o coeficiente de partição de soluto efetivo proposto por Burton, Prim e Slichter (21), a seguinte expressão para o super-resfriamento constitucional na interface pode ser obtida (57):

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{m_l V_p C_L}{D_l} \frac{k_p - 1}{k_p + (1 - k_p) \exp(-\Delta)} - G_l \quad (3.39)$$

A interface plana será instável quando $\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} > 0$. Na equação acima, o efeito da convecção é dado pela espessura adimensional da camada limite estagnada Δ , que é inversamente proporcional à velocidade de movimento do líquido. Como o primeiro termo é decrescente em função de Δ na maior parte dos sistemas metálicos, onde $k_p < 1$ (57), a convecção possui efeito estabilizante.

Em outro estudo, Hurle (58) obteve uma equação para a taxa de variação de amplitude de perturbações em condições similares às do trabalho de Mullins e Sekerka (51), mas introduzindo o efeito de convecção no líquido a partir do conceito de camada estagnada. Para simplicidade, o efeito térmico da convecção foi assumido desprezível em comparação àquele no soluto, o que é aceitável em metais (58).

Na presença de convecção, o comprimento de onda crítico para desestabilização é significativamente menor que o esperado para o caso difusivo, como já observado na literatura (56), além de uma redução do gradiente de soluto à frente da interface (58). Esses modelos apresentados foram desenvolvidos a partir do conceito de camada estagnada e, portanto, requerem como parâmetro para a determinação do efeito da convecção apenas a espessura da camada estagnada de soluto.

4 Materiais e métodos

Neste item será apresentada a metodologia de construção do modelo matemático objetivado e dos ensaios experimentais realizados para validação do modelo. O modelo matemático será desenvolvido a partir das equações de conservação de energia, espécies químicas, massa e quantidade de movimento em conjunto com a técnica da média volumétrica. Foram realizados ensaios experimentais de solidificação direcional vertical ascendente em um forno do tipo *Bridgman* com a liga de composição nominal Al-1%(massa) Cu para obtenção de resultados a serem comparados com os obtidos pelo modelo matemático.

4.1 Modelo matemático

Um modelo matemático para a solidificação de uma liga binária com reação eutética foi implementado em um domínio bidimensional considerando-se a convecção no líquido e os seus efeitos no transporte de calor e espécies químicas. O modelo foi construído com base na técnica da média volumétrica, tradicionalmente utilizada em problemas de escoamento multifásicos. O conjunto de equações do modelo foi solucionado numericamente pelo método dos volumes finitos. Uma versão simplificada do modelo construído, considerando-se um domínio unidimensional e desprezando-se o efeito da convecção no líquido foi também desenvolvida para uma análise de determinados aspectos da estabilidade da interface sólido-líquido plana e da zona pastosa.

4.1.1 Equações gerais de conservação macroscópicas

O modelo matemático foi desenvolvido a partir das equações diferenciais de conservação da energia, espécies químicas, massa e quantidade de movimento aplicando-se a técnica da média volumétrica como proposto por Ni e Beckermann (7). Após a aplicação da técnica, estas equações são conhecidas como equações de conservação macroscópicas. A obtenção da forma macroscópica envolve o cálculo de médias volumétricas dos diferentes termos presentes nas equações de conservação no interior das fases existentes em um volume elementar representativo (VER).

As médias volumétricas são definidas como:

$$\langle \Psi_k \rangle^k = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} \Psi dV \quad (4.1)$$

$$\langle \Psi_k \rangle = \frac{1}{V_0} \int_{V_k} \Psi dV = \epsilon_k \langle \Psi_k \rangle^k \quad (4.2)$$

$$\hat{\Psi}_k = \Psi_k - \langle \Psi_k \rangle^k \quad (4.3)$$

, sendo Ψ uma grandeza qualquer, $\langle \Psi_k \rangle^k$ a média volumétrica intrínseca da grandeza Ψ na fase k , $\langle \Psi_k \rangle$ a média volumétrica da grandeza Ψ , $\hat{\Psi}_k$ a flutuação da grandeza Ψ , ϵ_k a fração volumétrica da fase k no VER, V_0 o volume total do VER e V_k o volume correspondente à fase k no interior do VER. A partir das formulações acima, os seguintes teoremas podem ser obtidos (7):

$$\langle \Psi_k \Phi_k \rangle^k = \langle \Psi_k \rangle^k \langle \Phi_k \rangle^k + \langle \hat{\Psi}_k \hat{\Phi}_k \rangle^k \quad (4.4)$$

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \Psi_k \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V_0} \int_{A_k} \Psi_k \vec{w}_k \cdot \vec{n}_k dA \quad (4.5)$$

$$\langle \vec{\nabla} \Psi_k \rangle = \vec{\nabla} \langle \Psi_k \rangle + \frac{1}{V_0} \int_{A_k} \Psi_k \vec{n}_k dA = \epsilon_k \vec{\nabla} \langle \Psi_k \rangle^k + \frac{1}{V_0} \int_{A_k} \hat{\Psi}_k \vec{n}_k dA \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \langle \Psi_k \rangle^k \vec{n}_k dA = - \langle \Psi_k \rangle^k \vec{\nabla} \epsilon_k \quad (4.7)$$

, com Φ representando uma grandeza qualquer diferente de Ψ .

O uso de médias volumétricas no equacionamento permite a utilização de um sistema de equações válido em todo o domínio englobando o líquido, sólido e a zona pastosa, com as interações entre as várias fases representadas por termos interfaciais. Além disso, elimina-se a necessidade de se conhecer o contorno exato da interface sólido-líquido. Em forma generalizada, as equações diferenciais macroscópicas de conservação são apresentadas na tabela 1, com os termos interfaciais apresentados na tabela 2 (7). Nas tabelas abaixo, t é o instante de tempo, ρ_k a densidade média da fase k no volume elementar representativo, $\langle \vec{V}_k \rangle^k$ a velocidade absoluta média da fase k no interior do volume e Γ_k a taxa de transformação de massa da fase k em outras fases por unidade de volume. Nos termos interfaciais, A_k é a área de contato da fase k , $\vec{n}_k$ é um vetor unitário ortogonal a interface da fase k , $\vec{V}_k$ e $\vec{w}_k$ representam as velocidades de translação e de crescimento, respectivamente; $\vec{q}_k$ e $\vec{j}_k$ são os fluxos difusivos de calor e soluto, na ordem; $\vec{\tau}_k$ é o tensor de tensões viscosas; e P_k é a pressão local sobre a fase k .

Para a conservação de energia, $\langle h_k \rangle^k$ representa a entalpia média da fase k , $\langle q_k \rangle$ o fluxo difusivo médio de calor, $\langle q_k^t \rangle$ o fluxo dispersivo de calor, decorrente de variações pontuais

no interior do volume elementar representativo, Q_k^q a taxa de transferência de calor por unidade de volume decorrente de condução na interface e Q_k^Γ a taxa de transferência de calor por unidade de volume decorrente de uma mudança de entalpia do sistema.

Nas equações de conservação de espécies químicas, $\langle C_k \rangle^k$ é a concentração média intrínseca de soluto na fase k , $\langle \vec{j}_k \rangle$ é o fluxo difusivo médio de soluto, $\langle \vec{j}_k^t \rangle$ é o fluxo dispersivo de soluto, J_k^j a taxa de transferência de soluto por unidade de volume decorrente de difusão na interface com a fase k ; e J_k^Γ a taxa de transferência de soluto por unidade de volume decorrente de uma transformação de fase no sistema.

Por fim, para a equação de conservação de quantidade de movimento, $\langle \tilde{\tau}_k \rangle$ é a média volumétrica do tensor de tensões viscosas, $\langle \tilde{\tau}_k^t \rangle$ é o fluxo dispersivo das tensões viscosas, $\vec{M}_k^\Gamma$ é a geração de quantidade de movimento decorrente da mudança de fase, $\vec{M}_k^r$ é a dissipação de momento linear causada pela interação com outras fases, $\langle P_k \rangle$ é a pressão local média e $\langle \vec{b}_k \rangle^k$ é a soma da média intrínseca das forças externas de campo.

Em um sistema multifásico, as taxas de transferência interfaciais podem ser subdivididas para considerar a interação entre as diversas fases, resultando em $\Gamma_k = \sum_{j \neq k} \Gamma_{kj}$, $Q_k = \sum_{j \neq k} Q_{kj}$, $J_k = \sum_{j \neq k} J_{kj}$ e $\vec{M}_k = \sum_{j \neq k} \vec{M}_{kj}$ (59).

Tabela 1 – Equações macroscópicas gerais de conservação.

Massa	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_k \rho_k) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_k \rho_k \langle \vec{V}_k \rangle^k) = \Gamma_k$	(4.8)
Energia	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_k \rho_k \langle h_k \rangle^k) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_k \rho_k \langle h_k \rangle^k \langle \vec{V}_k \rangle^k) \\ = -\vec{\nabla} \cdot (\langle \vec{q}_k \rangle + \langle \vec{q}_k^t \rangle) + Q_k \end{aligned}$	(4.9)
Espécies químicas	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \epsilon_k \langle C_k \rangle^k) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \epsilon_k \langle C_k \rangle^k \langle \vec{V}_k \rangle^k) \\ = -\vec{\nabla} \cdot (\langle \vec{j}_k \rangle + \langle \vec{j}_k^t \rangle) + J_k \end{aligned}$	(4.10)
Quantidade de movimento	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \epsilon_k \langle \vec{V}_k \rangle^k) + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \epsilon_k \langle \vec{V}_k \rangle^k \langle \vec{V}_k \rangle^k) \\ = -\vec{\nabla} \cdot \langle P_k \rangle + \vec{\nabla} \cdot (\langle \tilde{\tau}_k \rangle + \langle \tilde{\tau}_k^t \rangle) \\ + \vec{M}_k + \epsilon_k \langle \vec{b}_k \rangle^k \end{aligned}$	(4.11)

Fonte: Ni e Beckermann (7).

Tabela 2 – Definição dos termos interfaciais e dispersivos presentes nas equações da tabela 1.

Massa	$\Gamma_k = -\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \rho_k (\vec{V}_k - \vec{w}_k) \cdot \vec{n}_k dA$	(4.12)
Energia	$\langle \vec{q}_k^t \rangle = \langle \rho_k \hat{h}_k \hat{V}_k \rangle$	(4.13)
	$Q_k = Q_k^q + Q_k^\Gamma$	(4.14)
	$Q_k^\Gamma = -\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \rho_k h_k (\vec{V}_k - \vec{w}_k) \cdot \vec{n}_k dA$	(4.15)
	$Q_k^q = -\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \vec{q}_k \cdot \vec{n}_k dA$	(4.16)
Espécies químicas	$\langle \vec{j}_k^t \rangle = \langle \rho_k \hat{C}_k \hat{V}_k \rangle$	(4.17)
	$J_k = J_k^q + J_k^\Gamma$	(4.18)
	$J_k^\Gamma = -\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \rho_k C_k (\vec{V}_k - \vec{w}_k) \cdot \vec{n}_k dA$	(4.19)
	$J_k^j = -\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \vec{j}_k \cdot \vec{n}_k dA$	(4.20)
Quantidade de movimento	$\langle \vec{\tau}_k^t \rangle = \langle \rho_k \hat{V}_k \hat{V}_k \rangle$	(4.21)
	$\vec{M}_k = \vec{M}_k^\tau + \vec{M}_k^\Gamma$	(4.22)
	$\vec{M}_k^\Gamma = -\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \rho_k \vec{V}_k (\vec{V}_k - \vec{w}_k) \cdot \vec{n}_k dA$	(4.23)
	$\vec{M}_k^\tau = \frac{1}{V_0} \int_{A_k} (\vec{\tau}_k - P_k \vec{I}) \cdot \vec{n}_k dA$	(4.24)

Fonte: Ni e Beckermann (7).

No próximo item, as equações do modelo matemático implementado serão obtidas a partir das equações gerais apresentadas neste item e após a consideração de hipóteses simplificadoras. Como as condições de contorno e iniciais para o transporte de quantidade de movimento e o de energia variaram de acordo com os testes realizados, elas serão apresentadas junto às respectivas simulações, enquanto aquelas utilizadas para a conservação de massa e espécies químicas serão apresentadas aqui.

4.1.2 Desenvolvimento do modelo matemático

O modelo matemático foi desenvolvido para a solidificação de uma liga binária com reação eutética e implementado em um domínio bidimensional em dois sistemas de coordenadas: cartesianas retangulares e cilíndricas axissimétricas. No sistema a ser modelado,

haverá três constituintes: líquido (l), sólido primário (s) e sólido eutético (e). Para simplificação, o sólido eutético, composto de duas fases sólidas, será considerado no modelo como um único constituinte com composição C_e . A difusão de soluto na fase sólida foi desprezada. Para justificar esta hipótese, a distância de difusão sólida $\lambda_D = \sqrt{D_s t_f}$, com D_s sendo a difusividade de cobre no alumínio sólido e t_f o tempo total de solidificação, foi comparada com o espaçamento entre braços primários λ_1 , obtendo-se uma relação $\Delta_D = \frac{\lambda_D^2}{\lambda_1^2}$. A difusão de soluto no sólido pode ser considerada desprezível para $\Delta_D < 0,1$.

Na liga e para as condições experimentais utilizadas, o tamanho médio de braços celulares é de cerca de 200 μm , medidos experimentalmente neste trabalho. Para a taxa de resfriamento mais reduzida utilizada nesses ensaios, de 0,004 K/s, tem-se $t_f \approx 7000$ s, resultando em $\Delta_D \approx 0,018$. Desta forma, a difusão na fase sólida para ligas Al-Cu é desprezível.

Como hipóteses simplificadoras, considerou-se ainda que:

1. A densidade é constante e igual para todas as fases presentes;
2. As propriedades intrínsecas do material, como calor específico, condutividade térmica, difusividade de soluto e viscosidade são constantes em cada fase;
3. Há equilíbrio térmico local no interior dos volumes representativos, para todas as fases presentes, isto é, todas as fases possuem a mesma temperatura;
4. Há mistura completa no líquido no interior do VER;
5. A liga metálica é binária, com um ponto eutético;
6. A reação eutética ocorre exclusivamente entre o líquido e o sólido eutético;
7. O super-resfriamento de nucleação é desprezível;
8. O fluido é newtoniano e incompressível;
9. Não há dissipação viscosa de quantidade de movimento;
10. Vale a aproximação de Boussinesq para o equacionamento da convecção natural.

A presunção de densidade constante em todo o sistema impossibilita determinar fenômenos dependentes desta variação como a formação de poros ou a segregação inversa. Essa hipótese foi assumida para simplificar o processo de resolução, evitando a necessidade de considerar variações do volume do domínio (em caso de sistema aberto) ou o surgimento de

zonas de alta/baixa pressão compressíveis (para sistema hermético), sendo que a diferença de densidade entre as duas fases nas ligas e condições estudadas é geralmente reduzida o suficiente para não introduzir efeitos consideráveis.

Nos próximos itens, as equações do modelo serão desenvolvidas a partir de cada princípio de conservação.

4.1.2.1 Equação da conservação de massa

A equação de conservação de massa, também conhecida como equação da continuidade, é apresentada na equação (4.8). Como a densidade é assumida como constante em todas as fases, definiu-se uma densidade média ρ . Assim as equações de conservação de massa tornam-se:

$$\rho \frac{\partial \epsilon_l}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = \Gamma_{ls} + \Gamma_{le} \quad (4.25)$$

$$\rho \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} = \Gamma_{sl} \quad (4.26)$$

$$\rho \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} = \Gamma_{el} \quad (4.27)$$

Somente como verificação, quando as equações (4.25) a (4.27), são adicionadas, obtém-se a equação macroscópica da equação da continuidade global para o caso do sólido imóvel:

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = 0 \quad (4.28)$$

4.1.2.2 Equação da conservação de energia

A equação macroscópica generalizada de conservação de energia no interior de uma fase k pode ser vista na equação (4.9).

No caso de fases condensadas, como as fases sólidas e líquidas, o efeito da pressão na entalpia é desprezível, de modo que as entalpias podem ser obtidas através de equações de estado, resultando em $\langle h_s \rangle^s = \langle h_e \rangle^e = c_s \langle T_s \rangle^s$ e $\langle h_l \rangle^l = c_s T_e + L_f + c_l (\langle T_l \rangle^l - T_e)$, onde c_s e c_l são os calores específicos à pressão constante para as fases líquida e sólida, T_e é a temperatura de transformação eutética e L_f é o calor latente de fusão. Para esta equação, o fluxo de calor $\vec{q}_k$ foi calculado pela lei de Fourier e sua média volumétrica foi obtida através dos teoremas propostos por Ni e Beckermann (7), resultando em:

$$\langle \vec{q}_k \rangle = \langle K_k \vec{\nabla} T_k \rangle = K_k \epsilon_k \vec{\nabla} \langle T_k \rangle^k + K_k \int_{A_k} \hat{T}_k \vec{n}_k dA \quad (4.29)$$

A integral de superfície pode ser simplificada adotando-se uma condutividade térmica efetiva K_k^* (7), , que será assumida como sendo igual às condutividades térmicas microscópicas K_s , K_l e K_e . Além disso, a ocorrência de equilíbrio térmico local no interior do VER permite reduzir as temperaturas médias de cada fase à apenas uma temperatura média T , de modo que $\langle T_k \rangle^k = T$, $\forall k$.

Aplicando as hipóteses apresentadas anteriormente e somando-se as equações para as fases s , l e e , pode-se obter a seguinte equação:

$$\begin{aligned} & \rho \left\{ \epsilon_l \frac{\partial}{\partial t} [c_l T + (c_s - c_l) T_e + L_f] + (\epsilon_s + \epsilon_e) \frac{\partial}{\partial t} (c_s T) \right\} \\ & + \rho \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right) (\langle h_s \rangle^s + \langle h_e \rangle^e - \langle h_l \rangle^l) \\ & + \rho c_l \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l T \langle \vec{V}_l \rangle^l) + [\rho (c_s + c_l) T_e + \rho L_f] \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l) \\ & = \vec{\nabla} \cdot (\bar{K} \vec{\nabla} T) + \vec{\nabla} \cdot \langle \vec{q}_l^t + \vec{q}_s^t + \vec{q}_e^t \rangle \end{aligned} \quad (4.30)$$

Na equação acima, $\bar{K}$ é uma condutividade térmica média, que será calculada segundo a recomendação feita por Poirier e McBride (60) para uma zona pastosa, vista a seguir:

$$\bar{K} = 0,5 \cdot [K_l \epsilon_l + K_s \epsilon_s + K_e \epsilon_e] + 0,5 \cdot \frac{1}{\epsilon_l K_l^{-1} + \epsilon_s K_s^{-1} + \epsilon_e K_e^{-1}} \quad (4.31)$$

O cálculo dos fluxos dispersivos de energia é uma área de significativa pesquisa por precisar levar em conta os diversos tipos de escoamento, com os resultados obtidos até o momento válidos apenas em algumas situações. Para convecção reduzida, onde se espera escoamento laminar, ou baixas frações de líquido, os fluxos dispersivos podem ser desprezados (7).

A equação (4.28) mostra que $\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = 0$, que pode ser substituído na equação (4.30). No segundo termo da equação, a diferença entre a entalpia do líquido e a entalpia dos sólidos representam o calor latente de solidificação, de modo que $\langle h_s \rangle^s + \langle h_e \rangle^e - \langle h_l \rangle^l \approx -L_f$. Após estas considerações e um rearranjo, a equação de conservação de energia final torna-se:

$$\rho \bar{c} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho c_l T \langle \vec{V}_l \rangle^l) = \vec{\nabla} \cdot (\bar{K} \vec{\nabla} T) + \rho L_f \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right) \quad (4.32)$$

com $\bar{c} = \epsilon_s c_s + \epsilon_e c_e + \epsilon_l c_l$.

4.1.2.3 Equação de conservação das espécies químicas

A equação generalizada de conservação das espécies químicas, equação (4.10), pode ser aplicada para a fase líquida, resultando em:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon_l \langle C_l \rangle^l) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \epsilon_l \langle C_l \rangle^l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = -\vec{\nabla} \cdot (\langle \vec{j}_l \rangle + \langle \vec{j}_l^t \rangle) + \overbrace{J_{ls}^j + J_{le}^j}^{J_l^j} + \overbrace{J_{ls}^\Gamma + J_{le}^\Gamma}^{J_l^\Gamma} \quad (4.33)$$

Os fluxos dispersivos de soluto serão desprezados (7). A difusão nas fases sólidas será desprezada, logo $\vec{j}_s$ e $\vec{j}_e$ são nulos. Pela conservação de soluto, os fluxos na interface devem se igualar: $J_{ls}^j + J_{le}^j = - (J_{sl}^j + J_{el}^j)$. Na ausência de fluxos de soluto no sólido, as transferências difusivas de soluto na interface para o interior do sólido são nulas.

Assim, para a fase líquida, a equação pode ser simplificada para:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon_l \langle C_l \rangle^l) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \epsilon_l \langle C_l \rangle^l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = -\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{j}_l \rangle + J_{ls}^\Gamma + J_{le}^\Gamma \quad (4.34)$$

Para o sólido primário, a hipótese de equilíbrio termodinâmico no líquido no interior do volume elementar representativo associada à temperatura uniforme em todas as fases do volume elementar representativo permite afirmar que a concentração na interface sólido primário-líquido é igual, em toda a interface, a uma concentração interfacial média $\overline{C_{sl}}$. Da mesma forma, a concentração na interface sólido eutético-líquido é igual a $\overline{C_{el}}$ (7). Assim:

$$J_{sl}^\Gamma = \overline{C_{sl}} \frac{1}{V_0} \int_{A_{sl}} \rho_s (\vec{V}_s - \vec{w}_s) \cdot \vec{n}_s dA = -\overline{C_{sl}} \Gamma_{sl} \quad (4.35)$$

$$J_{el}^\Gamma = \overline{C_{el}} \frac{1}{V_0} \int_{A_{el}} \rho_e (\vec{V}_e - \vec{w}_e) \cdot \vec{n}_e dA = -\overline{C_{el}} \Gamma_{el} \quad (4.36)$$

Como a composição do sólido eutético é constante, a concentração interfacial $\overline{C_{el}}$ é igual a composição do sólido eutético C_e .

O termo de transporte interfacial por difusão da interface até o interior do sólido J_{sl}^j pode ser modelado através de um coeficiente de transferência de massa, resultando em (7):

$$J_{sl}^j = \frac{A_{sl}}{V_s} \cdot \frac{D_s}{l_s^j} (\overline{C_{sl}} - \langle C_s \rangle^s) \quad (4.37)$$

sendo V_s o volume da fase sólida no interior do VER e l_s^j uma distância de difusão no interior do sólido. Como $D_s = 0$ por hipótese, $J_{sl}^j = 0$.

Pela hipótese de equilíbrio termodinâmico local na interface sólido-líquido, $\overline{C_{sl}} = k_p \overline{C_{ls}}$. Adotando-se como hipótese adicional a mistura perfeita do líquido no interior do volume

elementar representativo, a concentração interfacial do líquido pode ser aproximada pela composição média, de modo que $\overline{C_{ls}} \approx \langle C_l \rangle^l$.

Considerando a primeira lei de Fick para modelar o fluxo difusivo $\vec{j}_l$ e aplicando-se os teoremas de média volumétrica, o fluxo difusivo médio no interior do líquido pode ser calculado por:

$$\langle \vec{j}_l \rangle = \langle \rho D_l \vec{\nabla} C_l \rangle = \rho D_l \epsilon_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l + \frac{1}{V_0} \int_{A_{sl}} \rho D_l \hat{C}_l \vec{n}_l dA \quad (4.38)$$

A integral de superfície decorrente da média volumétrica podem ser modeladas através de uma difusividade de soluto efetiva D_l^* . Desta forma (7):

$$\langle \vec{j}_l \rangle \approx \rho D_l^* \epsilon_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l \quad (4.39)$$

A difusividade de soluto efetiva deve ser obtida experimentalmente ou através de modelos que considerem a estrutura interfacial e seus valores são, em geral, diferentes da difusividade microscópica D_l , mas existem poucas pesquisas sobre o assunto (7). Por consequência, neste trabalho se considerou que $D_l^* \approx D_l$.

Assim, a equação final para a conservação de espécies químicas na fase líquida será:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = \vec{\nabla} \cdot (D_l \epsilon_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l) - k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} - C_e \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \quad (4.40)$$

Para a fase sólida, a equação, para as hipóteses apresentadas, pode ser simplificada para:

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = J_{sl}^\Gamma + J_{se}^\Gamma \quad (4.41)$$

Como o sólido primário não sofre transformação eutética, $J_{se}^\Gamma = 0$, de modo que a equação final será:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} \quad (4.42)$$

Para a resolução da equação, a condição inicial será $\langle C_s \rangle^s|_{t=0} = k_p C_0$. Em um sistema binário, a concentração eutética C_e é considerada constante e conhecida e, portanto, não precisa ser determinada.

4.1.2.4 Equação da conservação da quantidade de movimento

Como o crescimento foi assumido como estritamente colunar, com fases sólidas fixas e imóveis, as velocidades médias $\langle \vec{V}_s \rangle^s$ e $\langle \vec{V}_e \rangle^e$ são nulas, sendo necessário uma equação apenas para a velocidade no líquido $\langle \vec{V}_l \rangle^l$. Essa equação será obtida a partir da equação de conservação de quantidade de movimento em forma macroscópica, vista na equação (4.11).

Nas condições apresentadas, a única força de campo esperada é a força gravitacional, de modo que $\langle \vec{b}_l \rangle^l = \rho_l \vec{g}$. Além disso, pela aproximação de Boussinesq, a densidade presente nos termos de forças locais pode ser considerada constante e igual à uma densidade para uma condição de referência ρ_0 , enquanto ela é considerada variável nas forças de campo. Assim, a equação torna-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_0 \epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l \right) + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_0 \epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l \langle \vec{V}_l \rangle^l \right) = \vec{\nabla} \cdot (\langle \vec{\tau}_l \rangle + \langle \vec{\tau}_l^t \rangle) - \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle P_l \rangle^l) + \vec{M}_l + \epsilon_l \rho_l \vec{g} \quad (4.43)$$

Outra modificação possível é o acréscimo da pressão estática no termo da pressão local, resultando, após a aplicação dos teoremas de média, em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon_l \rho_0 \langle \vec{V}_l \rangle^l \right) + \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_l \rho_0 \langle \vec{V}_l \rangle^l \langle \vec{V}_l \rangle^l \right) \\ = \vec{\nabla} \cdot (\langle \vec{\tau}_l \rangle - \langle \vec{\tau}_l^t \rangle) - \epsilon_l \vec{\nabla} \cdot \langle P_l^+ \rangle^l - \langle P_l^+ \rangle^l \vec{\nabla} \epsilon_l + \vec{M}_l^\Gamma + \vec{M}_l^\tau \\ + \epsilon_l (\rho_l - \rho_0) \vec{g} \end{aligned} \quad (4.44)$$

onde $P_l^+ = P_l + \rho_0 g \cdot r$ é a parcela da pressão causada pela movimentação do fluido, ou seja, a pressão total sem o termo de pressão estática, e ρ_0 é a densidade de referência definida anteriormente. Para simplificação, a flutuação da velocidade no interior do VER $\hat{V}_l$ e a geração de quantidade de movimento induzida pela transformação de fase, $\vec{M}_l^\Gamma$, serão consideradas desprezíveis.

O termo $\vec{M}_l^\tau$, que representa a parcela de dissipação causada pela interação do fluido com o sólido na interface sólido-líquido, pode ser dividido em duas partes: uma parcela correspondente à dissipação viscosa, denominada $\vec{M}_l^d$, e uma parcela decorrente da pressão local, como visto na equação abaixo:

$$\vec{M}_l^\tau = \underbrace{\frac{1}{V_0} \int_{A_k} \vec{\tau}_k \cdot \vec{n}_k dA}_{\vec{M}_l^d} - \frac{1}{V_0} \int_{A_k} P_k \vec{I} \cdot \vec{n}_k dA \quad (4.45)$$

A parcela da dissipação interfacial decorrente da pressão sobre o líquido vista na equação (4.45) pode ser simplificada através da definição de uma pressão interfacial média na interface sólido-líquido $\bar{P}_{li}$, resultando em:

$$-\frac{1}{V_0} \int_{A_k} P_k \vec{I} \cdot \vec{n}_k dA \equiv -\bar{P}_{li} \frac{1}{V_0} \int_{A_k} \vec{n}_k dA = \bar{P}_{li} \vec{\nabla} \epsilon_l \quad (4.46)$$

Em sistemas de viscosidade reduzida, como os metais líquidos, este termo pode ser desprezado pois a redistribuição da pressão da região da interface para o interior do líquido é rápida, de modo que $\bar{P}_{li} \approx \langle P_l^+ \rangle^l$ (7).

Aplicando-se a lei de Stokes para o cálculo do tensor de tensões viscosas $\tilde{\tau}_l$ e aplicando-se os teoremas de média volumétrica, tem-se (7):

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \langle \tilde{\tau} \rangle &= \vec{\nabla} \cdot \left(\mu \langle \vec{\nabla} \vec{V}_l + \vec{V}_l \vec{\nabla} \rangle \right) \\ &= \vec{\nabla} \cdot \left(\mu \epsilon_l \vec{\nabla} \langle \vec{V}_l \rangle^l + \mu \frac{1}{V_0} \int_{A_l} \hat{V}_l \vec{n}_l dA \right) \\ &\quad + \vec{\nabla} \cdot \left(\mu \langle \vec{V}_l \rangle \vec{\nabla} + \mu \frac{1}{V_0} \int_{A_l} \vec{n}_l \vec{V}_l dA \right)\end{aligned}\quad (4.47)$$

Como o sólido é considerado imóvel, as integrais de superfície envolvendo a velocidade são nulas pela condição de aderência. Além disso, o divergente do gradiente transposto de velocidade, $\vec{\nabla} \cdot (\mu \langle \vec{V}_l \rangle \vec{\nabla})$, é nulo para fluidos incompressíveis.

Pela hipótese de Boussinesq, a variação da densidade no líquido causada pelos gradientes de temperatura e concentração de soluto é assumida não-desprezível apenas nos termos envolvendo a aceleração gravitacional. Esta é uma aproximação amplamente usada para modelar escoamentos com convecção natural e produz resultados aceitáveis para variações de densidade reduzidas, onde $\frac{\Delta \rho}{\rho} \ll 1$ (61, 62). Nestes termos, a densidade é também aproximada por uma série de Taylor truncada em função da temperatura e concentração de soluto como:

$$\rho_l - \rho_0 = \frac{\partial \rho}{\partial T} (T - T_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_l} (C_l - C_0) \quad (4.48)$$

sendo que ρ_0 é calculado na temperatura T_0 , que é uma temperatura de referência, e na concentração C_0 , que é a composição média global. Considerando um coeficiente de expansão térmica $\beta_T = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$ e um coeficiente de expansão de soluto $\beta_C = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial C_l}$, a equação de Navier-Stokes macroscópica pode ser rearranjada para:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \rho_0 \langle \vec{V}_l \rangle^l) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \rho_0 \langle \vec{V}_l \rangle^l \langle \vec{V}_l \rangle^l) \\ = \vec{\nabla} \cdot (\mu \epsilon_l \vec{\nabla} \langle \vec{V}_l \rangle^l) - \epsilon_l \vec{\nabla} \langle P^+ \rangle^l \\ - \epsilon_l [\beta_T (T - T_0) + \beta_C (\langle C_l \rangle^l - C_0)] \rho_0 \vec{g} + \vec{M}_l^d\end{aligned}\quad (4.49)$$

O termo dissipativo de tensão, $\vec{M}_l^d$, pode ser modelado por (7):

$$M_l^d = -\mu \epsilon_l^2 \tilde{K}^{-1} \langle \vec{V}_l \rangle^l \quad (4.50)$$

O tensor de permeabilidade $\tilde{K}$ pode ser aproximado através da relação de Carman-Kozeny (63), de modo que:

$$\tilde{K} = \frac{\lambda_2^2 \epsilon_l^3}{180 (1 - \epsilon_l)^2} \tilde{I} \quad (4.51)$$

A condição adotada indica que a dissipação interfacial é nula para líquidos puros, enquanto o aumento da relação superfície-volume causado pela redução da fração de líquido e consequente crescimento da zona pastosa causará um crescimento nesta dissipação, atenuando o movimento do fluido em seu interior.

Substituindo as relações discutidas acima na equação (4.49), obtém-se a equação de conservação macroscópica final para a quantidade de movimento:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon_l \rho_0 \langle \vec{V}_l \rangle^l \right) + \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon_l \rho_0 \langle \vec{V}_l \rangle^l \langle \vec{V}_l \rangle^l \right) \\ = \vec{\nabla} \cdot \left(\mu \epsilon_l \vec{\nabla} \langle \vec{V}_l \rangle^l \right) - \epsilon_l \vec{\nabla} \langle P_l^+ \rangle^l \\ - \epsilon_l \left[\beta_T (T - T_0) + \beta_C (\langle C_l \rangle^l - C_0) \right] \rho_0 \vec{g} - 180 \mu \frac{(1 - \epsilon_l)^2}{\lambda_2^2 \epsilon_l} \langle \vec{V}_l \rangle^l \end{aligned} \quad (4.52)$$

4.1.2.5 Resumo das equações finais do modelo, domínio de cálculo e condições de contorno/inicial

O modelo matemático descrito nos itens anteriores foi utilizado para simular a solidificação de uma liga binária com reação eutética em um domínio bidimensional em várias situações. A maioria destas situações apresentava uma simetria e era melhor representada em relação ao um sistema de coordenadas cilíndricas axissimétricas, porém alguns problemas foram solucionados também em um sistema de coordenadas cartesianas retangulares bidimensionais, nas quais a terceira dimensão é assumida como infinita. Desta forma, será apresentado um resumo das equações desenvolvidas nos itens anteriores já detalhando os operadores diferenciais nos dois sistemas de coordenadas utilizados. A tabela 3 apresenta as equações no sistema retangular e a tabela 4, no sistema cilíndrico. Nestas tabelas, u representa o componente transversal/radial da velocidade e v , o componente longitudinal/axial.

Os domínios de cálculo utilizados nos problemas solucionados em coordenadas cilíndricas e retangulares estão apresentados na figura 27. Sempre quando a fluidodinâmica foi simulada, no instante inicial o fluido foi considerado estagnado ($u = v = 0$). Todos os contornos foram considerados impermeáveis e sempre foi utilizada a condição de aderência (“no-slip”) na base e na parede lateral, porém a condição de tensão de cisalhamento nula foi aplicada à superfície superior (superfície livre), implicando em $\frac{\partial u}{\partial z} = 0$ nesta superfície. A pressão inicial para o sistema estático foi assumida nula em todo o sistema e, como não houve trocas de material com o meio externo, não foram necessárias condições de contorno para a mesma. A equação da conservação da espécie química para a fase líquida foi

solucionada considerando fluxo de soluto nulo através de todos os contornos do domínio. As demais condições de contorno e iniciais necessárias para a solução das equações foram definidas especificamente para cada problema simulado e estão apresentadas em conjunto com os resultados no item 5.

No caso do domínio cilíndrico, existem algumas evidências de que a condução de calor através e ao longo da parede do molde afeta significativamente o processo de solidificação (8, 9, 31). Desta forma, em algumas simulações a condução na parede do molde também foi modelada, portanto a parede do molde também foi incluída no domínio de cálculo, como mostra a figura 27(a). O domínio da parede é considerado inteiramente sólido e inerte sem alteração de composição e, portanto, será necessária apenas a resolução da equação de condução (conservação da energia) neste domínio.

Figura 27 – Domínios utilizados para resolução em coordenadas cilíndricas com e sem cadinho e coordenadas retangulares. O destaque vermelho indica a região a ser resolvida. Na figura (a), a seta indica a região do cadinho.

Fonte: o autor.

Dessa forma, a equação de conservação de energia aplicada à parede do molde torna-se:

$$\rho_c C_{Pc} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_c \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_c \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4.53)$$

sendo ρ_c a densidade do cadinho, C_{Pc} o calor específico do cadinho e K_c a condutividade térmica do cadinho.

A transferência de calor no contato entre a liga metálica e a parede do molde está esquematizada na figura 28, onde $\vec{q}_c$ e $\vec{q}_m$ são os fluxos de calor entrando no cadinho e saindo do metal, respectivamente, e T_m e T_c são as temperaturas da interface no metal e no cadinho, respectivamente. Os fluxos de energia foram determinados através da conservação de energia entre os dois elementos. O contato metal-molde (cadinho) foi considerado perfeito, ou seja, as temperaturas de cada lado do contato foram assumidas iguais, desconsiderando-se a resistência térmica de contato. Assim, usando a lei de Fourier, a condição de contato metal-cadinho é dada por:

$$\bar{K}\vec{\nabla}T|_{i-} - K_c\vec{\nabla}T|_{i+} = 0 \quad (4.54)$$

$$T_m = T_c \quad (4.55)$$

Na superfície externa da parede do molde, haverá a troca de energia com o meio externo. Como as condições serão definidas caso-a-caso, elas serão apresentadas junto aos resultados.

Figura 28 – Esquema dos fluxos de energia presentes numa interface.

Fonte: o autor.

Tabela 3 – Resumo das equações diferenciais utilizadas no modelo matemático em coordenadas cartesianas.

	Equação
Massa	$\rho \frac{\partial \epsilon_l}{\partial t} + \rho \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon_l u) + \rho \frac{\partial}{\partial y} (\epsilon_l v) = \Gamma_{ls} + \Gamma_{le}$
	$\rho \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} = \Gamma_{sl}$
	$\rho \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} = \Gamma_{el}$
Energia	$\rho \bar{c} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho c_l T u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho c_l T v)$ $= \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{K} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\bar{K} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \rho L_f \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right)$
Espécies químicas	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) + \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l u) + \frac{\partial}{\partial y} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l v)$ $= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_l \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_l \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial y} \right)$ $- k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} - C_e \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t}$
	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t}$
Quantidade de movimento	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l u) + \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon_l u u) + \frac{\partial}{\partial y} (\epsilon_l u v)$ $= \frac{\partial}{\partial x} \left(\nu \epsilon_l \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\nu \epsilon_l \frac{\partial u}{\partial y} \right)$ $- \frac{\epsilon_l}{\rho} \frac{\partial \langle P_l^+ \rangle^l}{\partial x} - \nu \frac{180(1 - \epsilon_l)^2}{\lambda_2^2 \epsilon_l} u$ $- \epsilon_l \left[\beta_T (T - T_0) + \beta_C (\langle C_l \rangle^l - C_0) \right] g_x$
	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l v) + \frac{\partial}{\partial x} (\epsilon_l v u) + \frac{\partial}{\partial y} (\epsilon_l v v)$ $= \frac{\partial}{\partial x} \left(\nu \epsilon_l \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\nu \epsilon_l \frac{\partial v}{\partial y} \right)$ $- \frac{\epsilon_l}{\rho} \frac{\partial \langle P_l^+ \rangle^l}{\partial y} - \nu \frac{180(1 - \epsilon_l)^2}{\lambda_2^2 \epsilon_l} v$ $- \epsilon_l \left[\beta_T (T - T_0) + \beta_C (\langle C_l \rangle^l - C_0) \right] g_y$
Constitutiva	$\epsilon_l + \epsilon_s = 1$
Acoplamento	$T = T_l + m_l (\langle C_l \rangle^l - C_0) \text{ para } 0 < \epsilon_l < 1$

Fonte: o autor.

Tabela 4 – Resumo das equações diferenciais utilizadas no modelo matemático em coordenadas cilíndricas.

	Equação
Massa	$\rho \frac{\partial \epsilon_l}{\partial t} + \rho \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \epsilon_l u) + \rho \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l v) = \Gamma_{ls} + \Gamma_{le}$
	$\rho \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} = \Gamma_{sl}$
	$\rho \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} = \Gamma_{el}$
Energia	$\rho \bar{c} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho c_l T u) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho c_l T v)$ $= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \bar{K} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{K} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho L_f \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t} \right)$
Espécies químicas	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \epsilon_l \langle C_l \rangle^l u) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l v)$ $= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_l \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_l \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial z} \right)$ $- k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} - C_e \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t}$
	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_s \langle C_s \rangle^s) = k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t}$
Quantidade de movimento	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \epsilon_l u u) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l u v)$ $= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \nu \epsilon_l \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \epsilon_l \frac{\partial u}{\partial z} \right)$ $- \frac{\epsilon_l}{\rho} \frac{\partial \langle P_l^+ \rangle^l}{\partial r} - \nu \frac{180(1 - \epsilon_l)^2}{\lambda_2^2 \epsilon_l} u - \frac{\nu}{r^2} u$ $- \epsilon_l [\beta_T (T - T_0) + \beta_C (\langle C_l \rangle^l - C_0)] g_r$
	$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l v) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \epsilon_l v u) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l v v)$ $= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \nu \epsilon_l \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \epsilon_l \frac{\partial v}{\partial z} \right)$ $- \frac{\epsilon_l}{\rho} \frac{\partial \langle P_l^+ \rangle^l}{\partial z} - \nu \frac{180(1 - \epsilon_l)^2}{\lambda_2^2 \epsilon_l} v$ $- \epsilon_l [\beta_T (T - T_0) + \beta_C (\langle C_l \rangle^l - C_0)] g_z$
Constitutiva	$\epsilon_l + \epsilon_s + \epsilon_e = 1$
Acoplamento	$T = T_l + m_l (\langle C_l \rangle^l - C_0) \text{ para } 0 < \epsilon_l < 1$

Fonte: o autor.

4.1.2.6 Resolução numérica

A resolução numérica das equações diferenciais foi feita através do método dos volumes finitos, que consiste em dividir o domínio em uma malha de volumes contendo um nó em seu interior, num processo conhecido como discretização. Posteriormente, integra-se no interior de cada volume e em um passo de tempo as equações diferenciais a serem solucionadas. Com este método, é possível obter um sistema de equações algébricas onde as incógnitas são os valores da solução das equações na posição dos nós dos volumes. O método dos volumes finitos foi escolhido porque sua formulação resulta em um sistema de equações no qual os fluxos entre cada volume são iguais entre si, ou seja, o sistema é conservativo, o que reduz a necessidade de malhas refinadas para compensar erros numéricos.

Optou-se por uma formulação completamente implícita, onde os fluxos convectivos e difusivos são calculados com base nos valores do mesmo instante calculado, o que exige a resolução de um sistema linear. A formulação explícita, onde os fluxos são calculados com base no instante anterior e que origina soluções diretas e menos complexas, apresenta estabilidade numérica condicional, podendo originar soluções não-realistas dependendo da malha e passo de tempo utilizados (64), com a tendência à instabilidade proporcional aos fluxos entre volumes. Como as simulações feitas possuem fluxos potencialmente intensos entre volumes, a formulação explícita exigiria passos de tempo muito reduzidos para evitar instabilidade numérica.

A introdução da convecção envolve a necessidade de interpolações extras para as grandezas, já que a integração dos termos convectivos acaba requerendo valores nas bordas dos volumes, sendo que a interpolação das velocidades de escoamento através do método CDS pode causar soluções irreais (64). Para evitar isso, foram usadas malhas desencontradas, nas quais as velocidades são resolvidas com malhas cujos centroides estão situados nas bordas da malha regular, o que permite evitar interpolações das velocidades, além de ser necessária para os métodos de acoplamento pressão-velocidade mais utilizados.

Utilizou-se neste trabalho o esquema de interpolação *upwind* ponderado (WUDS) (65) para a interpolação, no qual dois coeficientes α_{nb} e β_{nb} , que são funções de um número de Peclet para convecção, são utilizados para ponderação entre convecção e difusão. Esse método possui como vantagem uma menor falsa difusão (redução do gradiente em regiões de alto gradiente por erro numérico) enquanto não produz multiplicadores negativos no sistema de equações resultante.

Para a equação de conservação de espécies químicas, observou-se que o uso da interpolação CDS para as frações de líquido presentes nos termos difusivos causava oscilações em situações onde a velocidade de solidificação se reduzia. O uso de um esquema *upwind*, onde se considerou o máximo valor da fração de líquido entre os vizinhos, de modo que a velocidade de referência é a velocidade de crescimento do sólido, eliminou o problema, mas introduziu falsa difusão considerável. Assim, fez-se uma ponderação entre os dois esquemas, de modo a atenuar as oscilações e reduzir o erro.

O sistema de equações para o cálculo de pressão foi resolvido através do método dos gradientes biconjugados estabilizado para fins de performance, enquanto os demais sistemas de equações foram resolvidos pelo método de Gauss-Seidel. Como critério de convergência, verifica-se se a máxima variação relativa em relação à iteração anterior para todos os volumes é inferior a um máximo erro tolerável.

A discretização numérica e as técnicas utilizadas para a resolução do conjunto de equações serão apresentadas em detalhes nos apêndices A, B e C. O algoritmo de resolução foi completamente implantado no presente trabalho utilizando a linguagem de programação C++ 2011 com os compiladores TDM-GCC 4.9 e Microsoft Visual Studio 2015. As simulações foram conduzidas em um computador Intel Core i7-3770 de 64 bits.

4.2 Experimentos de solidificação direcional

Experimentos de solidificação direcional controlada com a liga de composição nominal Al-1%(massa) Cu foram realizados em um forno de indução a vácuo do tipo *Bridgman* construído pela empresa Daido Steel Co. e disponibilizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). O diagrama de fases e as propriedades da liga utilizada nos ensaios experimentais podem ser vistos na figura 29 e na tabela 5, respectivamente.

Figura 29 – Diagrama de equilíbrio para ligas binárias Al-Cu.

Fonte: ASM International (66).

Tabela 5 – Propriedades de ligas Al-Cu hipoeutéticas. Viscosidade, difusividades e densidade foram calculadas para a temperatura de fusão do material.

Grandeza		Valor	Fonte
Temperatura de fusão do metal puro	T_f	933 K	(66)
Temperatura de fusão no patamar eutético	T_e	821 K	(66)
Calor específico à pressão constante	c_l	1179 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	(67)
Calor latente de fusão	L_f	425000 $J \cdot kg^{-1}$	(45)
Coeficiente de partição em equilíbrio	k_p	0,17	(45)
Inclinação da curva <i>liquidus</i>	m_l	-3,37 $K \cdot wt\%^{-1}$	(45)
Condutividade térmica do líquido	K_l	91 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	(60)
Condutividade térmica do sólido	K_s	191 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	(60)
Massa específica do líquido	ρ_l	2380 $kg \cdot m^{-3}$	(68)
Difusividade de soluto no líquido	D_l	$2,8 \cdot 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1}$	(69)
Difusividade de soluto no sólido	D_s	$3,6 \cdot 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$	(69)
Coeficiente de expansão térmica	β_T	$1,0004 \cdot 10^{-4} K^{-1}$	(68)
Coeficiente de expansão solutal	β_C	$-8,9 \cdot 10^{-3} wt\%^{-1}$	(68)
Viscosidade dinâmica	μ	$1,15 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$	(70)

Fonte: Ganesan, Speiser e Poirier (70), Ganesan e Poirier (68), Iida e Guthrie (67), C. Y. Wang e Beckermann (45), Poirier e McBride (60), Du et al. (69) e ASM International (66).

4.2.1 Arranjo experimental

Um forno tipo *Bridgman* é especialmente projetado para realização de solidificação direcional controlada. Nele, é possível obter gradientes térmicos elevados (superiores a 1000 K/m) com velocidades de crescimento controladas pela translação da carga em direção à uma zona refrigerada. Nesses fornos, existem três regiões: (1) a zona quente, mantida sob uma temperatura elevada o suficiente para a fusão do material; (2) a zona fria, geralmente refrigerada por serpentinas metálicas e mantida em temperaturas próximas à ambiente; e (3) a zona de gradiente, situada entre as duas anteriores, geralmente com material isolante ao seu redor e na qual não há transferência térmica radial considerável.

A diferença de temperatura entre as zonas quente e fria gera um gradiente térmico axial na zona do gradiente, onde deverá ocorrer a solidificação.

Uma visão esquemática da câmara do forno está apresentada na figura 30. O metal líquido está inicialmente contido em um cadinho de grafite e o fluxo de calor trocado entre o forno e o metal tem basicamente a direção radial.

A escolha dos cadinhos foi feita levando em conta as observações apontadas por Clyne (71), as quais indicam que a interface sólido-líquido pode apresentar uma velocidade de crescimento diferente da velocidade de descida do cadinho por causa da resistência térmica da parede lateral do cadinho. Uma simulação numérica feita para esse ensaio (72) indicou que o efeito é mais pronunciado para lingotes de comprimento reduzido e metais de maior condutividade térmica.

Como solução para amenizar esta divergência, recomendou-se ou modificações no forno ou a utilização de amostras finas e alongadas para reduzir variações radiais. Com isso em consideração, foram utilizados cadinhos cilíndricos de grafite de alta densidade especialmente usinados, com diâmetro interno de 15 mm, diâmetro externo de 25 mm, comprimento interno de 25 cm e comprimento total de 27 cm.

Para eliminar totalmente a convecção natural, cadinhos consideravelmente mais finos que o escolhido seriam necessários (4, 55), mas isso impediria a introdução de convecção forçada e restringiria uma análise dos resultados do modelo ao tornar consideráveis efeitos como as tensões superficiais, de modo que foi escolhido um diâmetro que reduziria consideravelmente a convecção e ainda permitiria a análise feita.

Figura 30 – Esquema do interior do forno.

Fonte: o autor.

Esses cadinhos tiveram suas paredes laterais furadas nas posições $z = 9\text{ cm}$, $z = 14\text{ cm}$ e $z = 19\text{ cm}$ em relação à base externa, onde se inseriram termopares do tipo K (Chromel-Alumel) com isolamento mineral e revestidos com bainha de aço inoxidável AISI 310. Para reduzir o risco de vazamentos durante a corrida, os furos receberam uma vedação extra com pasta de grafite.

Para evitar contaminação da liga pelo contato com a bainha de aço inoxidável devido ao longo tempo de simulação, as pontas dos termopares foram revestidas com isoladores de grafite.

Os termopares foram conectados a conectores situados no interior do forno, do qual partem cabos de compensação conectados a um terminal de coleta de dados com taxa de amostragem igual a uma leitura dos três termopares a cada 2s.

Para evitar a ocorrência de convecção causada por forças magnéticas e permitir maior

controle da temperatura do forno, o aquecimento da zona superior não será feito diretamente pela corrente induzida pela bobina do forno, mas por um susceptor de grafite aquecido pela mesma. Entre o susceptor e a bobina, há um isolamento cerâmico projetado para reduzir o aquecimento da bobina.

No forno utilizado, a zona fria consiste em uma câmara com uma serpentina de cobre com um diâmetro interno próximo ao da base de descida, pela qual o calor da amostra será extraído através da circulação contínua de água. O cadinho de grafite situa-se sobre uma base de cobre refrigerada que se movimenta em direção à região fria com velocidade vertical controlada. Para se reduzir a extração de calor pela base metálica onde o cadinho é assentado, de modo que a fonte de calor predominante no material seja a transferência radial nas zonas térmicas, colocou-se um filme isolante de mulita entre a fundo do cadinho e a base metálica com cerca de 2mm de espessura.

Alguns dos ensaios serão feitos com introdução de agitação externa para se verificar o efeito da convecção. Para esses casos, escolheu-se como meio para agitação do sistema a injeção de gás argônio ultra-puro no interior do metal líquido através de um tubo de alumina com diâmetro externo de 5 mm e 4 furos internos de 1 mm.

A vazão de gás será regulada através de um controlador eletrônico de vazão denominado comercialmente *Mass-flo*, composto por um módulo no qual se conectam as mangueiras de argônio para o cilindro de gás e para a lança e um módulo de controle, no qual se pode regular a vazão de gás através de um ajuste pré-calibrado.

A montagem do sistema no interior do forno pode ser vista na figura 31. Nessa, notam-se o susceptor e a serpentina, além da zona de gradiente, envolta com manta cerâmica. Como o forno não possui um ajuste de velocidade calibrado, uma calibração prévia foi necessária, feita através da medição de velocidade de descida para determinados ajustes do regulador, as quais apresentaram um comportamento linear em função do ajuste, com uma variação observada entre 0,1 e 0,3 $\mu\text{m/s}$ entre ensaios.

Figura 31 – Interior do forno, com identificação das partes.

Fonte: o autor.

4.2.2 Descrição dos experimentos

A carga metálica fora preparada com antecedência em um forno de indução, na qual foi produzida uma liga com alumínio de alta pureza (99,9%) e cobre eletrolítico em pó prensado, com uma proporção final medida na análise química de 0,97% em massa de cobre. Essa liga foi conformada em um molde de grafite de alta densidade com diâmetro de 14 mm e comprimento de 25 cm. Durante a montagem do cadinho, a carga sólida é cortada e posicionada nos espaços entre os termopares, onde será fundida durante o aquecimento do susceptor. A temperatura da zona quente foi escolhida através de simulações numéricas simplificadas, onde se buscou um gradiente térmico no interior da zona de gradiente superior a 3800 K/m , que seria necessário para manter uma interface plana estável com a velocidade mais reduzida proposta na tabela 6.

Os seguintes testes serão realizados para verificação do efeito da convecção na desestabilização da interface durante a solidificação:

- **Teste sem agitação:** uma corrida sem a introdução de agitação adicional, a ser uti-

lizada como base para comparação;

- **Testes sob agitação:** nesta, houve a inserção de um mecanismo para agitação do líquido durante o processo de solidificação. Dois ensaios foram feitos, com diferentes velocidades de agitação.

A corrida seguiu o seguinte roteiro:

- Evacuação do forno para baixo vácuo (cerca de 10 mmHg), feito apenas com a bomba de vácuo mecânica;
- Injeção de argônio na câmara do forno até uma pressão próxima a atmosférica;
- Acionamento do inversor e aquecimento do susceptor até 900 °C, após o que se aguardou cerca de 10 minutos para estabilização das temperaturas medidas;
- Posicionamento do tubo de injeção de gás até cerca de 10 cm da posição $z = 0$, já com o gás aberto;
- Descida do elevador em 120 mm, de modo a se ter 58 mm do sistema cadinho-carga na região fria;
- Espera de cerca de 30 minutos até a estabilização térmica;
- Posicionamento do tubo de injeção na posição desejada, com espera de 10 minutos até equilíbrio térmico;
- Início da descida controlada segundo o roteiro proposto na tabela 6;
- Considerar o experimento terminado quando o termopar superior atingir 500 °C, quando o inversor será desligado.

A evacuação do forno e posterior preenchimento com atmosfera inerte é necessária por causa das temperaturas utilizadas, nas quais pode haver oxidação do susceptor e outros elementos feitos com grafite no forno *Daido*, além do cadinho de grafite puro utilizado.

Nos ensaios sem agitação, não foi introduzido o tubo de alumina para injeção de gás. Para manipular a velocidade de agitação, foram alteradas a posição da ponta da lança, posicionadas entre 5 e 10 mm da posição $z = 0$, e a vazão de gás. O posicionamento de parte do cadinho na zona refrigerada já no início é necessário para que a interface sólido-líquido

Tabela 6 – Velocidades de descida planejadas para os ensaios. A última velocidade será mantida até o final da solidificação.

Etapa	Velocidade	Percurso
1	1 $\mu\text{m/s}$	10 mm
2	3 $\mu\text{m/s}$	10 mm
3	5 $\mu\text{m/s}$	10 mm
4	10 $\mu\text{m/s}$	20 mm
5	50 $\mu\text{m/s}$	-

Fonte: o autor.

esteja no interior da zona de gradiente, onde se espera que a interface se mantenha quase-estacionária em relação ao forno.

Os ensaios foram conduzidos com a liga Al-1% Cu. As velocidades de descida vistas na tabela 6 foram planejadas de modo a se obter as diferentes morfologias de solidificação. A partir do critério do super-resfriamento constitucional, dado pela Eq. (3.32), determinou-se que a região superior deve ser mantida à 900 °C para se obter o gradiente térmico necessário para uma interface plana na primeira velocidade.

4.2.3 Caracterização dos lingotes

Após a realização das corridas, uma análise metalográfica foi feita. Inicialmente, cortou-se a peça na direção axial em duas metades, com a primeira metade do corte axial tratada inteira para macrografia. A outra metade foi cortada em pedaços menores para embutimento a quente com baquelita e preparação micrográfica.

A observação macrográfica revelou as posições onde se iniciou a solidificação controlada, após a solidificação inicial decorrente da descida do cadinho no forno para sua posição de partida, e a posição onde a interface plana desestabilizou, com o surgimento de braços celulares.

A microanálise, por sua vez, permitiu identificar de modo mais claro a presença de células ou dendritas, seja pela presença de zoneamento ou pela observação de cortes transversais. Feita em um microscópio eletrônico, também possibilitou identificar a presença de intermetálicos decorrentes de transformações invariantes através de observação com imagem de elétrons retroespalhados e microanálises químicas por espectroscopia de dispersão

de energia (EDS), além de identificar os elementos químicos presentes como impurezas.

A análise metalográfica foi feita conforme o seguinte roteiro:

- Macrografia;
 1. Lixamento da amostra até a lixa de granulometria 600;
 2. Ataque macrográfico usando solução de 1g de NaOH em 100 mL de água destilada a 60°C durante 3 minutos, seguida de limpeza com HNO₃ (73).
- Micrografia.
 1. Lixamento da amostra até a lixa de granulometria 2500;
 2. Polimento manual com suspensão de diamante de granulometria 9 µm, 3 µm e 1 µm;
 3. Observação da amostra em microscópio eletrônico de varredura com contraste de elétrons retroespalhados.

Por fim, a amostra utilizada para a macrografia fora fatiada em pedaços de aproximadamente 0,5 cm e cerca de 700 mg, em um total de 20 amostras por ensaio, que foram enviados para análise química macroscópica por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) no Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (CTMM-IPT) para a obtenção de um perfil de macrosegregação axial, cujos resultados serão usados para a comparação experimental do modelo matemático.

5 Resultados e discussão

Inicialmente, no item 5.1 o modelo desenvolvido foi ajustado para condições iguais às de resultados existentes na literatura, possibilitando a validação do transporte de calor e da modelagem da convecção natural (74). Esta etapa tem o objetivo de verificar o funcionamento do modelo implementado.

Posteriormente, nos itens 5.2 e 5.3 a capacidade do modelo em prever a formação de uma interface sólido-líquido plana e macrossegregação decorrente foi investigada. Inicialmente esta capacidade foi analisada com o modelo simplificado, ou seja, com domínio unidimensional, sem convecção do líquido e com velocidade de solidificação e gradiente de temperatura impostos. As condições do modelo simplificado facilitam a análise e permitem a comparação com soluções analíticas disponíveis na literatura. No modelo simplificado, o único mecanismo capaz de causar a macrossegregação é a macrodifusão de soluto no líquido. Logo, uma análise semelhante foi conduzida em um domínio bidimensional, mas agora considerando-se a convecção forçada do líquido o que revelou o efeito da convecção tanto na formação da interface plana ou zona pastosa como na macrossegregação resultante.

A seguir, no item 5.5 os resultados do modelo completo, incluindo a convecção natural, foram comparados com os resultados experimentais obtidos por Lima (75) durante a solidificação direcional de silício metalúrgico.

Nos itens 5.4 e 5.6, a macrossegregação determinada pelo modelo será comparada com dois resultados da literatura, mostrando-se a macrossegregação na solidificação direcional em moldes(63) e um crescimento plano (10).

Por fim, no item 5.7 serão apresentados os resultados dos ensaios experimentais de solidificação direcional da liga Al-1%(massa) Cu em forno *Bridgman* na presença ou ausência de agitação externa (convecção forçada). Estes resultados serão comparados com os resultados obtidos pelo modelo, verificando-se o efeito da convecção natural e da forçada na macrossegregação e no formato da zona pastosa.

5.1 Validação parcial do modelo matemático

O modelo implementado foi ajustado a partir dos dados de entrada para possibilitar a comparação de seus resultados com os disponíveis na literatura para situações mais simples

do que as possíveis de serem simuladas, desconsiderando-se diversos fenômenos já introduzidos no modelo completo. Estas comparações têm o objetivo de mostrar evidências da correta implementação dos fenômenos de condução de calor, da fluidodinâmica sob a ação de forças que induzem a convecção natural e do transporte de calor por convecção. Nos itens posteriores, onde a estabilidade da zona pastosa/interface plana e a macrossegregação serão avaliadas, também serão conduzidas outras comparações com resultados da literatura que também auxiliarão neste processo de validação.

5.1.1 Transporte de calor por condução

Para avaliação do transporte difusivo de calor, utilizou-se a solução analítica de Fourier para a equação de condução bidimensional cilíndrica para um cilindro finito, que resolve a equação diferencial da energia para um sistema de fase única, utilizando o método de substituição de variáveis.

A solução foi obtida para um sistema de coordenadas situado no centroide do cilindro, assumindo-se simetria radial e axial. A transferência de calor para o meio externo foi modelada através de uma lei de Newton em toda a parede com um coeficiente de extração h e a temperatura do exterior frio T_c constantes, assim como a difusividade térmica α . Como condição inicial, a temperatura em todo o sistema é igual a uma temperatura T_h .

Com essas hipóteses, a equação diferencial torna-se:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (5.1)$$

E as condições de contorno necessárias são:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad -K \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = h(T - T_c) \quad (5.2)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad -K \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=\frac{L}{2}} = h(T - T_c) \quad (5.3)$$

$$T|_{t=0} = T_h \quad (5.4)$$

Para as condições propostas, existe uma solução analítica para a equação diferencial obtida através do método de substituição de variáveis, dada por (76):

$$\frac{T - T_c}{T_h - T_c} = 4 \left[Bi_r \sum_{k=0}^{\infty} - \frac{e_k^2 J_0(e_k r^+)}{(e_k^2 + Bi_r^2) J_0(e_k)} Fo_r \right] \cdot \left[\sum_{k=0}^{\infty} - \frac{f_k^2 \cos(f_k z^+) \sin f_k}{f_k + \sin f_k \cos f_k} Fo_z \right] \quad (5.5)$$

onde $Bi_r = \frac{hR}{K}$ e $Bi_z = \frac{hL}{2K}$ são os números de Biot, $For = \frac{\alpha t}{R^2}$ e $For_z = \frac{4\alpha t}{L^2}$, $J_k(x)$ é a função de Bessel de ordem k ; e e_k e f_k são valores característicos para a solução, que podem ser obtidos a partir das raízes das equações $xJ_1(x) = Bi_r J_0(x)$ e $x \tan(x) = Bi_z$, respectivamente.

Deve-se observar que, nesta simulação, o domínio não é assumido simétrico na posição axial, enquanto essa hipótese é assumida na solução de Fourier. As condições de contorno aplicadas, entretanto, são iguais nas duas extremidades e devem produzir resultado igual. Na aferição, utilizou-se como condições de simulação as apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Condições de contorno usadas para a simulação da condução simples no presente modelo

$\alpha = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$T_h = 900 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_c = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
$L = 10 \text{ cm}$	$R = 10 \text{ cm}$	$h = 200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

Fonte: o autor.

Os resultados comparados podem ser vistos na figura 32, com boa concordância entre o modelo e os valores analíticos. Esta simulação possibilitou otimizar a solução numérica, identificando o melhor critério de convergência para minimizar o desvio observado no transporte de calor. As simulações foram feitas com $\Delta t = 0,01 \text{ s}$ e malhas de 50x50, 100x100 e 200x200 volumes, nas quais não se notou efeito de malha considerável.

Figura 32 – Comparação dos resultados do modelo com a solução analítica para condução de calor. No perfil térmico bidimensional, as isotermas pretas indicam os valores do modelo, enquanto as cinzas indicam a solução analítica. As mesmas isolinhas foram desenhadas para ambos.

(a) Curva de resfriamento em $r = 9\text{ cm}$ e $z = 9\text{ cm}$.

(b) Perfil térmico em $t = 300\text{ s}$.

Fonte: o autor.

5.1.2 Convecção natural no líquido

O trabalho de Hortmann, Perić e Scheuerer (74), aqui denominado HPS foi escolhido para avaliar os resultados do modelo considerando a convecção natural do fluido movida por gradientes de temperatura. No trabalho de Hortmann, Perić e Scheuerer (74), o efeito da convecção natural no perfil térmico foi determinado para um fluido sem transformação de fase alterando o número de Rayleigh, $Ra = \frac{g\beta_T}{\nu\alpha} (T_h - T_c) L^3$, com T_h e T_c representando as temperaturas das paredes quente e fria, na ordem; e L representando o lado da cavidade quadrada. O domínio pode ser visto na figura 33, com as duas paredes laterais da cavidade mantidas em temperaturas constantes e diferentes, causando a transferência de calor no sistema, enquanto as demais paredes são adiabáticas. O número de Rayleigh, que é um valor indicativo da intensidade da convecção natural no sistema, foi modificado nas simulações alterando-se a dimensão da cavidade quadrada utilizada.

Figura 33 – Desenho esquemático do domínio utilizado por Hortmann, Perić e Scheuerer (74).

Fonte: o autor.

O seguinte modelo foi utilizado por Hortmann, Perić e Scheuerer (74):

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}_l) = 0 \quad (5.6)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}_l \vec{V}_l - \mu \vec{\nabla} \vec{V}_l) = \vec{\nabla} P_l + \vec{\nabla} \cdot \left[\mu \left(\vec{\nabla} \vec{V}_l \right)^t \right] + (\rho - \rho_0) \vec{g} \quad (5.7)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\rho \vec{V}_l T - \frac{\mu}{Pr} \vec{\nabla} T \right) = 0 \quad (5.8)$$

Como o modelo HPS foi desenvolvido em estado estacionário e o presente trabalho utilizou formulação transiente, algum tempo de simulação foi necessário para se atingir estado quase-estacionário e permitir a comparação entre os resultados dos modelos. As simulações feitas indicam que um estado quase-estacionário é atingido para todos os testes feitos após cerca de 150 s.

As condições de contorno e iniciais para uma simulação equivalente são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 – Condições de contorno usadas para a simulação similar à de Hortmann, Perić e Scheuerer (74).

$T _{x=0} = T_h$	$T _{x=L} = T_c$	$-K \frac{\partial T}{\partial y} \Big _{y=0} = 0$	$-K \frac{\partial T}{\partial y} \Big _{y=L} = 0$
$u _{x=0} = 0$	$u _{x=L} = 0$	$u _{y=0} = 0$	$u _{y=L} = 0$
$v _{x=0} = 0$	$v _{x=L} = 0$	$v _{y=0} = 0$	$v _{y=L} = 0$
$T _{t=0} = T_h$	$u _{t=0} = 0$	$v _{t=0} = 0$	

Fonte: o autor.

As simulações foram feitas com uma malha de 100x100 volumes e um passo de tempo $\Delta t = 0,001$ s. Os parâmetros de simulação utilizados podem ser vistos na tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de simulação usados por Hortmann, Perić e Scheuerer (74) e aplicados no presente modelo.

$T_h = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_c = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\alpha = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\beta_T = 0,00341\text{ K}^{-1}$	$g_z = -9,8\text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	$\mu = 1,8 \cdot 10^{-5}\text{ Pa} \cdot \text{s}$
$\rho = 1,19\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$L = 4,58\text{ cmp}/Ra = 10^5$	$L = 9,87\text{ cmp}/Ra = 10^6$

Fonte: o autor.

O perfil térmico obtido para as mesmas condições do trabalho de Hortmann, Perić e Scheuerer (74) está apresentado na figura 34, mostrando boa concordância.

Para o caso apresentado, o transporte convectivo forma linhas de corrente circulares ao longo do domínio, apresentadas na figura 35 com o transporte de fluido frio, próximo à parede direita, para a região inferior e o transporte de fluido quente, próximo à parede esquerda, para a zona superior. Por causa da relativamente baixa condutividade térmica do fluido, observa-se na figura 34 uma distorção nas isotermas em relação ao caso sem convecção, que mostraria isotermas verticais. Isso também pode ser constatado pelo número de $Pr = \frac{\mu c_l}{K}$, que indica a razão entre o transporte viscoso de momento e o transporte difusivo de calor e que serve como indicativo do efeito da convecção no transporte de calor. Um valor relativamente elevado de 0,71 em comparação aos metais líquidos, de aproximadamente 0,01, torna o transporte convectivo o principal mecanismo de transporte de calor.

Figura 34 – Distribuição de temperatura para diferentes valores de Ra . As isothermas pontilhadas indicam as curvas de nível obtidas por Hortmann, Perić e Scheuerer (74), enquanto as isothermas cinzas mostram o modelo após o estado quase-estacionário.

Fonte: o autor.

Figura 35 – Mapa de velocidades e linhas de corrente após o estado quase-estacionário para $Ra = 10^5$.

Fonte: o autor.

5.2 Análise teórica da formação de zona pastosa

Algumas equações macroscópicas de conservação do presente modelo serão rearranjadas para facilitar uma análise da estabilidade da interface plana/zona pastosa. O objetivo

deste rearranjo é obter uma equação que esteja inserida no modelo proposto inicialmente, já que será obtida a partir da combinação das equações deste modelo, mas que mostre explicitamente a taxa de variação com o tempo da fração de sólido no interior da zona pastosa. Esta taxa de variação deve permitir uma previsão da evolução da zona pastosa com o tempo e, portanto, as condições de solidificação para o seu desaparecimento, dando lugar a uma possível interface sólido-líquido plana.

Nos casos mais comuns, quando a solidificação está ocorrendo, a fração de sólido em um dado local sempre aumenta com o tempo mesmo quando a extensão da zona pastosa é constante (estado estacionário) ou decrescente (quando haverá o colapso e posterior desaparecimento da mesma). Assim, a taxa de variação de fração de sólido com o tempo em um dado ponto não poderia indicar o que ocorre com a extensão da zona pastosa, a menos que seja calculada segundo um referencial que se move com as isothermas. Neste caso, a fração de sólido pode decair com o tempo em um dado ponto, mesmo que a solidificação esteja ocorrendo. Um exemplo seria quando a frente de solidificação avança com uma menor velocidade do que a das isothermas, criando um líquido super-resfriado entre a temperatura *liquidus* e a posição da frente. Logo, para o desenvolvimento de uma equação para a taxa de variação de fração de sólido, algumas equações do modelo serão escritas em relação a um referencial movendo-se com velocidade $\vec{V}_R$ em relação ao sólido ou parede do molde, lembrando que a fase sólida está fixa nesta parede (grãos colunares). A velocidade deste referencial pode, à princípio, variar em função do tempo. As relações entre as coordenadas espaciais e temporal no sistema de referência fixo no sólido (r, t) e movendo-se em relação a ele (r', t') estão apresentadas abaixo:

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{V}_R t \quad (5.9)$$

$$t = t' \quad (5.10)$$

As equações macroscópicas de conservação de massa e espécie química do presente modelo, apresentadas no item 4.1.2, foram reescritas para o referencial móvel como:

$$\rho \frac{\partial \epsilon_l}{\partial t'} + \rho \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l' \rangle^l) = -\Gamma_{sl} \quad (5.11)$$

$$\rho \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} - \rho \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \vec{V}_R) = -\Gamma_{sl} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t'} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l \langle \vec{V}_l' \rangle^l) = \vec{\nabla} \cdot (D_l \epsilon_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l) - \frac{k_p \langle C_l \rangle^l}{\rho} \Gamma_{sl} \quad (5.13)$$

$$\epsilon_l + \epsilon_s = 1 \quad (5.14)$$

$$T = T_l(C_0) + m_l (\langle C_l \rangle^l - C_0) \text{ para } 0 < \epsilon_s < 1 \quad (5.15)$$

Ao escrever a equação (5.12), a plica (“prime”) foi utilizada para indicar o sistema de referências móvel. Por exemplo, a velocidade do sólido neste sistema é dada por $\vec{V}_s' = -\vec{V}_R$ e o operador nabla não sofre alterações com o movimento deste referencial e, portanto, pode-se escrever $\vec{\nabla}' = \vec{\nabla}$. As derivadas do lado esquerdo da equação (5.13) são expandidas e posteriormente substitui-se Γ_{sl} dado pela equação (5.11), resultando em:

$$\begin{aligned} \epsilon_l \left(\frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial t'} + \langle \vec{V}_l' \rangle^l \cdot \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l \right) &= \vec{\nabla} \cdot (D_l \epsilon_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l) \\ &\quad - (1 - k_p) \langle C_l \rangle^l \left[\frac{\partial \epsilon_l}{\partial t'} + \rho \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l' \rangle^l) \right] \end{aligned} \quad (5.16)$$

Igualando-se as equações (5.11) e (5.12) e lembrando que $\vec{V}_R$ independe das coordenadas espaciais, pode-se escrever:

$$\frac{\partial \epsilon_l}{\partial t'} + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l' \rangle^l) = -\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \vec{V}_R) \quad (5.17)$$

Substituindo esta equação na equação (5.16) e utilizando a equação (5.14), chega-se a:

$$\begin{aligned} (1 - \epsilon_s) \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial t'} \left(1 + \frac{\langle \vec{V}_l' \rangle^l \cdot \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l}{\frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial t'}} \right) &= \vec{\nabla} \cdot [(1 - \epsilon_s) D_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l] \\ &\quad + (1 - k_p) \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} - (1 - k_p) \langle C_l \rangle^l V_R \vec{\nabla} \epsilon_s \end{aligned} \quad (5.18)$$

Esta equação é uma nova versão da equação (5.13) e ainda representa a conservação da espécie química, sendo válida tanto no interior da zona pastosa como na região completamente líquida, onde o último termo à direita torna-se nulo. No interior da zona pastosa,

onde $0 < \epsilon_s < 1$, a equação (5.15) é válida e pode ser utilizada para correlacionar as derivadas do campo de concentrações no líquido, $\langle C_l \rangle^l$, e as derivadas do campo de temperaturas, T , a partir das seguintes relações:

$$\frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial t'} = \frac{1}{m_l} \frac{\partial T}{\partial t'} \quad (5.19)$$

$$\vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l = \frac{1}{m_l} \vec{\nabla} T \quad (5.20)$$

onde $m_l = \frac{dT}{d\langle C_l \rangle^l}$, que será considerado constante neste trabalho. Substituindo estas relações na equação (5.18) tem-se:

$$\begin{aligned} (1 - \epsilon_s) m_l \frac{\partial T}{\partial t'} \left(1 + \frac{\langle \vec{V}_l \rangle^l \cdot \vec{\nabla} T}{\frac{\partial T}{\partial t'}} \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left[(1 - \epsilon_s) D_l \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l \right] \\ &+ (1 - k_p) \langle C_l \rangle^l \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} - (1 - k_p) \langle C_l \rangle^l V_R \vec{\nabla} \epsilon_s \end{aligned} \quad (5.21)$$

tornando a equação válida apenas no interior da zona pastosa. Quando se considera desprezível a macrodifusão de soluto no líquido ($D_l = 0$) e um referencial fixo no sólido ($\vec{V}_R = 0$) e ainda lembrando pela equação (5.14) que $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} = -\frac{\partial \epsilon_l}{\partial t'}$, a equação (5.21) reduz-se à equação proposta por Flemings e Nereo (33), mas com contração de solidificação nula.

No entanto, o formato da equação (5.21) ainda não é conveniente para a análise e, portanto, foi rearranjado abrindo-se o primeiro termo ao lado direito e utilizando-se novamente a equação (5.14). Além disso, a derivada $\frac{\partial T}{\partial t'}$ foi reescrita para um referencial fixo no sólido/molde, pois somente assim representa a taxa de resfriamento ($\dot{T} = \frac{\partial T}{\partial t}$) usualmente definida em problemas de solidificação. Utilizando-se as relações $\frac{\partial T}{\partial t'} = \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V}_R \cdot \vec{\nabla} T$ e $\langle \vec{V}_l \rangle^l = \vec{V}_R + \langle \vec{V}_l' \rangle^l$, e ainda considerando que o referencial móvel tem velocidade igual à da isoterma *liquidus*, ou seja, $\vec{V}_R = \vec{V}_{T_l}$, a equação (5.21) torna-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} - \left[\frac{D_l \vec{\nabla} T}{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l} + \vec{V}_{T_l} \right] \cdot \vec{\nabla} \epsilon_s \\ = \frac{1 - \epsilon_s}{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l} \left(1 + \frac{\langle \vec{V}_l' \rangle^l \cdot \vec{\nabla} T}{\dot{T}} \right) \dot{T} - \frac{(1 - \epsilon_s) D_l \nabla^2 T}{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l} \end{aligned} \quad (5.22)$$

onde $\dot{T}$ é normalmente negativa em problemas de solidificação com extração de calor. Note que $\langle \vec{V}_l' \rangle^l$ é o campo de velocidade do fluido para um referencial fixo no sólido, sendo nulo

quando não há convecção, e que $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'}$ indica a taxa de variação de fração de sólido segundo um referencial movendo-se com a isoterma liquidus. Esta equação, que não foi apresentada na literatura, reduz-se a uma forma da equação de Flemings e Nereo (33) (sem a contração de solidificação) quando a macrodifusão é desprezada e com referencial fixo no sólido, como mencionado anteriormente, mas também se reduz à equação de Bower, Brody e Flemings (20) quando não há convecção ($\langle \vec{V}_l \rangle^l = 0$) e quando se considera um problema unidimensional com perfil de temperatura linear ($\nabla^2 T = 0$) em estado estacionário ($\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} = 0$) em relação à temperatura *liquidus*.

Considerando conhecidos o campo de velocidades do fluido ($\langle \vec{V}_l \rangle^l$) e o campo de temperaturas, possibilita-se o cálculo do gradiente ($\vec{\nabla} T$) e do campo de concentrações ($\langle C_l \rangle^l$). Desta forma, $\langle \vec{V}_l \rangle^l$, $\vec{\nabla} T$ e $\langle C_l \rangle^l$ e, por consequência, o coeficiente que multiplica $\vec{\nabla} \epsilon_s$ e aquele ao lado direito da equação (5.22) dependem da apenas das coordenadas espaciais e do tempo, permitindo classificar esta equação como linear, não-homogênea, elíptica a derivadas parciais de primeira ordem. A velocidade da isoterma *liquidus*, $\vec{V}_{T_l}$, que também é a velocidade do sistema de referência, será definida na direção normal desta isoterma e, portanto, localmente $\vec{\nabla} T$ e $\vec{V}_{T_l}$ são paralelos. Para facilitar a análise e sem perda significativa de generalidade, o gradiente de temperatura, $\vec{\nabla} T$, e o gradiente de fração de sólido, $\vec{\nabla} \epsilon_s$, serão assumidos paralelos e de sentido oposto. Desta forma, considerando um sistema de referência retangular fixo na isoterma *liquidus*, com seu eixo z orientado paralelamente a estes vetores em uma dada região da zona pastosa e se o perfil de temperaturas for assumido aproximadamente linear no interior desta zona ($\nabla^2 T = 0$), a equação (5.22) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} = \left[\frac{D_l G}{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l} + V_{T_l} \right] \frac{\partial \epsilon_s}{\partial z'} + \frac{1 - \epsilon_s}{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l} \left(1 + \frac{\langle \vec{V}_l \rangle^l \cdot \vec{\nabla} T}{\dot{T}} \right) \dot{T} \quad (5.23)$$

onde $G = |\vec{\nabla} T|$ e $V_{T_l} = |\vec{V}_{T_l}|$. Segundo este sistema de referência, $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial z'} < 0$, $\dot{T} < 0$ e $G > 0$, além de $m_l < 0$. Em uma primeira análise, será considerado o caso sem convecção no líquido ($\langle \vec{V}_l \rangle^l = 0$), resultando na equação:

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} = \left[\frac{D_l G}{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l} + V_{T_l} \right] \frac{\partial \epsilon_s}{\partial z'} + \frac{1 - \epsilon_s}{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l} \dot{T} \quad (5.24)$$

Em uma situação de estado estacionário ($\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} = 0$), o perfil de fração de sólido e a extensão da zona pastosa em relação a um referencial movendo-se com a isoterma *liquidus*

param de evoluir com o tempo. Nesta situação, o primeiro e segundo termos ao lado direito desta equação se cancelam mutuamente. Como o segundo termo é sempre positivo, este cancelamento e consequentemente o estado estacionário somente são possíveis quando o primeiro termo é negativo para cada ponto no interior da zona pastosa, ou seja, quando:

$$\frac{G}{V_{T_l}} < \frac{(1 - k_p) m_l \langle C_l \rangle^l}{D_l} \quad (5.25)$$

Deve-se lembrar que $\langle C_l \rangle^l$ varia no interior da zona pastosa, sendo função da temperatura devido ao acoplamento. Esta equação representa uma forma do critério do super-resfriamento constitucional. Segundo a teoria original do super-resfriamento constitucional, quando existe uma interface sólido-líquido plana e $\frac{G}{V_{T_l}} < \frac{(1-k_p)m_l C_{li}}{D_l}$, sendo C_{li} a concentração do líquido adjacente à interface, devem surgir células e dendritas, ou seja, forma-se uma zona pastosa. No contexto do presente trabalho, se a interface sólido-líquido plana for considerada como uma interface difusa, ou seja, uma zona pastosa com espessura muito reduzida, a equação (5.25) torna-se exatamente o critério do super-resfriamento constitucional clássico. Logo, as equações do presente modelo, que incorporam o comportamento da equação (5.24), promoverão a existência de uma zona pastosa, que pode vir a atingir estado-estacionário, nas mesmas condições previstas pelo critério do super-resfriamento constitucional. Esta propriedade das equações do presente modelo pode ser muito útil e até o momento não foi apresentada na literatura.

Quando o critério do super-resfriamento constitucional dado pela equação (5.25) não for satisfeito, a soma do primeiro e segundo termos da equação (5.24) será sempre positiva, ou seja, $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} > 0$, que é calculado para um referencial movendo-se com a isoterma *liquidus*. Isto significa que cada parte de uma possível zona pastosa existente sofrerá solidificação completa até a posição da isoterma *liquidus*, além da qual não pode existir zona pastosa e, portanto, a equação (5.24) não é mais válida. A solidificação completa até alguma isoterma próxima à isoterma *liquidus* e a não existência de sólido além desta isoterma, implica em valores relativamente elevados para $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial x}$, o que caracteriza a existência de uma interface sólido-líquido plana, como será mostrado nos próximos itens. Combeau, Appolaire e Seiler (77) desenvolveu uma forma mais simples da equação (5.24) onde o perfil de temperatura era fixo e, portanto, $V_{T_l} = \dot{T} = 0$, além de não considerar a existência de líquido à frente da zona pastosa. Nestas condições, os autores mostraram que a zona pastosa solidificava completamente, estando consistente com a presente análise.

A presença da convecção do líquido, ou seja, $\langle \vec{V}_l \rangle^l \cdot \vec{\nabla} T \neq 0$, não altera a análise conduzida. Este termo, que foi discutido por Flemings e Nereo (33), pode indicar a formação de buracos ou canais no interior da zona pastosa quando $\frac{\langle \vec{V}_l \rangle^l \cdot \vec{\nabla} T}{T} < -1$, pois tornaria negativo o último termo da equação (5.23). Na ausência da macrodifusão, eliminando o primeiro termo à direita, esta condição implicaria em $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} < 0$ em algumas partes da zona pastosa, onde se formariam os canais. A partir da análise apresentada, conclui-se que as equações do modelo proposto deverão manter uma zona pastosa ou uma interface sólido-líquido plana nas mesmas condições descritas pelo super-resfriamento constitucional.

5.3 Previsão numérica da estabilidade da zona pastosa e da macrossegregação

Um dos principais objetivos do presente trabalho é mostrar que o modelo matemático proposto possibilita a simulação da solidificação de ligas binárias com formação de zona pastosa ou interface sólido-líquido plana a partir do mesmo conjunto de equações. Também se pretende mostrar que estas equações também realizam automaticamente a conversão de um tipo de solidificação para outro nas condições estipuladas pelos critérios de estabilidade clássicos. Sabe-se que as equações do presente modelo, que foram construídas aplicando-se a técnica da média volumétrica, descrevem adequadamente o comportamento da região da zona pastosa. No item 5.2, algumas destas equações foram combinadas, rearranjadas e utilizadas para analisar a estabilidade da zona pastosa com o intuito de identificar as condições para a transformação desta zona em uma interface sólido-líquido plana.

Neste item, o modelo proposto será solucionado numericamente para simular diferentes processos de solidificação envolvendo a formação de zona pastosa ou de interface plana e a conversão de um tipo a outro e a macrossegregação resultante. Para a análise, adotou-se um sistema de solidificação idealizado onde o perfil de temperatura é linear e a velocidade das isothermas e o gradiente de temperatura são impostos e controlados independentemente, como ocorre aproximadamente durante a solidificação em um forno *Bridgman*. No primeiro item, uma análise foi conduzida sem a convecção no líquido, abordando-se diferentes situações: (a) a estabilidade de uma zona pastosa pré-existente; (b) a formação e estabilização de zona pastosa ou interface sólido-líquido plana a partir do líquido; (c) a previsão da microsegregação e (d) a reação eutética. Posteriormente, os efeitos da convecção

do líquido na formação e estabilidade da zona pastosa/interface plana foi examinado.

O sistema de solidificação idealizado, adotado nas simulações deste item, consiste de um domínio cilíndrico com axissimetria (bidimensional) e vertical (figura 27), onde a solidificação ocorrerá na direção vertical e ascendente sem a ocorrência de convecção natural, mas com a possibilidade de convecção forçada. Este sistema idealizado foi modelado pelas equações da tabela 3, com a equação da conservação da energia substituída pela imposição de um perfil linear de temperatura dado por

$$T = T_l + G \cdot z - G \cdot V_{T_l} \cdot t \quad (5.26)$$

onde G é o gradiente térmico constante e V_{T_l} é a velocidade de avanço de todas as isotermas (velocidade uniforme e constante), incluindo a isoterma da temperatura *liquidus*. A temperatura mínima no início da simulação ($t = 0$), que é igual à temperatura na base do domínio ($z = 0$), foi assumida igual à temperatura *liquidus*, implicando na ocorrência de solidificação logo no início do processo. O intuito destas simplificações foi o de examinar os resultados, principalmente os relativos à estabilidade da interface plana e da zona pastosa, em uma situação onde existe um completo controle sobre a taxa de resfriamento e o gradiente de temperatura. Este controle direto não é possível quando a equação da energia apresentada na tabela 4 é solucionada.

O conjunto de equações proposto foi reescrito em forma adimensional com o intuito de ampliar o alcance da análise conduzida neste item. No processo de “adimensionalização” das equações, escolheu-se como escalas de tempo e comprimento $\frac{m_l^2 C_0^2}{D_l G^2}$ e $-\frac{m_l C_0}{G}$, respectivamente, lembrando que $m_l < 0$. O comprimento do domínio não foi adotado como escala de comprimento, pois adotou-se um domínio suficientemente longo para ser considerado semi-infinito em diversas simulações e, portanto, sem efeito sobre os resultados. O conjunto de equações adimensionais utilizado está apresentado na tabela 10, construído a partir da definição das seguintes variáveis adimensionais:

$$t^* = t \frac{D_l G^2}{m_l^2 C_0^2} \quad (5.27)$$

$$z^* = z \frac{G}{-m_l C_0} \quad (5.28)$$

$$C_l^* = \frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0} \quad (5.29)$$

$$C_s^* = \frac{\langle C_s \rangle^s}{C_0} \quad (5.30)$$

$$T^* = \frac{T - T_l}{-m_l C_0} \quad (5.31)$$

$$u^* = u \frac{-m_l C_0}{D_l G} \quad (5.32)$$

$$v^* = v \frac{-m_l C_0}{D_l G} \quad (5.33)$$

$$\langle P_l^{+*} \rangle^l = \langle P_l^+ \rangle^l \frac{m_l^2 C_0^2}{\rho D_l^2 G^2} \quad (5.34)$$

$$\Gamma_{sl}^* = \Gamma_{sl} \frac{m_l^2 C_0^2}{\rho D_l G^2} \quad (5.35)$$

$$\Gamma_{el}^* = \Gamma_{el} \frac{m_l^2 C_0^2}{\rho D_l G^2} \quad (5.36)$$

Nas equações, os seguintes parâmetros adimensionais foram identificados: (a) o coeficiente de partição de soluto, k_p ; (b) o número de Péclet, $Pe = \frac{-m_l C_0}{G} \cdot \frac{V_{T_l}}{D_l}$, que representa a velocidade adimensional das isothermas; (c) a composição eutética adimensional, $C_e^* = \frac{C_e}{C_0}$; (d) o número de Schmidt, $Sc = \frac{\nu}{D_l}$; e (e) o espaçamento adimensional entre braços secundários de dendrita, $\lambda_2^* = \lambda_2 \frac{G}{-m_l C_0}$. Além disso, o comprimento e raio adimensionais do domínio cilíndrico devem ser definidos como $L^* = L \frac{G}{-m_l C_0}$ e $R^* = R \frac{G}{-m_l C_0}$, respectivamente. As condições de contorno e iniciais utilizadas que são comuns a todos os problemas solucionados no presente trabalho estão definidas no item 4.1.2.5 e as condições específicas a cada problema estão definidas no próprio item onde são apresentados os resultados.

Tabela 10 – Resumo das equações diferenciais utilizadas no modelo matemático em coordenadas cilíndricas.

Massa	$\frac{\partial \epsilon_l}{\partial t^*} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* \epsilon_l u^*) + \frac{\partial}{\partial z^*} (\epsilon_l v^*) = -\Gamma_{sl}^* - \Gamma_{el}^*$	(5.37)
	$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} = \Gamma_{sl}^*$	(5.38)
	$\frac{\partial \epsilon_e}{\partial t^*} = \Gamma_{el}^*$	(5.39)
Energia	$T^* = z^* - Pe \cdot t^*$	(5.40)
Espécies químicas	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_l C_l^*) + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* \epsilon_l C_l^* u^*) + \frac{\partial}{\partial z^*} (\epsilon_l C_l^* v^*) \\ = \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \epsilon_l \frac{\partial C_l^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\epsilon_l \frac{\partial C_l^*}{\partial z^*} \right) \\ - k_p C_l^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} - C_e^* \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t^*} \end{aligned}$	(5.41)
	$\frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_s C_s^*) = k_p C_l^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*}$	(5.42)
Quantidade de movimento	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_l u^*) + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* \epsilon_l u^* u^*) + \frac{\partial}{\partial z^*} (\epsilon_l u^* v^*) \\ = Sc \left[\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \epsilon_l \frac{\partial u^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\epsilon_l \frac{\partial u^*}{\partial z^*} \right) \right. \\ \left. - \frac{u^*}{r^{*2}} \right] - \epsilon_l \frac{\partial \langle P_l^{+*} \rangle^l}{\partial r^*} - Sc \frac{180(1 - \epsilon_l)^2}{\lambda_2^{*2} \epsilon_l} u^* \end{aligned}$	(5.43)
	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_l v^*) + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* \epsilon_l v^* u^*) + \frac{\partial}{\partial z^*} (\epsilon_l v^* v^*) \\ = Sc \left[\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \epsilon_l \frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\epsilon_l \frac{\partial v^*}{\partial z^*} \right) \right] \\ - \epsilon_l \frac{\partial \langle P_l^{+*} \rangle^l}{\partial z^*} - Sc \frac{180(1 - \epsilon_l)^2}{\lambda_2^{*2} \epsilon_l} v^* \end{aligned}$	(5.44)
Constitutiva	$\epsilon_l + \epsilon_s = 1$	(5.45)
Acoplamento	$C_l^* = 1 - T^* \text{ para } 0 < \epsilon_s < 1$	(5.46)

Fonte: o autor.

5.3.1 Estabilidade da interface plana/zona pastosa e macrossegregação sem convecção

Neste item, a estabilidade da zona pastosa/interface plana será analisada e a formação da macrossegregação será prevista durante a solidificação sem convecção no líquido. Inicialmente, será analisada a evolução e estabilidade de uma zona pastosa presente inicial-

mente, após a qual a formação e evolução de uma zona pastosa/interface plana a partir de um sistema completamente líquido, sem fase sólida, será analisada.

Quando não há convecção e se utiliza o perfil linear de temperatura apresentado na tabela 10, não há transporte de soluto radial e, portanto, as equações da tabela 10 podem ser simplificadas para um domínio unidimensional paralelo ao eixo z do sistema cilíndrico, com o equacionamento unidimensional derivado das equações simplificadas da tabela 10 apresentado na tabela 11. As simulações numéricas foram conduzidas com um passo de tempo $\Delta t^* = 10^{-3}$, em um domínio de comprimento $L^* = 300$, que em alguns casos é suficientemente longo para se obter uma região sem interações com a extremidade do domínio (domínio semi-infinito), discretizado por uma malha de 4500 volumes finitos.

Tabela 11 – Equações adimensionais simplificadas para um domínio unidimensional e sem convecção no líquido.

Massa	$\frac{\partial \epsilon_l}{\partial t^*} = -\Gamma_{sl}^* - \Gamma_{el}^*$	(5.47)
	$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} = \Gamma_{sl}^*$	(5.48)
	$\frac{\partial \epsilon_e}{\partial t^*} = \Gamma_{el}^*$	(5.49)
Energia	$T^* = z^* - Pe \cdot t^*$	(5.50)
Espécies químicas	$\frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_l C_l^*) = \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\epsilon_l \frac{\partial C_l^*}{\partial z^*} \right) - k_p C_l^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*} - C_e^* \frac{\partial \epsilon_e}{\partial t^*}$	(5.51)
	$\frac{\partial}{\partial t^*} (\epsilon_s C_s^*) = k_p C_l^* \frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*}$	(5.52)
Constitutiva	$\epsilon_l + \epsilon_s = 1$	(5.53)
Acoplamento	$C_l^* = 1 - T^*$ para $0 < \epsilon_s < 1$	(5.54)

Fonte: o autor.

As simulações serão feitas inicialmente se desprezando o efeito da transformação eutética, de modo que $\epsilon_e = 0$, $\forall t^*$ nas equações da tabela 11. Posteriormente, o efeito dessa transformação será considerado.

5.3.1.1 Evolução de uma zona pastosa em equilíbrio

Para se estudar a modificação de uma zona pastosa em equilíbrio, impôs-se que a isoterma *liquidus* estaria posicionada inicialmente em $z^* = 150$, de modo a haver uma zona solidificada pré-existente.

Além das condições de contorno e iniciais descritas no item 4.1.2.5, calculou-se a zona pastosa em $t^* = 0$ em função da regra das alavancas de equilíbrio para a temperatura imposta, escrita abaixo:

$$\epsilon_s|_{t^*=0} = \frac{1}{1 - k_p} \cdot \frac{T^*}{T^* - 1} \quad (5.55)$$

No instante inicial, C_l^* foi calculada a partir do perfil de temperatura imposto em conjunto com a equação de acoplamento apresentada na tabela 11, enquanto o líquido à frente da zona pastosa era homogêneo, ou seja,

$$C_l^* = \begin{cases} 1 & \text{se } \epsilon_s = 0 \\ 1 - T^* & \text{se } 0 < \epsilon_s < 1 \end{cases} \quad (5.56)$$

$$C_s^* = k_p C_l^* \quad (5.57)$$

onde o sólido no interior da zona pastosa predefinida foi assumido como completamente homogêneo.

Para as simulações, assumiu-se um domínio $L^* = 1200$ para o caso com $Pe = 0,05$ e $L^* = 300$ para os demais casos, sendo mantido o tamanho dos volumes finitos $\Delta z^* = 0,2$. O passo de tempo utilizado foi $\Delta t^* = 0,001$.

A evolução da zona pastosa inicial foi simulada para $k_p = 0,1$ em três diferentes velocidades adimensionais (Pe) das isothermas, a saber, 0,3, 0,05 e 0, sendo que $Pe = 0$ representa um perfil de temperatura fixo. Os perfis de fração de sólido (ϵ_s) e de concentração no líquido ($\langle C_l \rangle^l$) para $Pe = 0,3$ estão apresentados para um sistema de referência fixo na parede do molde (figura 36(a)) e movendo-se com a velocidade das isothermas (figura 36(b)).

Na figura 36(a), o perfil de fração de sólido caminha para no mesmo sentido das isothermas durante a solidificação, sendo que $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t^*}$ é sempre positivo. Nota-se que o perfil sofre um rápido rearranjo nos instantes iniciais, posteriormente evoluindo mais lentamente até atingir um formato inalterado, transladando com o perfil linear de temperatura. O perfil de concentração de soluto no líquido indica um aumento de concentração próximo à borda da zona pastosa, causado pelo fluxo de soluto que vem da zona pastosa em direção ao líquido, que pode ser calculado por $\epsilon_l \frac{\partial C_l^*}{\partial z^*}$. Outras informações sobre a evolução da zona pastosa podem ser obtidas quando os perfis são apresentados em um referencial movendo-se com velocidade Pe , como mostra a figura 36(b). Neste caso, a isoterma *liquidus* está sempre localizada na coordenada $z'^* = 150$ e pode-se notar que o rápido rearranjo inicial do perfil de fração de sólido é acompanhado de um distanciamento da borda da zona pastosa em

relação à temperatura *liquidus*, criando um líquido super-resfriado entre a borda da zona pastosa, isto é, frente de solidificação e a isoterma *liquidus*. Este super-resfriamento já foi apresentado e discutido por alguns autores (20, 78, 79, 80) a partir de experimentos e modelos teóricos, mostrando ser o resultado do fluxo de soluto do interior da zona pastosa em direção à sua borda de frente. Este fluxo torna-se importante e causa um super-resfriamento significativo quando o gradiente de temperatura é relativamente elevado e a velocidade de solidificação relativamente pequena, que são condições geralmente presentes durante o crescimento celular.

A figura 36(b) mostra que o perfil de fração de sólido e concentração de soluto no líquido se tornam inalterados, atingindo estado-estacionário em relação a este referencial móvel para $t^* > 100$. O perfil de fração de sólido no estado-estacionário foi obtido analiticamente a partir da solução da equação (5.24) com $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t'} = 0$, resultando na equação abaixo, já no seu formato adimensional:

$$\epsilon_s = 1 - \left[\frac{Pe(1 - k_p)C_t^* - 1}{Pe(1 - k_p)C_l^*} \right]^{\frac{1}{1-k_p}} \quad (5.58)$$

onde $C_l^* = 1 - T^*$ e C_t^* representa a concentração de soluto C_l^* na posição da borda frontal da zona pastosa. Note que $C_l^* \geq C_t^*$, já que a concentração aumenta da borda frontal em direção ao interior da zona pastosa. Quando ocorre o acúmulo de soluto no líquido próximo à frente de solidificação, $C_t^* > 1$, como mostrado na figura 36(b). Bower, Brody e Flemings (20) calcularam o acúmulo de soluto na frente de solidificação, possibilitando o cálculo de C_t^* no estado-estacionário a partir da equação abaixo:

$$C_t^* = 1 + \frac{1}{Pe} \quad (5.59)$$

mostrando o aumento desta concentração com a diminuição da velocidade de solidificação ou com o aumento do gradiente de temperatura, ou seja, com a diminuição de Pe . As equações (5.58) e (5.59) foram utilizadas para criar o perfil de ϵ_s no estado-estacionário, que foi comparado com a solução do presente modelo na figura 36(b), mostrando excelente aderência.

A equação (5.58) permite ainda uma aplicação ao estado-estacionário da análise apresentada no item 5.2. Segundo esta análise, a zona pastosa será mantida e poderia atingir estado-estacionário quando a inequação (5.25), escrita abaixo em forma adimensional, for satisfeita

$$1 < (1 - k_p)PeC_l^* \quad (5.60)$$

Figura 36 – Perfil de fração de sólido (ϵ_s) e concentração de soluto no líquido ($\langle C_l \rangle^l$) calculados pelo modelo proposto para $k_p = 0,1$ em diferentes instantes de tempo (t^*) em relação a um referencial: (a) fixo e (b) móvel com $Pe = 0,3$; (c) fixo e (d) móvel com $Pe = 0,05$ e (e) fixo para $Pe = 0$.

Fonte: o autor.

Com esta condição satisfeita em toda a zona pastosa, a equação (5.58) resulta em um perfil crescente de fração de sólido com aumento de C_l^* , conforme se desloca da borda da zona pastosa até o seu interior. Logo, existe uma zona pastosa em estado estacionário. Por outro lado, quando a inequação (5.60) for violada em algum trecho ou em toda a zona pastosa, as frações de sólido calculadas equação (5.58) são negativas ou inexistentes, indicando a impossibilidade de uma zona pastosa com significado físico. Particularmente, quando $(1 - k_p) Pe C_t^* \rightarrow 1$, $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial z'^*} \rightarrow \infty$, indicando o aparecimento de interface sólido-líquido plana, como sugerido pela análise do item 5.2. No caso específico da figura 36(b), considerando que $C_l^* \geq C_t^*$, esta inequação será satisfeita em toda a extensão da zona pastosa quando $1 < (1 - k_p) Pe C_t^* = (1 - k_p)(1 + Pe)$. Para $Pe = 3$, tem-se $(1 - k_p)(1 + Pe) = 1,17$, satisfazendo a inequação (5.60), o que indica a presença de zona pastosa, como observado no perfil de fração de sólido calculado pelo presente modelo, confirmando novamente a análise apresentada no item 5.2.

A evolução da zona pastosa em um referencial fixo para $Pe = 0,05$ está apresentada na figura 36(c). De forma análoga ao caso anterior (figura 36(a)), a zona pastosa desloca-se no mesmo sentido das isothermas e o perfil de fração de sólido ajusta-se rapidamente no início. Entretanto, agora ocorre uma solidificação praticamente completa desta região, resultando em um gradiente de fração de sólido ($\frac{\partial \epsilon_s}{\partial z'^*}$) relativamente elevado, assemelhando-se a uma interface sólido-líquido plana difusa. Diversas outras evidências serão apresentadas posteriormente de que este tipo de perfil indica, no contexto do presente modelo, a existência de uma interface sólido-líquido plana. Após este ajuste inicial, a interface movimenta-se mais lentamente. Nota-se que o acúmulo de soluto na posição da frente de solidificação ocorreu mais lentamente do que no caso anterior e, apenas após o elevado gradiente $\frac{\partial \epsilon_s}{\partial z'^*}$ ter-se formado, o acúmulo ocorreu efetivamente. A evolução da zona pastosa no referencial móvel está apresentada na figura 36(d) e mostra novamente a rápida solidificação da região da zona pastosa, formando o perfil de ϵ_s correspondente a uma interface plana difusa. Segundo este referencial, o movimento posterior desta interface causa um distanciamento da temperatura *liquidus*, localizada em $z'^* = 0$, deixando novamente um líquido super-resfriado, como no caso anterior. No entanto, diferentemente do caso anterior, a interface atinge um estado estacionário na posição da isoterma $T^* \approx -9$, que é a isoterma *solidus* ($T_s^* = -\frac{1-k_p}{k_p} = -9$), e a concentração no líquido adjacente atinge o valor $C_l^* \approx 1/k_p = 10$. Este valor de concentração e a temperatura *solidus* são parâmetros que estão presentes no caso da solidificação de uma interface sólido-líquido plana em estado estacionário (18, 13).

Logo, representam evidências de que este perfil de ϵ_s corresponde a uma interface plana no contexto do modelo apresentado. Na zona pastosa imposta inicialmente, o perfil de ϵ_s varia entre 0 e 1 e foi calculado segundo a regra das alavancas de equilíbrio. Neste caso, o perfil inicial de C_l^* varia entre 1, na posição da isoterma *liquidus*, até $1/k_p$ na isoterma *solidus* e, portanto, $(1 - k_p) Pe C_l^*$ varia entre 0,045 e 0,45, nunca satisfazendo a inequação (5.60). Logo, a análise realizada no item 5.2 é novamente confirmada, pois indica que a zona pastosa solidificaria completamente, dando a lugar a formação da interface plana.

A evolução da zona pastosa inicial foi novamente simulada no caso de um perfil de temperatura fixo ($Pe = 0$) e o resultado está apresentado na figura 36(e), mostrando um padrão semelhante ao anterior, ou seja, uma rápida solidificação da zona pastosa formando uma interface plana. No entanto, apesar da interface se distanciar inicialmente da isoterma *liquidus* conforme ocorre um acúmulo de soluto no líquido adjacente, como visto no caso anterior, esta interface retorna para a posição da *liquidus* posteriormente, conforme a concentração de soluto se torna mais homogêneo em todo o líquido. Xu et al. (81) simularam a movimentação de uma interface sólido-líquido plana na presença de um perfil linear com gradiente de temperatura diferente de zero. Estes autores observaram que, quando o coeficiente de difusão de soluto no sólido é nulo, a interface estaciona na posição da temperatura *liquidus* após alguma movimentação, assim como observado na figura 36(e), novamente confirmando que a variação abrupta de ϵ_s no perfil calculado representa uma interface sólido-líquido plana no contexto do presente modelo. Neste caso, como $Pe = 0$, a inequação (5.60) não é satisfeita e indica o desaparecimento da zona pastosa, o que foi observado nos resultados da figura 36(e).

5.3.1.2 Formação e estabilidade da interface plana/zona pastosa

Anteriormente, o modelo proposto foi utilizado para simular a evolução de uma zona pastosa pré-existente, mostrando a sua capacidade em converter esta zona pastosa em uma interface plana quando as condições do super-resfriamento constitucionais para existência da zona pastosa não eram satisfeitas. No presente item, o mesmo modelo descrito pelas equações da tabela 11 será utilizado para prever a formação inicial além da evolução de uma zona pastosa ou interface plana a partir de um domínio completamente líquido ($\epsilon_l = 1$, $\epsilon_s = 0$, $C_l^* = 1$) em $t^* = 0$. O primeiro sólido que se forma no início da solidificação tem composição $C_s^* = k_p$, estando em equilíbrio com o líquido de composição inicial.

Inicialmente a formação e estabilidade de zona pastosa/interface plana será examinada, analisando-se também a macrossegregação formada para desconsiderando-se a reação eutética ($\epsilon_e = 0$ nas equações da tabela 11). Posteriormente, a previsão da microsegregação e finalmente dos efeitos da reação eutética serão estudados.

Nas simulações deste subitem, a reação eutética foi desconsiderada e, portanto, assumiu-se $\epsilon_e = 0$ nas equações da tabela 11. Os perfis finais de composição média ($C_m^* = C_s^*$) ao final da solidificação, que mostram a macrossegregação, estão apresentados na figura 37 para diferentes valores de Pe e k_p , sendo que $Pe = 0,3$ e $Pe = 0,05$ com $k_p = 0,1$ também foram adotados no item anterior. No intuito de entender a formação dos perfis finais de concentração apresentados na figura 37, a evolução da zona pastosa/interface plana em função do tempo em cada condição está mostrada na figura 38. Nesta figura, são apresentados os perfis de concentração média, calculada como $C_m^* = \epsilon_l C_l^* + \epsilon_s C_s^*$, e de fração de sólido, ϵ_s , em diversos instantes de tempo para os casos apresentados na figura 37.

Figura 37 – Perfis finais de macrossegregação para diferentes valores de Pe e k_p comparados com os perfis calculados pelo modelo de Smith, Tiller e Rutter (3).

Fonte: o autor.

A figura 37(a) apresenta o efeito da variação de Pe (velocidade adimensional das isotermas) nos perfis de concentração, assim como os perfis calculados pelo modelo analítico de Smith, Tiller e Rutter (3), que se aplica à solidificação com interface plana. Para $Pe = 0,05$, o perfil de concentração calculado pelo modelo proposto adere perfeitamente à solução analí-

Figura 38 – Perfis de composição média local ao longo do tempo. Os resultados que indicam a interface planar foram comparados com a solução de Smith, Tiller e Rutter (3), enquanto os resultados que indicam zona pastosa foram comparados com os modelos de Bower, Brody e Flemings (20) e de Scheil.

Fonte: o autor.

tica para a interface plana, aqui denominado STR. Os detalhes da evolução do sistema neste caso estão na figura 38(b), mostrando um variação abrupta de ϵ_s nos diversos instantes, indicando uma interface sólido-líquido plana, que está consistente com o perfil de concentração final (figura 37(a)). O perfil de C_m^* no líquido no instante $t^* = 700$ mostra uma boa ade-

rência ao perfil de concentração no líquido para o caso de uma interface plana no estado estacionário, obtido por Tiller e Rutter (49) e dado por

$$C_l^* = 1 + \frac{1 - k_p}{k_p} e^{-Pe \cdot z'^*} \quad (5.61)$$

No item anterior, nas simulações para $Pe = 0,05$, observou-se que a inequação (5.60) não era satisfeita e a zona pastosa foi convertida para uma interface plana. No presente caso, a inequação (5.60) também não é satisfeita desde o início ($C_l^* = 1$) até o momento em que a interface plana atinge o estado-estacionário ($C_l^* = 1/k_p$) e, portanto, não há condições para a formação de uma zona pastosa, o que foi observado nas simulações da figura 38(b). Este resultado indica que as equações do modelo proposto mantêm a interface plana de acordo com o critério do super-resfriamento constitucional.

Quando se aumenta Pe para 0,3 (figura 38(a)), a inequação (5.60) continua a não ser satisfeita no início, pois $C_l^* = 1$ e $(1 - k_p) Pe = 0,27 < 1$ e a interface plana é observada. Entretanto, à medida que esta interface se desloca, a concentração C_l^* no líquido adjacente à interface aumenta continuamente e poderia atingir o valor $1/k_p$ caso permanecesse plana. Neste caso $(1 - k_p) Pe C_l^* = 2,7 > 1$, o que significa que a inequação (5.60) seria satisfeita em algum momento durante a movimentação da interface plana. Neste momento, uma zona pastosa poderia ser formada. A figura 38(a) mostra exatamente este comportamento, pois o perfil de fração de sólido mostra uma variação abrupta no início (interface plana), mas sofre um alargamento entre os instantes $t^* = 50$ e 100 , indicando a formação de uma zona pastosa. O perfil de fração de sólido no instante $t^* = 200$ foi comparado com o perfil dado pelas equações (5.58) e (5.59), que representam o perfil no estado-estacionário, mostrando excelente aderência. Desta forma, o modelo proposto foi capaz de realizar automaticamente a transição de interface plana para a zona pastosa nas condições definidas pelo critério do super-resfriamento constitucional. A figura 38(a) mostra que o perfil de concentração para este caso obedece ao transiente inicial de uma interface plana no início, resultando em uma macrossegregação significativa, mas eleva-se à composição média ($C_m^* = 1$) sem segregação quando a zona pastosa é formada. A zona pastosa limita a transferência do soluto rejeitado durante a solidificação para o líquido frontal, praticamente eliminando a macrossegregação, quando não há a convecção do líquido. Logo, quando a zona pastosa se forma e torna-se suficientemente extensa, a macrodifusão de soluto torna-se desprezível, o que justifica a não consideração do termo correspondente, existente na equação das espécies químicas, pela maioria dos modelos matemáticos de solidificação com zona pastosa.

O aumento de Pe para 5, torna a inequação (5.60) sempre verdadeira, pois logo no início da simulação $(1 - k_p) Pe = 4,5 > 1$. De forma consistente, a figura 38(d) ilustra no início a formação de uma zona pastosa que permanece até o final, resultando em um perfil de concentração sem macrossegregação. Nestes casos, onde Pe assume valores de ordem de grandeza maiores que 1, a macrodifusão de soluto pode ser desprezada e não causará macrossegregação significativa.

Algumas simulações foram conduzidas para analisar o efeito do coeficiente de partição de soluto k_p , que é o segundo parâmetro importante do modelo adimensionalizado, mantendo-se um valor intermediário de $Pe = 0,3$. Para $k_p = 0,5$, ocorre a formação de uma interface plana estável (figura 38(c)) e o perfil de concentração final pode ser visto na figura 37(b). Este perfil está consistente, pois apresenta excelente aderência ao perfil analítico proposto por Smith, Tiller e Rutter (3) para o transiente inicial durante a solidificação de uma interface plana. Neste mesmo caso, na figura 38(c) nota-se que o perfil de concentração de soluto no líquido à frente da interface também apresenta excelente aderência ao perfil analítico de Smith, Tiller e Rutter (3) desenvolvido para uma interface plana em estado-estacionário. Durante toda a solidificação, $1 > (1 - k_p) Pe C_l^*$, indicando que a inequação (5.60) nunca foi satisfeita e, portanto, não há condições para a formação de uma zona pastosa, como observado na simulação.

Quando o valor de k_p é reduzido para 0,01, a solidificação também se inicia com a formação de uma interface plana, já que $1 > Pe(1 - k_p) = 0,297$. Porém, caso a interface plana fosse mantida até o estado-estacionário, $1 < Pe(1 - k_p) C_l^* = 29,7$ ($C_l^* = 1/k_p$) e existiriam condições para o desenvolvimento de uma zona pastosa, o que foi observado na simulação. A figura 37(b) mostra o perfil de concentração final deste caso, onde inicialmente existe o transiente inicial de uma solidificação com interface plana e, posteriormente, atinge-se a composição média $C_m^* = 1$, indicando ausência de macrossegregação neste local. A partir destes resultados, pode-se concluir que o modelo matemático proposto está indicando um importante comportamento já observado experimentalmente em relação à macrossegregação de soluto: a macrossegregação é significativamente maior quando a solidificação ocorre com uma interface plana do que quando ocorre com a formação de zona pastosa (24, 25). Como os resultados apresentados mostram, este efeito ocorre mesmo na ausência de convecção no líquido, ou seja, quando o transporte de soluto ocorre apenas por difusão. Esta conclusão tem uma consequência prática importante aos processos de refino de metais por solidificação direcional, a de que a manutenção da interface sólido-líquido plana,

impedindo a formação de zona pastosa, resultará em um refino significativamente maior.

Um resumo da aplicação do critério dado pela inequação (5.60) às simulações apresentadas neste item pode ser elaborado, lembrando que no início da solidificação o líquido apresenta composição $C_l^* = 1$ e que, se a solidificação prosseguir com uma interface sólido-líquido plana até o estado-estacionário, a concentração do líquido adjacente à interface atingirá $C_l^* = 1/k_p$. Considerando então que $1 < (1 - k_p) PeC_l^*$ define as condições para formação da zona pastosa, as três situações abaixo podem ser identificadas:

- $Pe(1 - k_p) \leq 1$ e $Pe \frac{1-k_p}{k_p} \leq 1$ (figuras 38(b) e 38(c)), sendo que a segunda condição implica na primeira, garante que a condição $1 < (1 - k_p) PeC_l^*$ nunca existirá e, portanto, a solidificação ocorre desde o início até o estado estacionário com uma interface plana e o padrão de macrossegregação deve seguir o perfil do transiente inicial;
- $Pe(1 - k_p) \leq 1$ e $Pe \frac{1-k_p}{k_p} > 1$ (figura 38(a)), permitindo que a condição $1 < (1 - k_p) PeC_l^*$ seja atingida durante a solidificação apesar de não existir no início e, neste caso, a solidificação começa com interface sólido-líquido plana que é convertida em zona pastosa, resultando em um padrão de macrossegregação que segue o transiente inicial em um trecho, mas atinge a composição média (sem macrossegregação) antes do estado-estacionário;
- $Pe(1 - k_p) > 1$ e, conseqüentemente, $Pe \frac{1-k_p}{k_p} > 1$ (figura 38(d)), permitindo que a condição $1 < (1 - k_p) PeC_l^*$ seja satisfeita durante toda a solidificação e, portanto, tem-se zona pastosa desde o início até o final, sem formação de macrossegregação.

A partir desta análise, no líquido adjacente à zona pastosa ou à interface sólido-líquido plana, pode ser definida uma concentração crítica, $C_{l,crit}^*$, acima da qual a inequação $1 < (1 - k_p) PeC_l^*$ será satisfeita, a partir da equação abaixo

$$C_{l,crit}^* = \frac{1}{Pe(1 - k_p)} \quad (5.62)$$

Quando $C_l^* > C_{l,crit}^*$ existem condições para a formação e presença de zona pastosa. No intuito de examinar em mais detalhes o processo de conversão de interface plana em zona pastosa, na figura 39 está apresentada a concentração de soluto no líquido adjacente à zona pastosa/interface sólido-líquido plana em função do tempo para os casos apresentados na figura 38, indicando também o valor de $C_{l,crit}^*$. O número de volumes finitos da malha

numérica localizados no interior contendo sólido e líquido, ou seja, que estão na região onde $0 < \epsilon_s < 0,99$, também estão mostrados.

Na figura 39(b), correspondente à simulação apresentada na figura 38(b), com $Pe = 0,05$, durante toda a simulação $C_l^* < C_{l,crit}^* = 22,2$ e, portanto, não há formação de zona pastosa. Neste caso, no interior da região contendo sólido e líquido existiu um máximo de 5 volumes finitos da malha numérica, representando um número reduzido de volumes e caracterizando a existência de uma interface sólido-líquido plana e difusa. Com o aumento de Pe para 0,3 (figura 38(a)), a figura 39(a) mostra que $C_l^* > C_{l,crit}^* = 3,7$ para $t^* > 50$, coincidindo com o início do aumento do número de volumes finitos no interior da região com sólido e líquido, que termina por atingir cerca de 40 volumes, indicando a formação de uma zona pastosa extensa. A extensão da zona pastosa não mais varia para $t^* > 300$, indicando o estado-estacionário da zona pastosa descrito pela equação (5.58). Quando Pe é elevado para 5 (figura 38(d)), durante toda a simulação a figura 39(c) mostra que $C_l^* > C_{l,crit}^* = 0,22$, indicando que a zona pastosa estará presente em toda a solidificação, o que pode ser observado no crescimento até cerca de 60 do número de volumes finitos existentes no interior da região contendo sólido e líquido. Nas figuras 39(a) e 39(c), observa-se que, ao menor alargamento da região contendo sólido e líquido, a concentração de soluto no líquido adjacente à frente de solidificação e o acúmulo de soluto neste local estacionam, pois, como mencionando anteriormente, a zona pastosa representa uma barreira para o transporte de soluto para o líquido frontal.

O super-resfriamento constitucional existente à frente de uma interface sólido-líquido plana, S , pode ser definido como a diferença entre o gradiente de temperatura *liquidus* e o gradiente de temperatura no líquido adjacente a esta interface (G). Utilizando a equação da linha *liquidus* para correlacionar o gradiente de temperatura *liquidus* com o gradiente de concentração, resultando em $m_l \frac{\partial C_l}{\partial z}$, e colocando a equação que define o super-resfriamento constitucional na forma adimensional (S^*), tem-se:

$$S^* = - \left. \frac{\partial C_l^*}{\partial z^*} \right|_{z=z_t^*} - 1 \quad (5.63)$$

onde z_t^* é a posição da interface sólido-líquido, que no contexto do presente modelo é a posição da borda frontal da região contendo sólido e líquido e pode ser obtido tanto na presença de uma interface sólido-líquido plana, como de uma zona pastosa. No caso de uma interface plana, $\left. \frac{\partial C_l^*}{\partial z^*} \right|_{z=z_t^*}$ pode ser relacionada à velocidade da interface utilizando-se

a condição de Stefan, ou seja, $-\frac{\partial C_l^*}{\partial z^*}\bigg|_{z=z_t^*} = (1 - k_p) Pe C_l^*$, resultando na seguinte equação para o super-resfriamento constitucional adimensional:

$$S^* \equiv (1 - k_p) Pe C_l^* - 1 \quad (5.64)$$

que está completamente consistente com a inequação (5.60), onde $S^* > 0$ para se ter condições de existência de zona pastosa, ou seja, deve existir algum super-resfriamento constitucional.

Figura 39 – Evolução temporal da espessura da zona pastosa e da concentração de soluto no líquido adjacente à região contendo sólido e líquido. A concentração crítica ($C_{l,crit}^*$) acima da qual há condições para existência de zona pastosa está indicada. Os instantes de tempo correspondentes aos dos perfis apresentados na figura 38 também estão indicados.

Fonte: o autor.

O super-resfriamento constitucional adimensional, S^* , foi calculado pela equação (5.63) em todas as simulações conduzidas neste item em diversos instantes de tempo, definindo-se a posição da borda da região com sólido e líquido (z_t^*) como aquela onde $\epsilon_s \approx 0$. Em seguida,

S^* foi correlacionado na figura 40 com o número de volumes finitos da malha numérica posicionados no interior da região de sólido e líquido e com a espessura adimensional da zona pastosa, lembrando que o tamanho total do domínio foi de $L^* = 300$. Nota-se claramente que quando $S^* < 0$, o número de volumes no interior da região de sólido e líquido está na faixa entre 2 e 4, independentemente da quantidade de volumes na malha total. Algumas simulações foram realizadas utilizando-se diferentes números de volumes, a saber, 500, 1500 e 4500. Este dado indica que a quantidade reduzida de volumes nesta região não é o resultado de uma malha de tamanho inadequado para resolver o perfil de fração de sólido, mas sim uma tendência das equações em manter uma “zona pastosa” pequena, impondo características de uma interface plana.

Figura 40 – Avaliação da espessura da zona pastosa em função do super-resfriamento constitucional. Em destaque, os casos onde houve maior super-aquecimento.

Fonte: o autor.

5.3.1.3 Previsão da microsegregação

As equações propostas no presente modelo permitem o cálculo de como a concentração média local C_m^* evolui com o tempo para um ponto fixo, como mostrado na figura 38. Como mencionado, esta concentração média é calculada a partir das concentrações médias locais no líquido e no sólido, ou seja, $C_m^* = \epsilon_l C_l^* + \epsilon_s C_s^*$. A concentração média local de soluto no líquido, C_l^* , representa a concentração de soluto no líquido em um determinado ponto do

domínio unidimensional, onde pode ou não existir a fase sólida. Neste modelo, o líquido foi assumido completamente homogêneo (hipótese de Scheil) em um volume elementar representativo centralizado em um ponto, o que significa que C_l^* também é a concentração do líquido adjacente à interface sólido-líquido quando o ponto está localizado em uma região que contém sólido e líquido.

No contexto do presente modelo, a região contendo sólido e líquido pode representar uma zona pastosa ou mesmo o interior de uma interface sólido-líquido plana e difusa. Desta forma, a concentração do sólido adjacente à interface sólido-líquido pode ser calculada por $k_p C_l^*$ e, como a difusão no sólido foi desprezada, esta concentração permanece inalterada após a passagem da interface e solidificação completa. Logo, $k_p C_l^*$ em função da posição da interface sólido-líquido local, que está relacionada à fração de sólido local, indica o perfil de concentração no sólido em um dado ponto, o que representa a macrossegregação de soluto. Logo, perfis de $k_p C_l^*$ em função de ϵ_s em um ponto fixo foram utilizados para mostrar a macrossegregação neste ponto.

A macrossegregação foi analisada em determinados pontos do domínio da simulação apresentada no item anterior para $Pe = 0,3$, onde uma interface sólido-líquido plana inicialmente formada é convertida em zona pastosa. A figura 41 apresenta perfis de $k_p C_l^*$ em função de ϵ_s local em três pontos diferentes do domínio da simulação da figura 38(a), a saber, $z^* = 3$, 20 e 50, indicados por setas nesta figura. Durante a solidificação, no ponto $z^* = 3$ existia uma interface sólido-líquido plana, enquanto no ponto $z^* = 20$ uma zona pastosa se formou, mas solidificou completamente e, enfim, no ponto $z^* = 50$ uma zona pastosa estável, formada na região onde a mesma já estava em estado quase-estacionário para um referencial se movendo com a velocidade das isothermas.

Em $z^* = 3$, nota-se a ausência de macrossegregação, pois tem-se um perfil de concentração constante, sem variações ou acúmulos. Esta ausência de macrossegregação está consistente com a presença neste local de uma interface sólido líquido plana, pois neste tipo de solidificação, a macrossegregação somente apareceria em um sistema real quando houvesse células/dendritas. Em $z^* = 20$, por outro lado, já se observa uma variação de composição indicativa da macrossegregação, causada pelo aparecimento de uma zona pastosa, que pode ser notada pela presença de uma região relativamente extensa contendo sólido e líquido na figura 39(a), posição $z^* = 20$. Na posição $z^* = 50$, existe claramente uma extensa zona pastosa, causando uma variação significativa de concentração no perfil da figura 41 e, portanto, indicando uma macrossegregação severa. Este perfil foi comparado àquele calculado pelo

modelo de estado-estacionário, análogo àquele que gerou a equação (5.58), apresentado por Bower, Brody e Flemings (20), mostrando excelente aderência e, portanto, indicando que o estado-estacionário foi aproximadamente atingido. Este perfil de concentração é diferente do perfil de microsegregação calculado pelo modelo de Scheil, também mostrado na figura 41, apesar de no presente modelo se ter assumido difusão nula no sólido e mistura completa no líquido. Esta diferença é causada pela macrodifusão no líquido, que foi considerada no presente modelo, mas não no modelo de Scheil. A macrodifusão significativa ao longo da zona pastosa altera a concentração média local, C_m^* , e pode causar macrossegregação, como observado no perfil de C_m^* apresentado na figura 37 para $Pe = 0,3$.

Figura 41 – Perfis de microsegregação em diversos volumes elementares representativos para $Pe = 0,3$ e $k_p = 0,1$. Para comparação, foram apresentados as soluções analíticas de Bower, Brody e Flemings (20) e de Scheil.

Fonte: o autor.

5.3.1.4 Efeito da transformação eutética

Nos dois itens anteriores, o modelo simplificado unidimensional sem a reação eutética foi utilizado para prever a formação e evolução de uma zona pastosa ou interface sólido-líquido plana, além da macrossegregação e microsegregação resultantes. Neste item, a reação eutética será considerada e, portanto, as equações completas apresentadas na tabela 11 foram solucionadas, sem desprezar os termos envolvendo ϵ_e . A fração de eutético, ϵ_e , foi calculada assumindo-se que, quando um dado ponto do sistema atingia a temperatura de transformação eutética, o líquido residual presente neste ponto seria transformado

completamente em sólido eutético com composição C_e^* definida previamente, durante um passo de tempo da solução numérica.

Diversos autores estudaram a solidificação direcional controlada de ligas hipoeutéticas com interface sólido-líquido planar (82, 83, 84), examinando a segregação de soluto. Para avaliar o presente modelo, escolheram-se as condições apresentadas no trabalho de Ramarao, Wilcox e Briggs (84), que calcularam o perfil de concentração média em diferentes valores de k_p e C_e , apresentados na figura 42 na forma adimensional definida no presente trabalho. Estes perfis foram comparados aos perfis calculados pelo presente modelo, mostrando excelente concordância. Desta forma, o presente modelo automaticamente simulou a solidificação com uma interface sólido-líquido plana e foi capaz de prever o perfil de concentração e, portanto, a macrossegregação resultante em concordância com o modelo analítico.

Nos perfis de concentração calculados, observam-se dois estágios descritos por Mollard e Flemings (83): (1) transiente inicial monofásico, denominado estágio I, que persiste até o líquido adjacente à interface plana atingir a composição eutética, quando se inicia a precipitação da segunda fase, e (2) segundo transiente, denominado estágio II, iniciado com a solidificação conjunta das duas fases até um estado estacionário ser atingido, quando a composição média atinge $C_m^* = 1$ e não mais se altera na solidificação subsequente. O primeiro estágio é simplesmente o transiente inicial já simulado no item 5.3.1.2, aparecendo com a solidificação a partir de uma interface plana de uma única fase e causado pelo contínuo acúmulo de soluto junto ao líquido adjacente, que também eleva gradativamente a concentração do sólido adjacente. O segundo estágio, que não apareceu nos itens anteriores, é uma continuação do primeiro estágio e também sofre o efeito do contínuo acúmulo de soluto no líquido adjacente. No entanto, parte do líquido junto à interface solidifica como eutético, sem rejeitar soluto ao líquido adjacente. Desta forma, a concentração de soluto média no sólido local (fase primária + eutético) eleva-se em uma maior taxa do que no caso da solidificação monofásica do estágio I, por que uma maior quantidade de soluto fica retida no sólido junto com o constituinte eutético. O modelo mostra que, à medida que o líquido adjacente à interface vai se enriquecendo em soluto durante o estágio II, a quantidade de eutético local vai aumentando até o sistema atingir um estado-estacionário, onde a quantidade de eutético que solidifica mantém-se constante.

Apesar dos perfis calculados pelo presente modelo e por Mollard e Flemings (82) apresentarem excelente aderência no estágio II, estes autores forneceram uma explicação física

baseada em dados experimentais um pouco diferente do mecanismo mostrado pelo modelo, apresentada na figura 43. Nesta figura, a solidificação ocorreu da esquerda para a direita, sendo que o estágio II se iniciou na linha vertical à esquerda e terminou na linha vertical à direita, a partir da qual tem-se o estado-estacionário. Do início ao final do estágio II, a solidificação simultânea das duas fases está ocorrendo de forma cooperativa a partir de uma interface plana, o que é chamada de solidificação na zona de acoplamento (13). Durante este estágio, a quantidade de fase secundária, rica em soluto, aumenta continuamente e causa o aumento da concentração média de soluto observado no perfil. Logo, durante todo o estágio II, segundo este modelo a interface plana solidifica de forma eutética, ou seja, com a solidificação simultânea de duas fases e sem ser precedida do aparecimento da fase primária.

Figura 42 – Perfis de composição adimensionalizados comparados com os resultados de Ramarao, Wilcox e Briggs (84). Os parâmetros utilizados podem ser vistos no gráfico.

Fonte: o autor.

Figura 43 – Microestrutura esperada para um sólido eutético formado durante o estágio II. A primeira linha indica o início do estágio II e a segunda, o início da região estacionária.

Fonte: Mollard e Flemings (82).

A observação dos mesmos estágios previstos por Ramarao, Wilcox e Briggs (84), assim como a boa concordância dos perfis de concentrações para diferentes composições parecem indicar a validade do modelo para a solidificação de ligas monofásicas ou a solidificação eutética a partir de composições hipoeutéticas com uma interface sólido-líquido planar.

Simulações foram conduzidas adotando-se $C_e^* = 3,5$ e utilizando-se os mesmos parâmetros empregados nas simulações da figura 37, onde o eutético não foi considerado, permitindo assim uma comparação direta entre os resultados com e sem a consideração do eutético. Os perfis de macrossegregação finais estão apresentados na figura 44 (eutético), comparado com os perfis apresentados na figura 37 (fase única). Para o caso com $Pe = 0,05$ e única fase, a solidificação ocorreu com interface plana até o estado-estacionário sem a formação de zona pastosa. No entanto, com o eutético, o estágio II inicia-se antes do estado estacionário com fase única e o perfil de concentração eleva-se rapidamente para $C_m^* = 1$, reduzindo a macrossegregação em comparação à simulação sem eutético. Logo, quando a solidificação direcional for conduzida com interface plana visando a purificação, quanto maior for a concentração eutética, C_e^* , maior será o transiente inicial e a macrossegregação, aumentando a eficiência da purificação.

Nas simulações com $Pe = 0,3$ sem o eutético, a solidificação ocorreu com interface plana até a formação de zona pastosa, quando se observa uma elevação abrupta da concentração média. Quando o eutético foi considerado, a concentração do líquido adjacente à interface atingiu a composição eutética C_e^* , dando início ao estágio II, antes da formação de zona pastosa. Neste momento, a concentração média do sólido eleva-se rapidamente até a composição média atingir $C_m^* = 1$ (estado estacionário) e a solidificação continua com interface plana sem formação de zona pastosa. Esta evolução pode ser vista em função do tempo na figura 45(b).

Para $Pe = 5$ (figura 45(a)), nos modelos com e sem eutético ocorre a formação de zona pastosa já no início da solidificação. Nestes casos, a macrodifusão no líquido é rapidamente limitada pela formação da zona pastosa e a composição média local sobe rapidamente para $C_m^* = 1$, eliminando a macrossegregação induzida pela difusão. Neste caso, a precipitação de eutético ocorre no líquido entre células/dendritas, que se tornam altamente enriquecidos.

Figura 44 – Perfis de composição final para $C_e^* = 3,5$, $k_p = 0,1$ e diferentes valores de Pe . Os valores sem a precipitação eutética são incluídos para comparação.

Fonte: o autor.

Figura 45 – Perfis de composição média local ao longo do tempo para diferentes valores de Pe , $C_e^* = 3,5$ e $k_p = 0,1$.

Fonte: o autor.

5.3.2 Efeito da convecção

Neste item, os efeitos da convecção do líquido foram analisados sobre as simulações do sistema idealizado do item anterior, onde um perfil de temperatura linear com velocidade e gradiente constantes foi imposto. Observou-se a formação e evolução da zona pastosa/interface sólido-líquido plana, bem como a formação do padrão de macrossegregação de soluto, sob efeito da convecção forçada. As equações completas apresentadas na tabela 10, incluindo os termos de transferência radial, foram solucionadas sem a reação eutética, ou seja, adotou-se $\epsilon_e = 0$ em todas as equações. Escolheu-se um domínio bidimensional cilíndrico axissimétrico como o apresentado na figura 46. Assumiu-se um comprimento igual ao do domínio unidimensional adotado nos problemas sem convecção do item anterior, ou seja, $L^* = 300$, e raio $R^* = 100$, utilizando uma malha para solução numérica com 100×500 volumes finitos e um passo de tempo de $\Delta t^* = 0,001$.

A convecção foi introduzida no líquido a partir de uma lança de raio adimensional $R_L^* = 10$ posicionada no eixo do cilindro (figura 46), onde a ponta permanece localizada a uma distância adimensional constante de $z_s^* = 100$ acima da isoterma *liquidus* ($z_{T_l}^*$) e, portanto, a lança se movimenta no sentido ascendente com a velocidade das isotermas (Pe). No entanto, um trecho da ponta de comprimento $L_s^* = 100$ movimenta-se com velocidade

constante V_s^* . Esta configuração é uma tentativa de aproximação de um sistema real onde o líquido é agitado com uma velocidade V_s^* a partir da injeção de um gás de massa desprezível, próximo à interface sólido-líquido. A convecção foi introduzida no líquido de forma forçada e não natural, pois pode ser definida a partir de um menor número de parâmetros de entrada, simplificando a análise. A condição de contorno utilizada na parede vertical esquerda do domínio para esta configuração foi:

$$u^* = 0 \quad (5.65)$$

$$v^* = \begin{cases} -V_s^* & \text{se } z_s^* \leq z^* < z_s^* + L_s^* \\ Pe & \text{se } z^* \geq z_s^* + L_s^* \end{cases} \quad (5.66)$$

$$\left. \frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right|_{z^* < z_s^*} = 0 \quad (5.67)$$

Exceto pela introdução de convecção no líquido, as simulações foram conduzidas nas mesmas condições utilizadas nas simulações da figura 37, incluindo as condições iniciais e de contorno, para permitir uma comparação entre aqueles resultados sem convecção e os do presente item. Os parâmetros das equações da conservação de massa e de quantidade de movimento foram definidos como $Sc = 500$ e $\lambda_2^* = 0,5$, que são valores típicos para ligas de alumínio ($\lambda_2 = 50 \mu m$ e $\mu = 10^{-3} Pa \cdot s$).

Figura 46 – Esquema do domínio utilizado na avaliação do efeito da convecção para um sistema hipotético solidificado direcionalmente.

Fonte: o autor.

Os campos calculados para velocidade, linhas de corrente, concentração de soluto e fração de sólido podem ser vistos na figura 47 para a condição de referência $Pe = 0,3$ e $k_p = 0,1$

com velocidades de agitação V_s^* crescentes. Em todas as velocidades, formou-se uma única célula de convecção onde o líquido desce pelo centro, impulsionado pela ponta da lança, subindo pela parede lateral. Sobre o campo de fração de sólido estão apresentadas linhas para $\epsilon_s \approx 0$ e $\epsilon_s = 0,99$ para indicar a extensão da região contendo sólido e líquido. Na figura 47(a), onde as condições são análogas às da figura 38(a), observa-se a existência de uma extensa zona pastosa que, no instante $t^* = 300$ já havia atingido estado-estacionário como visto na figura 38(a). As linhas de isoconcentração de soluto são horizontais, já que existe apenas o transporte por difusão. Quando a convecção forçada é introduzida com uma velocidade $V_s^* = 20$ (figura 47(b)), observa-se que a zona pastosa é reduzida no centro, mas estendida quando se aproxima da parede lateral. Este efeito pode ser explicado pela análise do efeito da convecção sobre a zona pastosa, conduzida no item 5.2, originalmente apresentada por Flemings e Nereo (33). Nesta análise mostrou-se que, quando $\langle \vec{V}_l \rangle^l \cdot \vec{\nabla}T > \dot{T}$, a taxa de formação de sólido no interior da zona pastosa é reduzida. Note que, quando $\langle \vec{V}_l \rangle^l \cdot \vec{\nabla}T > 0$, que ocorre mais próximo à parede lateral, esta condição é sempre satisfeita, pois $\dot{T} < 0$, explicando o “buraco” formado na zona pastosa. Por outro lado, na região próxima ao eixo do molde tem-se $\langle \vec{V}_l \rangle^l \cdot \vec{\nabla}T < 0$ e nota-se uma maior solidificação, com redução da extensão da zona pastosa, como previsto pela análise. Conforme a velocidade de agitação aumenta, este efeito se acentua, resultando na formação de um canal no interior da zona pastosa, próximo à parede lateral. Este tipo de canal, quando resultante da convecção natural durante a solidificação em moldes e lingotes, será mostrado no item 5.4, sendo responsável pelo aparecimento da segregação em A ou “freckles” (63).

O transporte por convecção alterou o campo de concentração de soluto quando se introduziu agitação no líquido. A linha de isoconcentração apresentada mais distante da interface foi deslocada para cima, indicando um maior transporte de soluto para o líquido distante da interface. Além disso, os gradientes de concentração junto à região contendo sólido e líquido aumentaram próximo ao eixo central, onde o fluido escoava em direção à zona pastosa, e diminuíram próximo à parede, onde o fluido escoava para fora da zona pastosa.

Figura 47 – Perfis de movimentação do fluido e fração de sólido (vista à esquerda) e concentração de soluto no líquido (vista à direita) para $t^* = 300$ com diferentes velocidades de agitação forçada. A linha pontilhada junto às concentrações é a atual posição da isoterma liquidus.

Fonte: o autor.

5.4 Simulação da solidificação em moldes

A solidificação de uma liga binária em uma lingoteira/molde de fundição foi simulada utilizando as equações da tabela 3 e o domínio retangular da figura 27(c). As condições de solidificação e propriedades utilizadas foram iguais às empregadas por Ahmad et al. (63). Estes autores utilizaram um modelo matemático para simular a solidificação de ligas biná-

rias do sistema Sn–Pb considerando a convecção natural e a formação da macrossegregação. Os resultados das simulações foram comparados com os resultados experimentais de Hebditch e Hunt (85). O domínio utilizado, visto na figura 48, foi uma cavidade retangular de 10 cm de largura e 6 cm de altura, com extração de calor por água fluindo ao longo da parede lateral esquerda, enquanto as demais paredes são adiabáticas.

Figura 48 – Desenho esquemático do domínio utilizado por Ahmad et al. (63).

Fonte: o autor.

Ahmad et al. (63) assumiram como hipótese a validade da regra das alavancas de equilíbrio localmente no interior da zona pastosa, resultando em $C_m = \langle C_l \rangle^l [1 - \epsilon_s (1 - k_p)]$ e $\langle C_s \rangle^s = k_p \langle C_l \rangle^l$. Além disso, estes autores desprezaram a difusão macroscópica no líquido. Deve ser lembrado que no presente trabalho foi desprezada a difusão no sólido, ou seja, o modelo de Scheil foi utilizado, mas a difusão macroscópica no líquido foi incluída no modelo. O equacionamento utilizado por estes autores foi (63):

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \langle \vec{V}_l \rangle &= 0 \\ \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial t} + \rho \bar{c} \langle \vec{V}_l \rangle \cdot \vec{\nabla} T &= \vec{\nabla} \cdot (\bar{K} \vec{\nabla} T) \\ \rho \frac{\partial \langle \vec{V}_l \rangle}{\partial t} + \frac{\rho}{\epsilon_l} (\langle \vec{V}_l \rangle \cdot \vec{\nabla}) \langle \vec{V}_l \rangle &= \mu \nabla^2 \langle \vec{V}_l \rangle - \epsilon_l \vec{\nabla} \langle P_l \rangle^l \\ &\quad - \rho [\beta_T (T - T_0) + \beta_C (\langle C_l \rangle^l - C_0)] \epsilon_l \vec{g} - \epsilon_l \frac{\mu}{\bar{K}} \langle \vec{V}_l \rangle \\ \frac{\partial C_m}{\partial t} + \langle \vec{V}_l \rangle \cdot \vec{\nabla} \langle C_l \rangle^l &= 0 \end{aligned}$$

, com o tensor de permeabilidade $\bar{K} = K\bar{I}$ calculado pela equação de Carman-Kozeny como descrito na seção 4.1.2.4. Inicialmente o domínio está completamente líquido, parado e tem composição e temperatura uniformes $C_0 = 5\%$ e $T = 499\text{ K}$, respectivamente. Ahmad et al. (63) adotaram condições de aderência (“no-slip”) em todas as paredes do domínio (figura 48, além de condição adiabática em todas as paredes exceto a parede esquerda, onde

se adotou:

$$-K \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = h(T - T_{\infty}) \quad (5.68)$$

onde h é o coeficiente de extração de calor e T_{∞} é a temperatura de equilíbrio com o exterior, neste caso a temperatura ambiente. Todas estas condições e os parâmetros apresentados na tabela 12 foram adotados no presente trabalho. As condições de contorno apresentadas para o referido modelo são iguais às utilizadas neste trabalho, com os parâmetros de entrada expostos na tabela 12.

Tabela 12 – Condições de contorno aplicáveis ao modelo de Ahmad et al. (63).

$T_0 = 499 \text{ K}$	$T_l = 498,6 \text{ K}$	$C_0 = 5\%$
$g_z = -9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	$m_l = -1,286 \text{ K} \cdot \%^{-1}$	$\mu = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
$\beta_T = 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$\beta_C = -5,3 \cdot 10^{-3} \%^{-1}$	$K = 55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$L_f = 61000 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	$c_l = 260 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c_s = 260 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$D_l = 0$	$\lambda_2 = 65 \mu\text{m}$	$\rho_0 = 7000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$k_p = 0,0656$	$h = 300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$T_{\infty} = 298 \text{ K}$

Fonte: Ahmad et al. (63).

As simulações foram feitas com $\Delta t = 0,01 \text{ s}$ e malha de 100x100 volumes. Os resultados obtidos no presente trabalho foram comparados com os resultados para a macrossegregação de soluto apresentados por Ahmad et al. (63) para a liga Sn-5% Pb, para um tempo de 400 s (figura 49), mostrando boa concordância apesar das diferenças entre os modelos. É importante notar que o presente modelo foi capaz de prever corretamente a formação da zona pastosa para as condições de solidificação adotadas, onde realmente se observa a presença de zona pastosa.

Nota-se a formação de uma região enriquecida no líquido situado na região mais afastada da zona de extração de calor, que recebeu líquido proveniente da zona pastosa e uma zona empobrecida na parte superior. Também se observam estrias enriquecidas características de segregação em A.

Para a liga Sn-5% Pb utilizada, tanto a convecção natural induzida pela variação de densidade causada pela temperatura (convecção natural térmica) quanto a causada pela concentração de soluto (convecção natural de soluto) tendem a induzir a movimentação de líquido no mesmo sentido, o que introduz um campo de velocidade considerável no interior

da zona pastosa que causa segregação em A na amostra, visível nas linhas enriquecidas em soluto na região inferior da amostra.

Figura 49 – Mapa de segregação local $\Delta C_m = \frac{C_m}{C_0} - 1$ para o presente modelo nas condições propostas por Ahmad et al. (63) após 400 s para uma liga Sn-5% Pb, mostrando as linhas de isoconcentração.

Fonte: Ahmad et al. (63), o autor.

Este defeito surge, geralmente, quando a velocidade do líquido no interior da zona pastosa excede a velocidade das isothermas, o que causaria a saída de líquido empobrecido em soluto e a entrada de líquido enriquecido proveniente da zona pastosa ao redor, com refusão localizada, que acentua ainda mais a saída de líquido pela aumento da permeabilidade (14). Os líquidos transportados e o produzido na refusão, por sua vez, são mais enriquecidos em soluto, acentuando o gradiente de composição no local e resultando nas estrias enriquecidas observadas.

Para demonstrar o mecanismo de formação da segregação em A, os fluxos convectivos na zona pastosa são apresentados na figura 50. Nela, observa-se nas estrias com menor fração de sólido escoamentos com velocidade consideravelmente mais intensa que as outras regiões da zona pastosa. Esse fluxo na direção de saída das estrias enriquecidas, além da menor fração de sólido na região, indicam o mesmo mecanismo proposto na literatura.

Figura 50 – Detalhe do mapa de velocidades e fração de sólido para a solidificação de Sn-5% Pb após 100 s.

Fonte: o autor.

5.5 Solidificação direcional para purificação de silício

A solidificação direcional é utilizada em diversos processos de purificação de metais, pois o sólido que se forma a partir de um líquido de concentração C_l terá concentração $k_p C_l$, sendo $k_p < 1$. Portanto, se o soluto for uma impureza, o sólido formado será mais puro do que o líquido inicial.

A solidificação direcional é uma das principais etapas da rota metalúrgica empregada para a purificação de silício de grau metalúrgico com o objetivo de produzir silício de grau solar. Como $k_p \ll 1$ para as impurezas metálicas do silício metalúrgico, o lingote formado durante o processo de solidificação é significativamente mais puro que o líquido inicial. A eficiência da purificação, entretanto, depende fortemente do controle de sua solidificação. Por exemplo, Martorano et al. (1) observaram que quando as velocidades de solidificação estão acima de aproximadamente $10 \mu\text{m/s}$, a purificação não é significativa após a solidificação em um forno *Bridgman*, além de constatarem que a purificação do silício depende da existência da interface sólido-líquido plana durante a solidificação. Quando se formava uma zona pastosa, as impurezas não são segregadas para a extremidade do lingote, não ocorrendo purificação.

Lima (75) realizou experimentos de solidificação direcional não-controlada a partir da extração de calor através da base de um cadinho cilíndrico contendo o silício metalúrgico líquido. Os resultados indicaram a ocorrência de interface sólido-líquido plana e uma conversão para a zona pastosa durante a solidificação. Como o presente modelo é capaz de

simular a solidificação com zona pastosa ou com interface plana e também a conversão de um tipo a outro de solidificação, os experimentos de Lima (75) foram escolhidos para serem simulados pelo modelo proposto. A solidificação direcional do silício de grau metalúrgico foi simulada adotando-se as condições que representassem os experimentos conduzidos por Lima (75) no sistema ilustrado na figura 51. Neste sistema, no instante inicial há silício líquido de composição uniforme no interior de um cadinho (molde) cilíndrico onde a sua base foi colocada em contato com uma coquilha de cobre refrigerada a água para promover a solidificação direcional vertical e ascendente. No sistema existiam resistências de MoSi_2 que atingiam temperaturas de até 1600 °C posicionadas tanto próximo à parede lateral do cadinho, como acima de seu topo para controlar a velocidade de solidificação e o gradiente de temperatura no silício durante a solidificação. Termopares foram inseridos no interior do metal para medir sua temperatura em dois pontos localizados no eixo central do cadinho, a duas diferentes distâncias ao longo do eixo, uma próxima à base e a outra próxima à superfície do lingote. Alguns termopares também foram posicionados externamente ao cadinho para monitorar a temperatura do sistema. O cadinho possuía comprimento externo e diâmetro interno de 210 mm e uma parede de 20 mm de espessura, com uma tampa abaixo da qual introduziu-se uma atmosfera inerte de argônio para evitar a oxidação excessiva da superfície do banho líquido.

Três experimentos realizados no sistema descrito foram escolhidos para serem simulados com o presente modelo: (1) GA-100; (2) GA-130 e (3) G-100. Nos dois primeiros ensaios, foram utilizados cadinhos feitos de grafita-argila (GA), enquanto no terceiro foi utilizado um cadinho de grafita (G). O cadinho de grafita apresenta condutividade térmica $K_c = 49 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o cadinho de grafita-argila ($K_c = 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). No primeiro e terceiro ensaios, o comprimento dos lingotes atingiu aproximadamente 100 mm, com o segundo tendo 130 mm. As diferenças entre os materiais do cadinho e os comprimentos dos lingotes resultaram em diferenças na extração de calor, que alteraram parâmetros importantes da solidificação direcional como a velocidade de solidificação e o gradiente de temperatura. Maiores detalhes do sistema de solidificação e dos experimentos conduzidos podem ser encontrados na literatura (75).

Figura 51 – Esquema do forno utilizado nestes experimentos.

Fonte: Lima (75).

As equações principais utilizadas nas simulações deste item são as apresentadas na tabela 4, que incluem os fenômenos de convecção natural no líquido. Apesar do silício metálico ser um sistema multicomponente, foi aproximado por uma liga binária do sistema Si–Fe, pois o Fe é uma de suas principais impurezas, com diagrama de fases apresentada na figura 52. O domínio modelado foi cilíndrico e axissimétrico, como indicado na figura 27(a), e incluiu a região do metal e do molde ilustrado na figura 51.

As condições de contorno e inicial descritas no item 4.1.2.5 foram utilizadas, mas foram necessárias condições adicionais. No instante inicial, o domínio foi considerado imóvel, completamente líquido com composição $C_0 = 0,146\%$ e temperatura $T = 1600^\circ\text{C}$ uniformes. O contorno esquerdo do domínio retangular é um eixo de simetria, portanto a condição adiabática foi utilizada, enquanto nos outros contornos foi utilizado o modelo newtoniano, onde o fluxo de calor de saída foi calculado como:

$$-K\vec{\nabla}T \cdot \vec{n} = h_i(T - T_{\infty i}) \quad (5.69)$$

onde $\vec{n}$ é uma normal unitária ao contorno, apontando para fora do domínio; h_i é um coeficiente global de transferência de calor e $T_{\infty i}$ é uma temperatura de referência, sendo que os contornos inferior, lateral direito e superior são identificados por $i = S, E, N$, respectivamente. O comprimento (L) e raio (R) do domínio e os valores de h_i e $T_{\infty i}$ utilizados em cada simulação estão apresentados na tabela 13. Eles foram determinados a partir de um pro-

cesso de tentativa-e-erro, sendo que os valores escolhidos foram aqueles que resultaram na melhor aderência visual entre as curvas de resfriamento calculadas pelo modelo e as medidas pelos dois termopares posicionados no interior do metal.

Figura 52 – Diagrama de fases para um sistema binário Si-Fe.

Fonte: ASM International (66).

As propriedades utilizadas nas simulações estão apresentadas na tabela 14. O valor apresentado por Mills e Courtney (86) para a condutividade térmica do silício sólido é de $20,853 + 118,54 \cdot 0,99671^{T-273} \text{ W/m}^2\text{K}$, porém este valor indicou produziu uma discrepância razoável entre as curvas de resfriamento calculadas e medidas. Portanto, o valor foi ajustado para melhorar a aderência. Todas as simulações foram conduzidas utilizando-se um passo de tempo $\Delta t = 0,01 \text{ s}$ e uma malha contendo 50×200 volumes finitos.

Tabela 13 – Valores utilizados para o coeficiente de transferência de calor global em cada contorno do domínio nas três simulações realizadas. Os tempos estão em segundos.

	GA-100	GA-130	G-100
h_E	$1000 \text{ W/m}^2\text{K}$	$1000 \text{ W/m}^2\text{K}$	$1000 \text{ W/m}^2\text{K}$
h_N	$370 \text{ W/m}^2\text{K}$	$370 \text{ W/m}^2\text{K}$	$250 \text{ W/m}^2\text{K}$
h_S	$45 \text{ W/m}^2\text{K}$	$45 \text{ W/m}^2\text{K}$	$128 \text{ W/m}^2\text{K}$
$T_{\infty E}$	$1833 - 0,0083t \text{ K}$		
$T_{\infty N}$	$\begin{cases} 1833 \text{ K} & \text{se } t \leq 5400 \text{ s} \\ 1833 - 0,005(t - 5400) \text{ K} & \text{se } t > 5400 \text{ s} \end{cases}$		
$T_{\infty S}$	298 K		

Fonte: o autor

Tabela 14 – Propriedades usadas para os materiais utilizados para simular os resultados de Lima (75).

Liga Si–Fe	$c_l = 968 \text{ J/kgK}$	$c_s = 712 \text{ J/kgK}$
	$K_s = 20,853 + 711,24 \cdot 0,99671^T \text{ W/mK}$	$L_f = 1787000 \text{ J/kg}$
	$K_l = 58,2 + 2,5 \cdot 10^{-2} (T - 1687) \text{ W/mK}$	$T_l = 1687 \text{ K}$
	$m_l = -5,003 \text{ K/\%}$	$D_l = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$
	$\beta_T = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\lambda_2 = 100 \mu\text{m}$
	$\rho_l = 2560 \text{ kg/m}^3$	$\mu_l = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
	$k_p = 8 \cdot 10^{-6}$	$C_0 = 0,146\%$
Grafita	$C_{Pc} = 2030 \text{ J/kgK}$	$K_c = 49 \text{ W/mK}$
	$\rho_c = 1700 \text{ kg/m}^3$	
Grafita-argila	$C_{Pc} = 1615 \text{ J/kgK}$	$K_c = 5 \text{ W/mK}$
	$\rho_c = 1720 \text{ kg/m}^3$	

Fonte: o autor, Lima (75) e Mills e Courtney (86).

5.5.1 Formação da zona pastosa e da macrossegregação

Os resultados do modelo relativos às curvas de resfriamento, à estabilidade da zona pastosa/interface plana e à macrossegregação de Fe serão apresentados. Para demonstrar a boa aderência do ajuste das propriedades térmicas, as curvas de resfriamento calculadas e medidas estão comparadas na figura 53 para as três simulações, indicando uma boa aderência nos ensaios GA-100 e GA-130, porém uma aderência razoável no ensaio G-100. Utilizando estes coeficientes, foram calculados campos de temperatura, fração de sólido, velocidade

do líquido e concentração de soluto para os três experimentos em três situações diferentes. Na primeira situação, foi desconsiderada a convecção natural do líquido e o controle térmico imposto pelas resistências elétricas do forno na lateral e no topo do cadinho. Neste caso, adotou-se a condição de fluxo de calor nulo (condição adiabática) no contorno lateral direito e no topo. Na segunda situação, o controle térmico foi incluído, mas a convecção natural ainda foi desconsiderada. Na terceira situação, tanto o controle térmico como a convecção natural foram simulados, representando a condição mais próxima do experimento possível de ser simulada com o modelo proposto.

Figura 53 – Curvas de resfriamento calculadas e experimentais nas posições indicadas em relação à base do domínio de metal (Δz) para as três simulações.

Fonte: Lima (75), o autor.

Os campos calculados de temperatura estão apresentados na figura 55, onde se pode notar a existência de gradientes térmicos na direção radial em todas as simulações, principalmente mais próximo à parede. No caso sem controle térmico, os gradientes são causados pelo fluxo de calor ao longo da parede do cadinho em direção à base refrigerada. Porém, quando existe controle térmico, as resistências elétricas laterais impõem um fluxo de calor radial para o interior do metal através da parede lateral do cadinho. Estes gradientes radi-

ais podem induzir correntes de convecção natural, como será visto adiante (10, 55, 14). Na ausência do controle térmico a parede lateral do cadinho bem está mais fria do que o metal, enquanto nos casos com controle esta diferença é muito atenuada em algumas partes do cadinho (ensaios GA-100 e GA-130) ou completamente invertida em outras partes, ou seja, a parede lateral está mais quente do que o metal. Além disso, a isoterma *liquidus* e as outras isothermas avançam muito mais lentamente quando o controle térmico é aplicado, retardando a solidificação.

Nas três situações simuladas, os campos de temperatura dos ensaios GA-100 e GA-130 são semelhantes, porém diferentes daquele do ensaio G-100, porque se observa uma mesma extensão da região resfriada (causada pela extração de calor pela base), porém em aproximadamente metade do tempo transcorrido. Além disso, nota-se um maior gradiente radial de temperatura. O maior alcance do resfriamento no ensaio G-100 está relacionado ao maior fluxo de calor através da base do cadinho, confeccionado em grafita, ao passo que os cadinhos dos ensaios GA-100 e GA-130 foram fabricados em grafita-argila. Além disso, a menor resistência térmica no contato entre o cadinho e a coquilha refrigerada ($1/h_s$) também contribuiu para o maior fluxo de extração de calor nesta simulação. Quando a convecção é introduzida, os campos apresentados nas figuras 55(g), 55(h) e 55(i), indicam um menor avanço da isoterma *liquidus* em comparação com o caso sem convecção (figura 55(d), 55(e) e 55(f)), porém com uma redução muito menor do que aquela causada pelo controle térmico. A redução causada pela convecção é resultado da maior transferência de calor das resistências elétrica de topo e laterais para a frente de solidificação.

Os campos de fração de sólido para os três experimentos e nas três situações consideradas estão apresentados na figura 56. Nas três situações simuladas, nota-se claramente que a solidificação foi mais rápida no ensaio G-100 do que nos outros dois ensaios, pois uma espessura semelhante de camada de sólido se formou em praticamente a metade do tempo. Esta diferença é resultado da maior extração de calor através da base do cadinho discutida anteriormente. A região contendo sólido e líquido foi delimitada por duas linhas indicando as frações $\epsilon_s = 0,01$ e $\epsilon_s = 0,99$. Nota-se claramente uma curvatura, que foi causada pelo gradiente radial de temperatura mencionado anteriormente. Esta curvatura é convexa em direção ao líquido nas simulações sem o controle térmico, porém é côncava quando o controle foi utilizado. Quando não houve controle térmico, a parede lateral do cadinho passa a funcionar como um caminho preferencial para a extração de calor; em outras palavras, o resfriamento da base também causa um resfriamento da parede lateral, que por sua vez ex-

traí calor do metal e resulta na formação de uma camada lateral de sólido.

Nas simulações sem o controle térmico (figuras 56(a), 56(b) e 56(c)), nota-se a presença de uma extensa região com sólido e líquido, indicando a presença de zona pastosa. A isoterma *liquidus*, indicada pela linha pontilhada, praticamente coincide com a borda da zona pastosa, como ocorre tipicamente na solidificação dendrítica. A espessura da zona pastosa, definida como a diferença entre a posição no eixo z das linhas que indicam a borda inferior (z_r) e superior (z_t) da zona pastosa, em função da posição da frente de solidificação (borda superior, z_t) está apresentada na figura 54 para os três experimentos, indicando um constante crescimento à medida que a solidificação avança.

Nas simulações com controle térmico, porém sem a convecção natural (figuras 56(d), 56(e) e 56(f)), a região contendo sólido e líquido é suficientemente extensa para também ser considerada zona pastosa. No entanto, uma comparação com os casos sem controle térmico indica duas diferenças importantes: uma redução da espessura da zona pastosa e a formação de um super-resfriamento significativo da borda superior da zona pastosa, indicada pelo posicionamento desta borda em relação à isoterma *liquidus* (linha pontilhada). Estas duas características sugerem a presença da solidificação celular, onde o fluxo de soluto causado pela difusão macroscópica ao longo do líquido no interior da zona pastosa resulta em um super-resfriamento da frente de solidificação. Analogamente ao caso sem controle térmico, ocorre um contínuo aumento da espessura da zona pastosa em função da posição da frente de solidificação (figura 54), porém o crescimento é mais lento e provavelmente resulta da menor velocidade de solidificação e maior gradiente de temperatura impostos pelo controle térmico. Nota-se ainda um espessamento rápido e inesperado para o ensaio G-100, que foi causado pela maior velocidade de solidificação inicial, devido à maior extração de calor através da base do cadinho. Posteriormente, o controle térmico passa a ter efeito e reduz esta velocidade, além de causar um maior gradiente térmico em conjunto com a maior extração de calor pela base de grafita. Estas duas características, resultantes do controle térmico e da maior condutividade térmica do cadinho, impõe uma menor espessura da zona pastosa em comparação aos ensaios GA-100 e GA-130. No entanto, até que a frente de solidificação atinja aproximadamente 20 mm, a espessura da região de sólido e líquido é reduzida para os ensaios GA-100 e GA-130 (figura 54), indicando a solidificação com interface sólido-líquido plana. A partir de 20 mm, que coincide aproximadamente com o instante de tempo em que os campos da figura 56 foram obtidos, a zona pastosa começa a se formar. Logo, estes campos mostram uma situação onde a zona pastosa está se formando e sofrendo

espessamento a partir de uma interface sólido-líquido plana.

As simulações com convecção estão apresentadas nas figuras 56(g), 56(h) e 56(i), onde estão ilustrados os campos vetoriais de velocidade do líquido e suas linhas de corrente. As três simulações mostram a existência de duas células de convecção, uma próxima à superfície livre do líquido e outra na região inferior, mais próxima da frente de solidificação. A célula superior mostra uma vorticidade no sentido anti-horário, que pode ser explicada pelo gradiente de temperatura radial, ou seja, o líquido adjacente à parede lateral do cadinho está mais quente devido à existência das resistências elétricas laterais e portanto sobe. Por outro lado, o líquido central está mais frio e desce, formando a célula. A vorticidade da célula inferior nos ensaios GA-100 e GA-130 tem sentido horário, enquanto do ensaio G-100 tem sentido anti-horário. Esta diferença de comportamento está relacionada à transferência de calor entre a parede lateral do cadinho com as resistências elétricas laterais e com a base. Nos ensaios GA-100 e GA-130, os campos de temperatura das figuras 55(g) e 55(h) mostram que a parede, na região entre 60 e 100 mm está mais fria do que o metal e, portanto, extrai calor e faz com que o metal líquido adjacente desça, subindo na região central. Por outro lado, no ensaio G-100, a parede está sempre mais quente, provavelmente por que transfere mais calor das resistências laterais, causando a ascensão do líquido adjacente, que decresce pelo centro, formando a célula com rotação anti-horária. As figuras 56(g), 56(h) e 56(i) mostram que as correntes de convecção causaram uma redução de aproximadamente 70% na espessura da zona pastosa, o que pode ser mais claramente observado na figura 54. Este efeito pode ser explicado pelo modelo proposto por Hurle (57), que mostrou que a convecção no líquido adjacente a uma interface sólido-líquido plana pode estabilizar esta interface por diminuir o gradiente de concentração e de temperatura *liquidus*. Desta forma, a interface sólido-líquido é mantida plana por um maior período de tempo, suportando maiores velocidades de avanço antes de ser convertida em uma zona pastosa.

Os campos de desvio de concentração de soluto no sólido ao final da solidificação, definido por $\Delta C_m = \frac{C_m - C_0}{C_0}$, estão apresentados na figura 57 para os três ensaios nas três simulações simuladas. Estes campos mostram claramente as regiões onde $\Delta C_m > 0$ e onde $\Delta C_m < 0$, que são as regiões onde há macrossegregação positiva e negativa, respectivamente. Nas simulações sem controle térmico e sem convecção (figuras 57(a), 57(b) e 57(c)), nota-se uma região principalmente próxima à borda inferior do lingote, onde existe segregação negativa e, portanto, o metal está mais puro. A linha preta indica o momento em que a interface plana foi convertida para zona pastosa, mostrando que a partir deste instante

a segregação para de ocorrer, como esperado. Quando o controle térmico foi introduzido (figuras 57(d), 57(e) e 57(f)), nota-se que a região de menor concentração foi estendida significativamente, porque o trecho de solidificação com interface plana ou com uma zona pastosa de espessura reduzida também aumentou. O controle térmico foi muito mais eficiente no caso do ensaio G-100 com cadinho de grafita, resultando em uma região de composição reduzida ainda maior. Com a presença da convecção natural (figura 57(g), 57(h) e 57(i)), devido à redução na espessura da zona pastosa, houve uma maior extensão da região de composição reduzida, mostrando que o caso com controle térmico e cadinho de grafita resulta na maior macrossegregação de Fe e, portanto, em uma maior purificação do silício.

Um teste de malha foi feito para o teste GA-100 aumentando-se a densidade da malha em 50% para ambas as direções (50x300 e 100x300), revelando uma redução da extensão da região refinada inicial vista na figura 57. Isso indica que um refino ainda seria necessário para eliminar os efeitos numéricos, mas o longo tempo de simulação necessário inviabilizou sua realização.

Figura 54 – Medida da espessura da zona pastosa para os testes GA-100, GA-130 e G-100 na presença e ausência de convecção.

Fonte: o autor.

Figura 55 – Campo de temperaturas calculados em em $t = 284 \text{ min}$ (GA-100 e GA-130) e 140 min (G-100). As figuras sem controle foram obtidas em $t = 40 \text{ min}$ (GA-100 e GA-130) e 15 min (G-100). O contorno branco indica a temperatura liquidus da concentração média (C_0).

(a) GA-100, sem controle, sem convecção. (b) GA-130, sem controle, sem convecção. (c) G-100, sem controle, sem convecção.

(d) GA-100, sem convecção.

(e) GA-130, sem convecção.

(f) G-100, sem convecção.

(g) GA-100.

(h) GA-130.

(i) G-100.

Fonte: o autor.

Figura 56 – Campo de fração de sólido (ϵ_s), velocidade do fluido ($\langle \vec{V}_l \rangle^l$) e linhas de corrente calculadas em $t = 284$ min (GA-100 e GA-130) e 140 min (G-100). As figuras sem controle foram obtidas em $t = 40$ min (GA-100 e GA-130) e 15 min (G-100). A linha pontilhada indica a temperatura liquidus e linhas cheias, as frações $\epsilon_s = 0,01$ e $\epsilon_s = 0,99$.

(a) GA-100, sem controle, sem convecção. (b) GA-130, sem controle, sem convecção. (c) G-100, sem controle, sem convecção.

(d) GA-100, sem convecção.

(g) GA-100.

(e) GA-130, sem convecção.

(h) GA-130.

(f) G-100, sem convecção.

(i) G-100.

Fonte: o autor.

Figura 57 – Mapa de segregação de soluto ao final da solidificação. A linha preta indica o final da região solidificada com sem zona pastosa.

(a) GA-100, sem controle, sem convecção. (b) GA-130, sem controle, sem convecção. (c) G-100, sem controle, sem convecção.

(d) GA-100, sem convecção. (e) GA-130, sem convecção. (f) G-100, sem convecção.

(g) GA-100.

(h) GA-130.

(i) G-100.

Fonte: o autor.

Por fim, comparou-se os perfis de composição e as posições-limite da zona pastosa simuladas com as obtidas experimentalmente. As macrografias, a partir das quais é possível determinar o final da região refinada inicial sem zona pastosa pela presença de grãos rugosos conhecidos como “estruturas serrilhadas”, podem ser vistas na figura 58. As posições simuladas apresentaram alguma discrepância em relação ao observado experimentalmente, o que foi atribuído à fenômenos não contabilizados pelo modelo e que podem ter contribuído estabilizadora para a interface plana, já que foram testados também diferentes níveis de convecção e de espaçamentos dendríticos cuja contribuição, apesar de notável, não foi capaz de deslocar a região refinada aos níveis observados.

As análises químicas feitas para determinação do perfil de macrossegregação axial foram comparadas com uma média radial da composição média local (equação (5.70)) obtida pelo presente modelo, dada por:

$$\bar{\Psi} = \frac{\int_0^R r \Psi dr}{\int_0^R r dr} \quad (5.70)$$

Os resultados da macrossegregação são apresentados na figura 59. Confirmando o observado no modelo, a região na qual a solidificação primária completa predomina apresenta máxima macrossegregação negativa, que cessa na região onde a zona pastosa está alongada. A diferença observada no sólido mais refinado se deve ao limite de detecção da técnica, que é $\frac{\bar{C}_s}{C_0} = 6,83 \cdot 10^{-5}$, de modo que composições inferiores foram aproximadas por esse valor. É possível observar os cenários identificados na análise unidimensional, com uma zona de máxima segregação negativa coincidente com a região de solidificação primária completa e um aumento considerável após a desestabilização, com valores próximos à composição inicial. No caso GA-130, onde as posições de desestabilização apresentaram melhor aderência como visto na figura 58, houve boa concordância com o resultado modelado.

Figura 58 – Macrografias obtidas por Lima (75). As linhas vermelhas indicam as posições de final da região refinada inicial sem zona pastosa com convecção (linhas contínuas) e sem convecção (linhas pontilhadas).

Fonte: Lima (75), o autor.

Figura 59 – Comparação dos valores simulados com as composições obtidas experimentalmente.

Fonte: Lima, Martorano e Ferreira Neto (87), o autor.

5.5.2 Efeito da macrodifusão

O papel da convecção interna à zona pastosa na segregação de soluto já foi estudado por diversos autores (88, 36), que apresentaram condições nas quais esse transporte produz consequências notáveis. Além disso, outros trabalhos estudaram o efeito da convecção extradendrítica no interior da zona pastosa, demonstrando a ocorrência de uma penetração considerável do líquido extradendrítico sob convecção no interior da zona pastosa (34, 35), com uma penetração estimada entre 10 e 15% da sua extensão (34). Em uma investigação de ligas de alumínio, Gabathuler e Weinberg (35) estimaram que a propagação do escoamento extradendrítico no interior da zona pastosa prosseguiu até uma região com cerca de 63% de líquido. Apesar dessa penetração, o aumento das forças viscosas próximo à regiões solidificadas tende a causar uma significativa redução de velocidade de escoamento na região parcialmente solidificada, reduzindo a ação do transporte convectivo e tornando a macrodifusão um mecanismo considerável no transporte de soluto para o líquido ao longe.

Com as condições utilizadas nos presentes ensaios, em que não houve convecção forçada e no qual o teor de soluto é reduzido e, por consequência, a convecção induzida por variação de composição no interior da zona pastosa resulta muito reduzida, de modo que a macrodifusão se torna considerável na formação da macrossegregação, o que pode ser visto na figura 60, onde a ausência da difusão praticamente elimina a macrossegregação, sendo observada alguma segregação apenas no caso G-100, que teve convecção mais intensa.

Figura 60 – Perfil final de concentração de sólido média radial $\bar{C}_s$ ao longo da direção axial para as três condições de transporte de espécies químicas. C indica presença de convecção, enquanto MD indica macrodifusão.

Fonte: o autor.

A baixa penetração na zona pastosa pode ser confirmada pela figura 56, já que a convecção natural solutal foi desprezada nestas simulações devido ao baixo teor de soluto na liga original. Dessa forma, a difusão é fundamental para transportar soluto para fora da zona pastosa nestes ensaios, não podendo ser desprezada.

5.6 Simulação da solidificação em um forno vertical

O modelo matemático proposto no presente trabalho foi utilizado para simular a solidificação de uma liga diluída do sistema Ge—Ga em um forno *Bridgman* de gradiente vertical. O cadinho deste forno é fixo e a solidificação ocorre a partir do decréscimo das temperaturas de suas extremidades com o tempo em uma taxa controlada, mantendo-se o gradiente de temperatura constante. A simulação foi conduzida nas mesmas condições utilizadas nas simulações apresentadas por Lan (10), permitindo uma comparação com seus resultados. Estes caso foi escolhido, pois a solidificação ocorre com interface plana e Lan (10) utilizou um método de dois domínios na região do metal, que é a técnica clássica para simular problemas deste tipo, solucionando as equações da conservação de energia, massa e espécie química, além da equação da vorticidade e da função de corrente para modelar a fluidodinâmica (32, 10). Logo, tem-se uma oportunidade para se avaliar a capacidade do presente modelo em simular a solidificação com interface sólido-líquido plana.

O domínio modelado foi cilíndrico e axissimétrico semelhante ao apresentado na figura 27(a), onde o metal e a parede do molde foram incluídos. Porém, a região inferior do molde não foi incluída, aplicando-se uma condição de contorno diretamente ao contorno do domínio metálico. Nestas simulações, foram solucionadas as equações da tabela 4 sem a reação eutética ($\epsilon_e = 0$), submetidas a condições de contorno e inicial descritas no item 4.1.2.5, e a algumas condições adicionais. No instante inicial, o domínio foi considerado imóvel, completamente líquido e de composição uniforme (C_0). A temperatura inicial do domínio foi definida como uniforme e igual a 1385 K, seguida por um tempo de equilíbrio de 1800 s. O contorno esquerdo do domínio retangular é um eixo de simetria, portanto a condição adiabática foi utilizada, mas nos outros contornos foi utilizado o modelo newtoniano, onde o fluxo de calor de saída foi calculado como:

$$-K\vec{\nabla}T \cdot \vec{n} = h(T - T_{\infty i}) \quad (5.71)$$

onde $\vec{n}$ é uma normal unitária ao contorno, apontando para fora do domínio; h é um coeficiente global de transferência de calor e $T_{\infty i}$ é uma temperatura de referência, sendo que os contornos inferior, lateral direito e superior são identificados por $i = S, E, N$, respectivamente. O comprimento (L) e raio (R) do domínio, os valores de h e $T_{\infty i}$ utilizados e as propriedades da liga estudada estão apresentados na tabela 15. As simulações foram feitas com uma malha de 15x500 volumes e passo de tempo de $\Delta t = 0,01$ s.

Tabela 15 – Parâmetros de entrada para simular o caso de Lan (10). T_0 é a temperatura de referência para a densidade, usada para a determinação da convecção natural.

$T_{\infty N} = 1385 \text{ K}$	$T_l = 1210 \text{ K}$	$C_0 = 0,001\%$
$T_{\infty S} = 1035 \text{ K}$	$m_l = -3,618 \text{ K} \cdot \%^{-1}$	$\mu = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
$T_{\infty E} = 1035 + G \cdot z \text{ K}$	$K_s = 17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$K_l = 39 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$L_f = 460000 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	$c_l = 390 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c_s = 390 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$g_z = 0 \text{ ou } -9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$		$\beta_C = 0$
$k_p = 0,087$	$h = 465710 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$\beta_T = 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
$D_l = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$T_0 = 1035 \text{ K}$	$\rho_0 = 5500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_c = 326 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\rho_c = 1800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_{Pc} = 1814 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Fonte: o autor.

Foram conduzidas duas simulações, sendo que na primeira a convecção natural foi desconsiderada ($g_z = 0$), enquanto na segunda ela foi simulada ($g_z = 9,8 \text{ m/s}^2$) em condições que resultaram em um número de Rayleigh $Ra_T = \frac{g_z \beta_T T_l L^3}{\nu \alpha} = 2,489 \cdot 10^8$. Os campos de linhas de corrente e de concentração de soluto foram comparados nos instantes $t = 1800 \text{ s}$, $t = 5800 \text{ s}$ e $t = 9300 \text{ s}$ com os resultados obtidos por Lan (10) nas figuras 61, 62 e 63, respectivamente. As linhas correspondentes as frações de sólido $\epsilon_s = 0,01$ e $\epsilon_s = 0,99$ definem as bordas da região contendo sólido e líquido. Nota-se que, em todas as simulações, esta região é relativamente fina, ocupando cerca de dois volumes finitos da malha numérica, indicando a existência de uma interface sólido-líquido plana. Logo, o modelo foi capaz de automaticamente reproduzir uma interface plana em condições onde este tipo de solidificação ocorre.

Quando não existe convecção natural ($Ra_T = 0$), o transporte de calor e de soluto ocorre apenas por condução e difusão, respectivamente, e as linhas de isoconcentração são horizontais. No entanto, observa-se curvatura na interface sólido-líquido, causada pela extração de calor radial, que promove solidificação mais rapidamente próximo à parede. Neste tipo de solidificação, onde as regiões inferiores são mais frias, a convecção natural não deveria ocorrer. No entanto, ela é observada como resultado dos gradientes de temperatura radiais introduzidos pela extração de calor lateral existente no forno *Bridgman* (8, 10).

Quando a convecção natural é considerada ($Ra_T = 2,489 \cdot 10^8$), o mesmo tipo de curvatura da interface sólido-líquido é observada, porém há uma distorção das linhas de isoconcentração de soluto e um maior transporte na direção vertical como resultado da convecção.

É possível notar nas figuras 62(b) e 63(b) que na região onde existem os vórtices, as linhas de isoconcentração estão mais espaçadas, indicando uma concentração mais uniforme nestas regiões. A figura 64(a) mostra a concentração de soluto média (integrada na seção transversal do lingote) em função da distância ao longo do eixo longitudinal no líquido à frente da interface sólido-líquido. Na simulação com convecção, nota-se a maior homogeneização da concentração na região próxima à interface e também de forma geral no perfil, quando comparado como caso sem convecção.

Uma comparação dos resultados do presente modelo com os de Lan (10), apresentados nas figuras 61(c), 62(c) e 63(c), indica uma boa aderência para a posição e formato da interface, porém algumas discrepâncias são notadas nas linhas de corrente e nas linhas de isoconcentração. A figura 64(b) mostra os perfis de concentração de soluto média no sólido (integrada na seção transversal do lingote) ao longo do eixo longitudinal. Quando a convecção é desconsiderada ($Ra_T = 0$), os perfis calculados pelo presente modelo e por Lan (10) estão próximos ao calculado para o transiente inicial a partir do modelo de Smith, Tiller e Rutter (3) (STR), como esperado. Com a introdução da convecção natural ($Ra_T = 2,489 \cdot 10^8$), os perfis do presente modelo e obtidos por Lan (10) continuam próximos e ambos se aproximam do perfil de Scheil, indicando o aumento de mistura no líquido causado pela convecção.

Figura 61 – Campos de linhas de corrente (esquerda) e concentração de soluto adimensional $\frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$ (direita) para diferentes instantes para $t = 1800$ s. As linhas correspondentes à fração de sólido $\epsilon_s \approx 0$ e $\epsilon_s = 0,99$ estão indicadas em conjunto com as linhas de corrente.

Fonte: o autor.

Figura 62 – Campos de linhas de corrente (esquerda) e concentração de soluto adimensional $\frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$ (direita) para diferentes instantes para $t = 5800$ s. As linhas correspondentes à fração de sólido $\epsilon_s \approx 0$ e $\epsilon_s = 0,99$ estão indicadas em conjunto com as linhas de corrente.

Fonte: o autor.

Figura 63 – Campos de linhas de corrente (esquerda) e concentração de soluto adimensional $\frac{\langle C_l \rangle^l}{C_0}$ (direita) para diferentes instantes para $t = 9300$ s. As linhas correspondentes à fração de sólido $\epsilon_s \approx 0$ e $\epsilon_s = 0,99$ estão indicadas em conjunto com as linhas de corrente.

Fonte: o autor.

Figura 64 – Perfil de composição no líquido e no sólido, acompanhado dos resultados de Lan (10) e dos modelos analíticos clássicos de Scheil e de Smith, Tiller e Rutter (3), aqui denominado STR.

Fonte: o autor.

5.7 Experimentos e simulações da solidificação de liga Al-1% Cu em forno Bridgman

Foram realizados experimentos de solidificação de uma liga de composição nominal Al-1 %Cu em um forno Bridgman nas condições descritas no item 4.2. Os experimentos foram conduzidos para produzirem dados que pudessem ser comparados com resultados de simulações do presente modelo para solidificação com zona pastosa, com interface sólido-líquido plana, transição de interface plana para pastosa e para perfis de macrossegregação de Cu.

Neste item, será feita uma análise em três etapas. Na primeira, uma análise da transferência de calor e das curvas de resfriamento, buscando identificar se as condições térmicas (gradientes térmicos, velocidades de solidificação) satisfazem as condições de estabilidade da interface plana ou da zona pastosa. A seguir, uma análise metalográfica será apresentada, indicando as regiões onde se observa a ocorrência da solidificação com interface sólido-líquido plana ou zona pastosa. Ao final, o resultado das análises químicas será apresentado e comparado com os resultados do modelo matemático, permitindo uma aferição do modelo.

Como descrito no item 4.2, quatro ensaios foram conduzidos, sendo dois sem agitação forçada do líquido, denominados NA-1 e NA-2, e dois com agitação forçada pela injeção de argônio, denominados A-1 e A-2. Todos os ensaios foram conduzidos nas mesmas condições, exceto pelo borbulhamento ou não de argônio para introduzir a convecção forçada do líquido. Os ensaios NA-1 e NA-2 são réplicas, onde não houve agitação por injeção de argônio. Os termopares do ensaio NA-1 romperam-se durante o experimento e, portanto, suas curvas de resfriamento não foram registradas. O ensaio A-1 foi realizado com vazão de argônio de cerca de 2 l/h e lança posicionada a cerca de 10 mm da região inferior do suscepter (posição zero) e o ensaio A-2, com vazão de argônio de 3 l/h e lança posicionada a 5 mm da posição zero. As velocidades programadas de descida do molde para fora da região quente do forno e os deslocamentos objetivados com cada velocidade foram apresentados na tabela 6 do item 4.2.2, enquanto as velocidades e deslocamentos reais estão na tabela 16.

Tabela 16 – Velocidades (V) e deslocamentos correspondentes (Δz) medidos durante experimento no forno Bridgman.

Ensaio	Δz_1	Δz_2	Δz_3	Δz_4	Δz_5
	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5
NA-1	10 mm	11 mm	11 mm	20 mm	65 mm
	$0,67 \mu\text{m/s}$	$3,3 \mu\text{m/s}$	$5,5 \mu\text{m/s}$	$10,1 \mu\text{m/s}$	$51,6 \mu\text{m/s}$
NA-2	11 mm	10 mm	12 mm	20 mm	85 mm
	$0,73 \mu\text{m/s}$	$3,0 \mu\text{m/s}$	$6,0 \mu\text{m/s}$	$10,1 \mu\text{m/s}$	$50,6 \mu\text{m/s}$
A-1	10 mm	10 mm	10 mm	21 mm	69 mm
	$1,0 \mu\text{m/s}$	$3,1 \mu\text{m/s}$	$5,5 \mu\text{m/s}$	$10,9 \mu\text{m/s}$	$67,6 \mu\text{m/s}$
A-2	10 mm	11 mm	10 mm	20 mm	48 mm
	$1,0 \mu\text{m/s}$	$3,3 \mu\text{m/s}$	$5,2 \mu\text{m/s}$	$10,7 \mu\text{m/s}$	$50,0 \mu\text{m/s}$

Fonte: o autor.

5.7.1 Análise térmica

As curvas de resfriamento obtidas podem ser vistas na figura 65. Para as condições utilizadas, a temperatura *liquidus* da liga Al–1 %Cu é de aproximadamente 657 °C, e a temperatura *solidus*, aproximadamente 640 °C, entre as quais a temperatura do início da região solidificada (interface plana ou pontas de células/dendritas) estará situada. Pela figura 65, esse intervalo de temperaturas se situou entre os termopares 1 (a 90 mm da base externa) e 2 (a 140 mm da base) e, através de uma interpolação vista na figura 66, conclui-se que a interface sólido-líquido se situou na região com isolamento térmico lateral, como objetivado. Nos instantes de mudança de velocidade, observou-se um transiente na inclinação das curvas de resfriamento logo após a mudança de velocidade, durante aproximadamente 15 minutos.

A agitação não introduziu variação notável no perfil térmico, exceto por um curto transiente de cerca de 10 minutos no momento da descida no interior do metal e pequenas oscilações durante o resfriamento. Isso é esperado em metais líquidos, nos quais a difusividade térmica α é muito maior que a viscosidade (cerca de 100 vezes para ligas de alumínio) e, por isso, o transporte condutivo de calor predomina sobre o convectivo. Na figura 66, a posição da interface sólido-líquido em relação à base do cadinho foi estimada de duas formas:

Figura 65 – Curvas de resfriamento medidas durante a solidificação controlada. As linhas cinza horizontais indicam as temperaturas de equilíbrio (solidus, liquidus e do patamar eutético) e a temperatura da zona quente, enquanto as verticais indicam onde ocorreram as mudanças de velocidade de descida.

Fonte: o autor.

(a) interpolando as curvas de resfriamento dos três termopares para determinar a posição das temperaturas *liquidus* e *solidus*; e (b) assumindo que a interface permaneceu imóvel em relação a um referencial fixo no forno, o que permite considerar que a velocidade de solidificação é igual à de descida do cadinho. Pode-se observar que as velocidades de crescimento calculadas destas duas formas são muito semelhantes, aumentando a confiança nas medidas de temperatura e na determinação da posição da interface.

Para analisar a estabilidade do crescimento plano nestes ensaios, será analisada a função de estabilidade G/V para comparação com o critério do super-resfriamento constitucional. O gradiente térmico na interface será estimado a partir dos termopares mais próximos à posição da interface, enquanto a velocidade será assumida como igual à do deslocamento

Figura 66 – Evolução da posição da interface ao longo do tempo. A posição inicial para a curva preta foi determinada através da análise metalográfica.

Fonte: o autor.

do forno. A velocidade da interface e o gradiente térmico na interface podem ser vistos na figura 67.

Em todas as curvas de gradiente térmico foi observada uma quebra, apesar de se esperar uma medida quase constante nesse tipo de forno. Isso se deveu ao grande espaçamento entre os termopares mais próximos, com um deles podendo estar saindo da zona de gradiente quando a interface passa a se situar entre os termopares seguintes. Como o gradiente térmico fora da zona de gradiente é significativamente menor, isso gera a redução observada.

A relação $\frac{G}{V}$ foi calculada e apresentada na figura 68 junto com os valores críticos calculados através da equação (3.32) com os valores de C_{si} mínimos e máximos esperados pelo modelo de Smith, Tiller e Rutter (3) para crescimento plano, onde $k_p C_0 \leq C_{si} \leq C_0$. A linha cinza inferior indica o valor crítico de G/V para $C_{si} = k_p C_0$ e abaixo do qual uma

interface plana é impossível e a zona pastosa se formará no início da solidificação. A linha superior, por sua vez, indica o valor de G/V em que $C_{si} = C_0$ e acima dos quais haverá estabilidade incondicional, na qual a interface permanecerá plana mesmo no estado estacionário, quando a macrosegregação cessa. Valores situados entre as duas linhas podem resultar na ocorrência de estabilidade condicional, na qual o crescimento é inicialmente plano, mas pode haver o surgimento de células durante a formação da camada de líquido super-resfriada.

A análise da figura 68 indica que a solidificação será inicialmente planar, já que o sólido inicial produzido durante a solidificação controlada apresentará composição mais próxima de $k_p C_0$, mas se desestabilizará inevitavelmente após a mudança de velocidade para $5 \mu\text{m/s}$, quando os valores medidos para G/V se tornaram inferiores ao mínimo valor para uma interface plana ser possível pelo critério do super-resfriamento constitucional.

Figura 67 – Gradiente térmico e velocidade estimada da interface ao longo das corridas. z_t^0 é a posição do início da zona pastosa ($\epsilon_s \approx 0$ no início da solidificação controlada, visto na figura 66 para $t = 0$).

Fonte: o autor.

Figura 68 – Evolução da relação G/V em função do avanço da solidificação controlada. Em destaque, os valores para G/V que provocarão desestabilização incondicionalmente segundo o critério do super-resfriamento constitucional. z_t^0 é a posição do início da zona pastosa ($\epsilon_s \approx 0$ no início da solidificação controlada, visto na figura 66 para $t = 0$).

Fonte: o autor.

O primeiro incremento de velocidade de descida, para $V_p = 3 \mu\text{m/s}$, fará G/V ser muito próximo do limite mínimo de estabilidade, o que pode causar desestabilização devido ao acúmulo de soluto durante a primeira parte da solidificação controlada. Uma interface plana estável, entretanto, pode permanecer quando se considera a forte diferença de condutividade entre o material líquido e sólido, que pode acentuar o gradiente térmico no líquido como previsto pela equação de Stefan abaixo, ou se houver convecção natural.

$$K_s \frac{\partial T_s}{\partial z} - K_l \frac{\partial T_l}{\partial z} = \rho_s L_f V_p \quad (5.72)$$

Para verificar o gradiente térmico em cada fase, o gradiente térmico na região dos termopares 1 (sólido) e 2 (líquido) foi estimado a partir das taxas de resfriamento como $\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_1 = -\frac{1}{V_p} \dot{T}_1$ e $\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_2 = -\frac{1}{V_p} \dot{T}_2$, sendo $\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_1$ e $\frac{\partial T}{\partial z} \Big|_2$ os gradientes térmicos calculados nos termopares e $\dot{T}_1$ e $\dot{T}_2$ as taxas de resfriamento observadas. Os valores podem ser vistos na tabela 17 para o teste sem agitação NA-2. Nela é possível observar, como esperado pela equação (5.72), que o primeiro termopar, que já possui sua vizinhança solidificada, possui um gradiente térmico menor que o segundo. Nas duas primeiras velocidades, os termopares 1 e 2 se situavam no interior da zona do gradiente, de modo que os gradientes foram próximos. Na terceira velocidade, entretanto, o termopar inferior já está fora da zona isolada e seu gradiente sofre significativa redução.

Para os gradientes determinados a partir da figura 67, calculou-se as velocidades críticas de estabilidade da interface plana a partir do critério do super-resfriamento constitucional (equação (3.32)) propostas na figura 68, notando-se que a primeira velocidade apresentará uma interface plana, enquanto a segunda apresenta um valor muito próximo da máxima velocidade onde pode haver uma interface plana. Assim, a interface deverá desestabilizar durante a segunda velocidade de solidificação.

Tabela 17 – Gradientes térmicos nos termopares durante o ensaio e as velocidades críticas segundo o critério do super-resfriamento constitucional modificado (Eq. (3.36)) na ausência de agitação.

Velocidade	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _1$	$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _2$	G	V_{crit} incondicional	V_{crit} máxima
0,7 $\mu\text{m/s}$	2955 K/m	3626 K/m	3637 K/m	0,54 $\mu\text{m/s}$	3,17 $\mu\text{m/s}$
3 $\mu\text{m/s}$	2920 K/m	3570 K/m	3598 K/m	0,53 $\mu\text{m/s}$	3,13 $\mu\text{m/s}$

Fonte: o autor.

5.7.2 Análise metalográfica

As macrografias obtidas podem ser vistas na figura 69. Em todas elas, observa-se duas regiões: (1) uma região inicial com estrutura de grãos aleatória, e (2) uma região na qual a estrutura se reduziu a apenas um ou dois grãos, que cresceram de forma colunar paralela à extração de calor até o final da amostra. A primeira região, que ocupou os primeiros 80 mm da amostra nos casos sem agitação e os primeiros 100 mm nos casos com agitação, é causada pela solidificação inicial, que ocorre quando a carga é trazida à sua posição de partida no forno, com solidificação rápida e formação de grande quantidade de grãos dendríticos. Durante a solidificação controlada, as reduzidas velocidades de crescimento associadas aos altos gradientes térmicos dificultam a nucleação de novos grãos, fazendo com que os últimos grãos formados cresçam de forma colunar até o topo, formando a segunda região.

A primeira linha amarela em cada amostra indica o final da primeira região, sendo o material posterior solidificado de forma controlada. Observa-se que, após a primeira marcação, há uma modificação no sólido, indicada pelo desaparecimento de estruturas paralelas ao crescimento e uma mudança de tonalidade do material. Essa mudança sinaliza a transição do crescimento dendrítico inicial para uma solidificação planar controlada. A mudança de tonalidade observada, por sua vez, é indicativa de aumento da macrossegregação negativa

característica do crescimento plano, o que será analisado a seguir através de microanálises químicas. Após a linha azul, é possível observar outra transição microestrutural, após a qual se observam estruturas celulares. Essa característica é um provável indício de desestabilização da interface plana. Portanto, a desestabilização da interface plana ocorreu após a mudança de velocidade para $V_p = 5 \mu m/s$, em conformidade com a análise térmica apresentada no item anterior, onde se esperou uma transição entre 3 e $5 \mu m/s$.

Figura 69 – Macrografias observadas, com destaque para as posições calculadas para cada mudança de velocidade identificadas na figura 66 (em amarelo) e a posição identificada de desestabilização da interface plana (em azul).

Fonte: o autor.

Micrografias do ensaio NA-1 e A-1, obtidas em microscópio eletrônico de varredura com contraste de elétrons retroespalhados, estão apresentadas nas figuras 70 e 71, respectivamente. Deve-se lembrar que o contraste de elétrons retroespalhados evidencia as variações de concentração de elementos, sendo que as regiões mais ricas em Cu aparecem com maior brilho. É possível identificar a matriz, com cor mais escura e rica em alumínio, e um conjunto de precipitados de formato alongado após a suposta transição de interface plana para solidificação com zona pastosa observada na macrografia. Esses precipitados possuem massas molares médias significativamente maiores, como evidenciado por seu brilho mais intenso, o que é uma indicação de se tratarem de regiões com alto teor de soluto, indicativas de fases intermetálicas. Essas fases intermetálicas alongadas são um sinal da solidificação do líquido enriquecido localizado entre células na forma de eutético divorciado. Além disso, também há a presença de zonamento após a transição, caracterizado pela variação de brilho na matriz, evidenciando a presença de células, que ficam progressivamente mais finas com o aumento da velocidade de solidificação.

O primeiro corte transversal após a transição observada na macrografia (figura 70, corte 5; e figura 71, corte 3) possui uma morfologia diferente dos cortes transversais seguintes, com os precipitados enriquecidos aparecendo na forma de pontos descontínuos. Nos cortes transversais seguintes, a estrutura de precipitados intermetálicos formou uma rede contínua, confirmando o surgimento de uma interface não-plana estável. Além disso, os cortes 7 (caso NA-1) e 5 (caso A-1), situados na região com $V_p = V_4$, não têm ramificações secundárias visíveis, confirmando a formação de células. No último corte transversal com $V_p = V_5$ já se consegue observar o início da desestabilização das células, com o surgimento de braços secundários.

Com base no perfil térmico, a desestabilização da interface sólido-líquido plana observada ocorreu pouco após a mudança de velocidade para $5 \mu\text{m/s}$, acima do esperado pelo critério do super-resfriamento constitucional e apresentado na tabela 17, entre $3,13 \mu\text{m/s}$ e $0,53 \mu\text{m/s}$. Essa diferença pode ser atribuída ao avanço dos vales das células, o que também foi observado no teste para silício e pode ser confirmado experimentalmente pela presença de pequenas quantidades de zonamento mesmo antes da desestabilização, ou à presença de correntes de convecção, o que poderá ser avaliado através da medida de macrossegregação, onde ela produz modificações características.

Na figura 70, para os cortes de 5 a 9, a ocorrência de variações de composição no interior das estruturas presentes é visível pela diferença de brilho nas imagens com contraste de elé-

trons retroespalhados. No corte 4, posicionado na suposta zona de transição planar-celular visível na macrografia, observa-se o surgimento de precipitados alongados com maior teor de elementos de maior massa.

Foram realizadas diversas microanálises químicas através de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) em alguns pontos da matriz e no interior dos precipitados mostrados na figura 72. Os resultados dessas análises estão apresentados na tabela 18. Em algumas regiões, a análise foi feita em áreas delimitadas para se evitar dispersão por microsegregação (matriz) ou considerar a existência de múltiplas fases no interior (intermetálicos). Esses resultados indicam que os precipitados apresentam elevados teores de elementos de liga (Cu) e pequenas quantidades de impurezas (Fe e Si), que são típicas impurezas de alumínio.

A partir do diagrama de fases ternário para Al–Cu–Fe, apresentado na figura 73, é possível estimar as fases presentes no interior da região afetada pelo feixe de elétrons (“pêra” de análise). As microanálises feitas na matriz indicam a presença apenas de fase α –Al. Nos precipitados, entretanto, constataram-se os compostos intermetálicos λ –Fe₄Al₁₃, ω –Cu₂FeAl₇ e θ –CuAl₂. A análise química desses precipitados permitiu constatar que, apesar do baixo teor de ferro contido na liga utilizada (aproximadamente 300 ppm), ainda se encontraram precipitados intermetálicos com considerável teor de ferro. Esses intermetálicos apresentaram morfologia acicular, além de se situarem geralmente próximos à intermetálicos com maior teor de cobre, que são maiores e mais arredondados. Isso também pode ser visto na análise de Bäckerud (89), que estudou as características microestruturais de ligas de alumínio comerciais, onde se observou que os intermetálicos com maior teor de ferro identificados (ω –Cu₂FeAl₇) precipitam próximos aos contornos de grão ricos em θ –CuAl₂.

Figura 70 – Micrografias eletrônicas observadas no teste sem agitação NA-1, obtidas através do sensor de elétrons retroespalhados. As linhas roxas indicam as posições dos cortes e os cortes menores foram usados para vista transversal. Aumento de 150x.

Fonte: o autor.

Figura 71 – Micrografias eletrônicas observadas no primeiro teste com agitação A-1, obtidas através do sensor de elétrons retroespalhados. As linhas roxas indicam as posições dos cortes e os cortes menores foram usados para vista transversal. Aumento de 150x.

Fonte: o autor.

Figura 72 – Regiões nas quais foram feitas análises químicas localizadas para o ensaio sem agitação NA-1.

Fonte: o autor.

Figura 72 – Regiões nas quais foram feitas análises químicas localizadas para o ensaio sem agitação NA-1 (continuação).

Fonte: o autor.

Tabela 18 – Composições químicas identificadas nos pontos e regiões presentes na figura 72 e as fases presentes no local segundo o diagrama de equilíbrio (figura 73).

Região	Al	Cu	Fe	Si	Possíveis fases
4-1, Área 1	99,15	0,85			α
4-1, Ponto 1	76,22	4,43	19,35		$\alpha + \lambda + \omega$
4-1, Ponto 2	79,01	3,54	17,45		$\alpha + \lambda + \omega$
4-1, Ponto 3	81,29	3,43	15,27		$\alpha + \lambda + \omega$
4-2, Área 1	98,00	2,00			α
4-2, Ponto 1	86,48	13,52			$\alpha + \theta$
4-2, Ponto 2	52,56	29,84	16,78	0,83	$\alpha + \omega$
5-1, Ponto 1	61,12	9,92	28,96		$\alpha + \lambda + \omega$
5-2, Área 1	97,44	2,56			α
5-2, Ponto 1	54,68	33,43	11,89		$\alpha + \theta + \omega$
5-2, Ponto 2	56,07	31,27	12,65		$\alpha + \theta + \omega$
6-1, Ponto 1	62,01	5,72	32,27		$\alpha + \lambda$
6-1, Ponto 2	78,57	4,40	17,03		$\alpha + \lambda$
6-2, Ponto 1	68,05	31,95			$\alpha + \theta$
7-1, Ponto 1	68,59	22,27	9,14		$\alpha + \omega$
7-1, Ponto 2	79,86	11,76	8,39		$\alpha + \lambda + \omega$
7-1, Ponto 3	75,62	14,43	9,95		$\alpha + \omega$
7-2, Área 1	66,35	33,65			$\alpha + \theta$
7-2, Área 2	97,38	2,62			α
8-1, Ponto 1	79,15	11,39	9,46		$\alpha + \omega$
8-1, Ponto 2	57,60	17,08	23,34	1,97	$\alpha + \lambda + \omega$
8-1, Ponto 3	63,61	36,39			$\alpha + \theta$
8-1, Ponto 4	62,26	36,10	0,95	0,69	$\alpha + \theta$
8-2, Área 1	73,95	17,71	8,34		$\alpha + \omega$
8-2, Ponto 1	59,74	31,86	8,40		$\alpha + \theta + \omega$
9-1, Área 1	64,76	35,24			$\alpha + \theta$
9-2, Área 1	60,13	29,30	10,57		$\alpha + \theta + \omega$
9-2, Área 2	98,03	1,97			α

Fonte: o autor.

Figura 73 – Seção isotérmica do diagrama ternário Al-Cu-Fe a 600°C.

Fonte: ASM International (66).

5.7.3 Macrossegregação de soluto

Os perfis medidos de concentração de Cu e concentração total de impurezas (Fe) ao longo do eixo longitudinal dos lingotes estão apresentados na figura 74. O teor total de impurezas ficou abaixo do limite de detecção na região onde se obteve crescimento plano e se situou entre 200 e 400 ppm nas regiões não-planas. Nos perfis de composição, é possível identificar uma zona de menores concentrações que coincidem com a região de solidificação com interface sólido-líquido plana. À esquerda desta região de solidificação com interface plana e de concentração mínima, existe uma elevação dos teores que também foi observado por Xu et al. (81) na solidificação em forno *Bridgman*. Estes autores estudaram o desenvolvimento do perfil de composição no sistema durante uma solidificação rápida, onde o molde foi extraído rapidamente, após a qual o sistema foi mantido estacionado, de forma semelhante ao procedimento inicial dos ensaios conduzidos no presente trabalho.

Figura 74 – Perfis de composição de soluto total e de impurezas ao longo da direção axial medidos experimentalmente por ICP-AES. A posição z_0 é a posição inicial da solidificação controlada, obtida da figura 66 para $t = 0$, e as linhas horizontais indicam as composições $k_p C_0$ e C_0 .

Fonte: o autor.

Nas regiões onde se obteve crescimento planar, correspondentes às velocidades V_1 e V_2 , observa-se macrossegregação negativa até níveis próximos à $k_p C_0$, evidenciando o crescimento inicial plano. Diferentemente do observado pelo modelo de Smith, Tiller e Rutter (3), entretanto, a reduzida variação da concentração em função do avanço da interface durante uma mesma velocidade e a ausência de picos consideráveis durante as mudanças de velocidade são indicações da presença de convecção, quando a evolução do perfil de composição se aproxima do modelo de Scheil, mesmo na ausência do borbulhamento e apesar das medidas adotadas. Nas velocidades mais elevadas V_3 , V_4 e V_5 (após $z - z_0 \approx 20$ mm, se-

gundo a tabela 16), a macrossegregação negativa cessa, em conformidade com o observado na análise paramétrica.

A provável fonte da convecção nesses ensaios é a presença de forças de campo residuais, provenientes do uso de aquecimento por indução magnética apesar do uso de um susceptor de grafite para aquecimento.

5.7.4 Simulação da solidificação da liga Al-1%Cu no forno Bridgman

Os experimentos de solidificação em um forno *Bridgman* da liga Al-1 %Cu conduzidos no presente trabalho e descritos no item 4.2 foram simulados com o modelo proposto utilizando as equações apresentadas na tabela 4, incluindo a convecção natural. As propriedades da liga Al-1 %Cu estão descritas na tabela 5.

Escolheu-se um domínio bidimensional cilíndrico axissimétrico (figura 27(a)) de raio interno $R = 7,5 \text{ mm}$ e espessura de parede $R_c = 5 \text{ mm}$. A parede inferior tinha espessura $L_c = 20 \text{ mm}$ e a carga tinha comprimento $L = 205 \text{ mm}$ (ensaio NA-2), $L = 185 \text{ mm}$ (ensaio A-1) e $L = 189 \text{ mm}$, medidos a partir do comprimento da carga após as corridas. Duas condições experimentais foram simuladas, uma sem e outra com a lança de borbulhamento de argônio para introduzir a convecção forçada no líquido. Os domínios empregados nestes dois casos estão apresentados na figura 75, onde L_c é a distância posicionada na zona fria do forno e L_i é o comprimento da zona de gradiente. Uma parte das condições de contorno foi descrita no item 4.1.2.5, mas algumas condições de contorno foram utilizadas. Nos ensaios sem a convecção forçada, há uma condição de simetria no eixo central, com $R_L = 0$. Nos agitados, serão assumidas três regiões com condições distintas:

1. A região inferior ($z - z_s \leq 0$), com uma condição de escorregamento;
2. A região do agitador ($0 < z - z_s < L_s$), com uma parede deslizante de velocidade V_s ;
3. A região da lança ($z - z_s \geq L_s$), com uma parede deslizante de velocidade V_p .

Os contornos superior e inferior foram considerados adiabáticos, ao passo que o fluxo de calor na parede externa foi calculada como:

$$-K_c \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R_e} = h(T - T_\infty) \quad (5.73)$$

onde R_e é o raio externo do cadinho. O coeficiente de extração de calor h e a temperatura de referência T_∞ foram calculados de modo similar ao proposto por Adornato e Brown (8), visto abaixo:

$$h = \frac{h_h}{2} \{1 + \tanh [500 \cdot (y - y_c - L_i)]\} + \frac{h'_c}{2} \{1 - \tanh [500 \cdot (y - y_c)]\} \quad (5.74)$$

$$T_\infty = T_h - \frac{T_h - T_c}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[100 \cdot \left(y - y_c - \frac{L_i}{2} \right) \right] \right\} \quad (5.75)$$

Os parâmetros T_h , T_c e h_h foram assumidos constantes. O coeficiente de extração de calor h'_c foi calculado como:

$$h'_c = \frac{h_c}{2} \{1 + \tanh [1000 \cdot (y - y_c - 0,025)]\} \quad (5.76)$$

, com h_c assumido constante. Isso foi necessário porque a região refrigerada no forno envolve apenas uma área menor da região inferior do forno.

Figura 75 – Domínio de resolução utilizado. Em destaque, as subdivisões do tubo interior.

Fonte: o autor

Inicialmente o domínio foi considerado completamente líquido com composição uniforme C_0 e temperatura uniforme igual à temperatura da região quente do forno T_h . Para simular o deslocamento da carga no forno, as posições z_s e L_c foram incrementadas em $V_p \Delta t$ em cada passo de tempo. A velocidade foi assumida nula durante um tempo de equilíbrio Δt_{eq} , após o qual utilizou-se os valores da tabela 16. Os demais parâmetros da transferência de calor foram ajustados por um processo de tentativas de forma a aproximar as curvas de resfriamento experimentais e as modeladas. Possíveis diferenças nos fluxos difusivos de

energia causados por eventos não modelados, como transferências por irradiação ou diferenças entre a convecção simulada e a real foram ajustados por variações nas condutividades térmicas K_l e K_s . Os parâmetros escolhidos são vistos na tabela 19.

Em todos os casos, as simulações foram feitas na presença e ausência de convecção, além de um ensaio feito na ausência de macrodifusão para estudar sua importância na macrossegregação e no formato da zona pastosa. Para os casos com agitação, a velocidade de agitação V_s foi calculada de acordo com a velocidade de injeção do gás.

Tabela 19 – Parâmetros térmicos determinados para os ensaios feitos no forno Bridgman. K_l^0 e K_s^0 são as condutividades térmicas determinadas por Poirier e McBride (60).

	NA	A-1	A-2
h_h	260 W/m ² K	305 W/m ² K	300 W/m ² K
h_c	200 W/m ² K	230 W/m ² K	290 W/m ² K
T_h	900 °C	880 °C	900 °C
T_c		20 °C	
$\frac{K_l}{K_l^0}$	129%	100%	100%
$\frac{K_s}{K_s^0}$	95%	90%	90%
V_s	0	17,6 cm/s	26,5 cm/s
Δt_{eq}	1320 s	3000 s	3108 s

Fonte: o autor.

Na solução numérica das equações do modelo, utilizou-se uma malha numérica com 20x300 volumes finitos e um passo de tempo $\Delta t = 0,01$ s. Entre os 6000 volumes, 1575 foram distribuídos na parede do cadinho (uma espessura de 5 volumes) e 4425 volumes no interior do metal. De acordo com testes preliminares de simulação, uma malha com espaçamento de no máximo 100 μm seria necessária para minimizar o efeito da malha sobre a macrossegregação calculada. Por limitações computacionais, entretanto, foi utilizada uma malha com espaçamentos de cerca de 500 μm , com cada simulação exigindo cerca de 5 dias.

A aderência das condições utilizadas para as simulações foi medida através das curvas de resfriamento, que podem ser vistas na figura 76 com aceitável concordância. A convecção não introduziu mudança significativa nas curvas de resfriamento observadas.

Figura 76 – Curvas de resfriamento das simulações numéricas propostas comparados com os experimentos apresentados na figura 65. As linhas contínuas contêm os valores experimentais, enquanto as linhas pontilhadas mostram os valores simulados.

Fonte: o autor.

A macrossegregação axial foi calculada através da média radial das composições médias $\overline{C_m}$ ao longo do lingote, com os resultados vistos na figura 77. Em relação ao resultado experimental, o valor simulado apresentou considerável diferença, o que é um indicativo da presença de fontes de convecção extras. Nos momentos onde ocorreram variações de velocidade, o modelo indicou picos de concentração. Isso ocorre porque, com o incremento da velocidade, a distância característica de difusão $\frac{D_l}{V_p}$ diminui, assim como a extensão da zona super-resfriada para estado estacionário. Desta forma, a região enriquecida além da nova distância de difusão passará a representar uma região enriquecida no líquido, causando um incremento na concentração do sólido formado até a frente solidificada passar pela mesma. Isso foi demonstrado para crescimento plano por Smith, Tiller e Rutter (3). A

convecção, por sua vez, acentua a retirada de soluto da zona super-resfriada para o líquido ao longe, reduzindo a espessura e concentração do líquido super-resfriado e justificando a redução dos picos observada.

Figura 77 – Perfis de composição simulados comparados com os resultados experimentais. C indica presença de convecção (natural e forçada) e MD indica a presença de macrodifusão de soluto.

Fonte: o autor.

Também se nota a menor macrossegregação observada no sólido inicial planar, que teve refino muito menor que o esperado e que o obtido experimentalmente. A provável razão para isso é a formação de região super-resfriada por causa da solidificação inicial. Para confirmar essa hipótese, a formação do sólido inicial plano foi apresentada na figura 78 para o caso NA-2 até o instante no qual se iniciou a descida controlada. Nela, é possível se identificar a formação da camada super-resfriada enriquecida em soluto próxima à ponta dendrítica, que não pôde ser eliminada no tempo de equilíbrio inicial.

Além disso, também se confirma o mecanismo proposto anteriormente para a formação do gradiente negativo inicial, com a saída de soluto do líquido e solidificação do líquido remanescente. O tempo de equilíbrio, entretanto, não foi suficiente para a solidificação

completa inicial, de modo que a solidificação não se iniciou plana nestas simulações.

Figura 78 – Evolução da segregação de soluto e da fração de sólido até o início da solidificação controlada com convecção.

Fonte: o autor.

Através da figura 78, também se pode identificar a espessura total do sólido inicial, identificada como 92, 99 e 101 mm para os casos NA-2, A1 e A2, na ordem. Esses valores apresentam boa concordância com os valores experimentais 89, 96 e 99 mm. Ao se desativar a macrodifusão, observa-se uma considerável redução da macrossegregação, de modo similar ao observado nos resultados de solidificação de silício, onde o transporte macrodifusivo possui papel primordial na formação da macrossegregação por causa das distâncias reduzidas dentro da zona pastosa.

Essa análise também possibilita verificar o efeito do transporte convectivo dentro da zona pastosa, onde se espera uma convecção muito mais reduzida que aquela no líquido extradendrítico. Para tal, os casos A1 e A2 foram simulados também sem a presença de convecção natural, ou seja, considerando apenas a convecção forçada, com os resultados apresentados na figura 79. Nesses casos, a macrossegregação observada na ausência de difusão é praticamente inexistente, sendo observado apenas um pequeno transiente final.

Isso ocorre por causa da reduzida penetração do fluxo convectivo extradendrítico no interior da zona pastosa, praticamente eliminando o transporte de soluto no local após algum alongamento da região parcialmente solidificada, como observado na literatura (35) e confirmado pela figura 80, onde se nota a maior velocidade no interior da zona pastosa quando há convecção natural.

Na ausência da convecção natural, entretanto, a velocidade se torna tão reduzida que o transporte convectivo dentro da zona pastosa se torna desprezível. Como a macrossegre-

gação depende da ocorrência de transporte de soluto dentro da zona pastosa, a retirada da macrodifusão eliminou a macrossegregação, enquanto a convecção natural dentro da zona pastosa, causada por gradientes térmicos e de soluto em seu interior, foi significativa apesar de sua magnitude reduzida e causou alguma variação.

Figura 79 – Efeito da convecção natural na macrossegregação sem macrodifusão para os testes com agitação.

Fonte: o autor.

A observação feita na ausência de macrodifusão é um indicativo que a convecção extra-dendrítica possui um efeito limitado sobre a macrossegregação na presença de uma zona pastosa, de modo que velocidades de agitação mais elevadas podem se mostrar pouco eficazes para aprimorar processos de refino na presença de sólido inicial pastoso.

Para confirmar o efeito do aumento da velocidade de agitação sobre a zona pastosa e a macrossegregação, simulações foram feitas nas condições do ensaio A-1 com diferentes valores de V_s . Ao final da simulação, os perfis de soluto finais foram comparados, com o resultado visto na figura 81, onde se nota que o aumento da agitação teve efeito desprezível sobre a macrossegregação, sendo observado apenas um leve deslocamento do perfil.

Figura 80 – Distribuição de fração de sólido (abaixo) e velocidade de escoamento no interior da zona pastosa para o ensaio A-1 (acima) após 13500 s de descida controlada. O corte visto no gráfico superior foi feito na região da linha roxa. Só foram analisadas as regiões onde havia zona pastosa ($0 < \epsilon_s < 0,99$).

Fonte: o autor.

Figura 81 – Efeito da intensidade da agitação sobre o perfil final de composição para o teste A-1.

Fonte: o autor.

A convecção forçada, portanto, tem uma ação limitada sobre a formação da macrossegregação quando há uma zona pastosa desenvolvida. Em agitações menores, a alteração na macrossegregação é causada pela mudança de perfil na camada super-resfriada à frente das pontas de células ou dendritas, onde a convecção extradendrítica acentua a retirada de

soluto e, por consequência, reduz os gradientes de soluto. Com a menor concentração máxima na camada enriquecida, o sólido formado terá menor concentração, produzindo refinamento. Em velocidades mais elevadas, entretanto, a camada super-resfriada atinge uma espessura muito reduzida e seu efeito sobre a macrossegregação cessa, passando a ser influenciada apenas pelo enriquecimento do líquido externo, numa condição parecida com a usada no modelo de Scheil. Neste momento, a macrossegregação passa a ser regulada pelo transporte de soluto do líquido interdendrítico para o extradendrítico. Como a penetração do escoamento externo nesse caso é pequena, a macrossegregação nesse caso passa a ser controlada pela macrodifusão e por uma reduzida convecção natural interdendrítica. Como esses processos de transporte são muito mais lentos que a convecção forçada e a penetração do escoamento externo é desprezível, o aumento de velocidade deixa de ter efeito considerável, originando uma condição limite. Essa observação também pôde ser constatada durante a análise da previsão da estabilidade interfacial, onde a convecção forçada teve efeito desprezível nos casos para $Pe = 5$.

6 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as conclusões apresentadas abaixo, separadas em três tópicos:

- Testes do modelo para previsão de estabilidade da zona pastosa:
 1. O modelo desenvolvido previu a formação de uma zona pastosa ou formação da interface sólido-líquido plana e a macrossegregação associada a cada caso utilizando-se o mesmo conjunto de equações e sem critérios extras que definem a estabilidade da interface plana;
 2. As condições críticas nas quais a zona pastosa se desenvolve tiveram boa aderência com o critério do super-resfriamento constitucional;
 3. Velocidades de solidificação relativamente baixas ou gradientes de temperatura relativamente elevados (Pe relativamente baixo) causam o desaparecimento da zona pastosa e a formação da interface sólido-líquido plana;
 4. Velocidades de solidificação relativamente altas ou gradientes de temperatura relativamente baixos (Pe relativamente elevado) tornam o efeito da macrodifusão sobre a macrossegregação desprezível;
 5. Em casos intermediários, onde se espera solidificação celular, a formação da macrossegregação ocorre em quatro fases: uma fase inicial com crescimento plano; uma segunda fase na qual a zona pastosa se alonga e a zona refinada inicial ainda cresce; uma fase estacionária sem macrossegregação e uma região transiente final.
 6. A microsegregação prevista pelo modelo nos casos onde ocorreu a formação da zona pastosa mostrou excelente aderência aos modelos analíticos existentes;
 7. Quando a solidificação ocorre a partir de uma interface planar, o modelo prevê que a transformação eutética reduz macrossegregação caso ela se inicie durante o transiente inicial, como previsto pelo modelo de Ramarao, Wilcox e Briggs (84);
 8. Em casos onde se espera a formação de uma zona pastosa, a macrossegregação é desprezível, à exceção de uma região inicial de pequeno tamanho que apre-

senta solidificação primária completa causada pela retirada de soluto devida à macrodifusão;

9. A convecção provocou uma forte redução da espessura da zona pastosa, mostrando seu efeito estabilizante.
- Comparação com solidificação direcional de silício metalúrgico:
 1. A convecção natural prolongou a zona inicial com solidificação planar, num efeito atribuível à redução do teor de soluto e do seu gradiente à frente da interface;
 2. Quando avaliado um caso experimental de refino metalúrgico, a convecção permitiu melhorar a eficiência do processo através do atraso na desestabilização da interface plana e do aumento do fluxo de soluto no interior da zona pastosa, que reduziu sua extensão;
 3. O aumento da intensidade da convecção acentua este efeito.
 - Ensaios de solidificação direcional controlada:
 1. Em todos os ensaios, foi possível se identificar a morfologia da interface, observando-se crescimento plano, solidificação celular e o início da formação de dendritas;
 2. No início da solidificação controlada, com velocidade de descida do forno de cerca de $1\mu\text{m/s}$ e gradiente térmico medido entre 3500 e 5000 K/m, observou-se ausência de microsegregação e de precipitados no interior da matriz, indicando uma interface plana;
 3. A interface plana persistiu após a mudança da velocidade de descida para $V_p = 3\mu\text{m/s}$, numa condição onde já se esperava desestabilização interfacial, o que pôde ser atribuído à presença de convecção natural. À $V_p = 5\mu\text{m/s}$, precipitados alongados enriquecidos em soluto e zonamento na matriz foram identificados com microscopia eletrônica de varredura, sugerindo uma transição para uma interface celular;
 4. Microanálises por EDS indicam que os precipitados possuem um equilíbrio multifásico, provavelmente proveniente de transformações invariantes, indicando novamente a formação de uma zona pastosa;

5. A análise química por ICP-AES indicou a presença de Al e Cu, além de um reduzido teor de Fe, que ficou concentrado nos compostos intermetálicos identificados;
6. A macrossegregação depende do transporte de soluto na zona pastosa, com a convecção natural tendo um efeito considerável nos primeiros 10 mm, após os quais o transporte é basicamente difusivo;
7. A convecção forçada extradendrítica tem um efeito considerável sobre a estabilidade da interface ao redistribuir o soluto à frente do sólido;
8. O efeito da agitação na macrossegregação é pequeno por causa da baixa penetração na zona pastosa, sendo que aumentar a agitação produz efeitos decrescentes.

Referências bibliográficas

- 1 MARTORANO, M. A. et al. Macrosegregation of Impurities in Directionally Solidified Silicon. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 7, p. 1870–1886, dez. 2010. ISSN 1073-5623. DOI: 10.1007/s11661-010-0576-9.
- 2 BECKERMANN, C. Modelling of macrosegregation: applications and future needs. **International Materials Reviews**, v. 47, n. 5, p. 243–261, out. 2002. ISSN 00000000. DOI: 10.1179/095066002225006557.
- 3 SMITH, V. G.; TILLER, W. A.; RUTTER, J. W. A Mathematical Analysis of Solute Redistribution during Solidification. **Canadian Journal of Physics**, v. 33, n. 12, p. 723–745, dez. 1955. ISSN 0008-4204. DOI: 10.1139/p55-089.
- 4 WEINBERG, F. Solute distributions in directionally solidified rods of dilute Sn-Ag alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 227, February, p. 231–238, 1963.
- 5 BENNON, W. D.; INCROPERA, F. P. A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems—II. Application to solidification in a rectangular cavity. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 30, n. 10, p. 2171–2187, out. 1987. ISSN 00179310. DOI: 10.1016/0017-9310(87)90095-0.
- 6 BECKERMANN, C.; VISKANTA, R. Double-diffusive convection during dendritic solidification of a binary mixture. **PhysicoChemical Hydrodynamics**, v. 10, n. 2, p. 195–213, 1988.
- 7 NI, J.; BECKERMANN, C. A Volume-Averaged Two-Phase Model for Transport Phenomena during Solidification. **Metallurgical Transactions B**, 22B, n. 3, p. 349–361, jun. 1991. ISSN 0360-2141. DOI: 10.1007/BF02651234.
- 8 ADORNATO, P. M.; BROWN, R. A. Convection and segregation in directional solidification of dilute and non-dilute binary alloys: Effects of ampoule and furnace design. **Journal of Crystal Growth**, v. 80, n. 1, p. 155–190, jan. 1987. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90535-5.

- 9 BROWN, R. A.; KIM, D. H. Modelling of directional solidification: from Scheil to detailed numerical simulation. **Journal of Crystal Growth**, v. 109, n. 1-4, p. 50–65, 1991. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(91)90157-Z.
- 10 LAN, C. W. Effects of ampoule rotation on flows and dopant segregation in vertical Bridgman crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 197, n. 4, p. 983–991, 1999. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00868-9.
- 11 KURODA, E.; SAITOH, T. Growth and characterization of polycrystalline silicon ingots from metallurgical grade source material. **Journal of Crystal Growth**, v. 47, n. 2, p. 251–260, ago. 1979. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(79)90249-5.
- 12 STEFANESCU, D. M. **Science and Engineering of Casting Solidification**. 2ª. [S.l.]: Springer, 2008. ISBN 0387746099.
- 13 KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification**. [S.l.]: Trans Tech Publications, 1990. ISBN 0878495223.
- 14 DANTZIG, J. A.; RAPPAZ, M. **Solidification**. Edição: EPFL Press. Lausanne: Taylor & Francis, 2009. ISBN 9782940222179.
- 15 LIU, L.; KIRKALDY, J. Thin film forced velocity cells and cellular dendrites—I. Experiments. **Acta Metallurgica et Materialia**, Pergamon, v. 43, n. 8, p. 2891–2904, ago. 1995. ISSN 0956-7151. DOI: 10.1016/0956-7151(95)00029-U.
- 16 SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J. **Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Sixth Edition**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0750645644.
- 17 PICKERING, E. J. Macrosegregation in Steel Ingots: The Applicability of Modelling and Characterisation Techniques. **ISIJ International**, The Iron e Steel Institute of Japan, v. 53, n. 6, p. 935–949, 2013. ISSN 0915-1559. DOI: 10.2355/isijinternational.53.935.
- 18 FLEMINGS, M. C. **Solidification Processing**. [S.l.]: Mcgraw-Hill College, 1974. (Materials Science and Engineering). ISBN 007021283X.
- 19 TILLER, W. A. et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. **Acta Metallurgica**, v. 1, 1953.

- 20 BOWER, T. F.; BRODY, H. D.; FLEMINGS, M. C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, The American Institute of Mining, Metallurgical, e Petroleum Engineers, Incorporated, v. 236, May, p. 624–633, 1966.
- 21 BURTON, J. A.; PRIM, R. C.; SLICHTER, W. P. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 11, p. 1987, 1953. ISSN 00219606. DOI: 10.1063/1.1698728.
- 22 TEWARI, S. N.; CHOPRA, M. A. Break-down of a planar liquid-solid interface during directional solidification; influence of convection. **Journal of Crystal Growth**, v. 118, n. 1-2, p. 183–192, mar. 1992. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(92)90063-0.
- 23 WANG, C. et al. Research on macro- and microsegregation in semiconductor crystals grown from the melt under the direction of August F. Witt at the Massachusetts Institute of Technology. **Journal of Crystal Growth**, v. 264, n. 4, p. 565–577, mar. 2004. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.12.043.
- 24 YUE, A. S.; CLARK, J. B. Directional freezing of magnesium alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, MINERALS METALS MATERIALS SOC 420 COMMONWEALTH DR, WARRENDALE, PA 15086, v. 218, n. 1, p. 55–58, 1960.
- 25 DEAN, F. V.; KERR, J. R.; HELLAWELL, A. Factors Affecting the Solute Distribution During the Normal Freezing of Lead-Antimony. **Journal of the Institute of Metals**, v. 90, p. 234–237, 1961.
- 26 ROUZAUD, A.; CAMEL, D.; FAVIER, J. J. A comparative study of thermal and thermosolutal convective effects in vertical Bridgman crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 73, p. 149–166, 1985. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(85)90341-0.
- 27 MEYER, S.; OSTROGORSKY, A. G. Forced convection in vertical Bridgman configuration with the submerged heater. **Journal of Crystal Growth**, v. 171, n. 3-4, p. 566–576, fev. 1997. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00661-6.
- 28 HUI, M.-j. et al. Impurity distribution in InSb single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 174, n. 1-4, p. 245–249, abr. 1997. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)01112-8.

- 29 DUHANIAN, N. et al. Experimental study of the solid-liquid interface dynamics and chemical segregation in concentrated semiconductor alloy Bridgman growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, n. 3-4, p. 422–432, 2005. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.12.016.
- 30 CHANG, C. J.; BROWN, R. A. Natural convection in steady solidification: Finite element analysis of a two-phase Rayleigh-Bénard problem. **Journal of Computational Physics**, v. 53, n. 1, p. 1–27, jan. 1984. ISSN 00219991. DOI: 10.1016/0021-9991(84)90049-4.
- 31 KIM, D. H.; BROWN, R. A. Transient simulations of convection and solute segregation of GaAs growth in gradient freeze furnace. **Journal of Crystal Growth**, v. 109, n. 1-4, p. 66–74, 1991. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(91)90158-2.
- 32 LAN, C. W.; CHEN, F. C. A finite volume method for solute segregation in directional solidification and comparison with a finite element method. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, North-Holland, v. 131, n. 1, p. 191–207, 1996. ISSN 00457825. DOI: 10.1016/0045-7825(95)00973-6.
- 33 FLEMINGS, M. C.; NEREO, G. E. Macrosegregation, Part I. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 239, n. 9, p. 1449–1461, 1967.
- 34 STEWART, M. J.; WEINBERG, F. Fluid flow through a solid-liquid dendritic interface. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 1, p. 333–337, 1972. ISSN 03602133. DOI: 10.1007/BF02680613.
- 35 GABATHULER, J. P.; WEINBERG, F. Fluid flow into a dendritic array under forced convection. **Metallurgical Transactions B**, v. 14, n. 4, p. 733–741, 1983. ISSN 03602141. DOI: 10.1007/BF02653960.
- 36 KAEMPFFER, F.; WEINBERG, F. Interdendritic fluid flow in a Pb–Sn alloy. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 2, n. 11, p. 3051–3054, 1971.
- 37 MCDONALD, R. J.; HUNT, J. D. Fluid motion through partially solid regions of a casting and its importance in understanding A type segregation. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 245, n. 9, p. 1993–1997, 1969.
- 38 MOTEGI, T.; OHNO, A. Inverse Segregation in Unidirectionally Solidified Al-Cu Alloy Ingots. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 25, n. 2, p. 122–132, 1984.

- 39 KATO, H.; CAHOON, J. R. Inverse segregation in directionally solidified Al-Cu-Ti alloys with equiaxed grains. **Metallurgical Transactions A**, v. 16, n. 4, p. 579–587, abr. 1985. ISSN 0360-2133. DOI: 10.1007/BF02814231.
- 40 TEWARI, S. N.; TIWARI, R.; MAGADI, G. Mushy-zone rayleigh number to describe macrosegregation and channel segregate formation during directional solidification of metallic alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 9, p. 2927–2934, 2004. ISSN 1073-5623. DOI: 10.1007/s11661-004-0240-3.
- 41 MEHRABIAN, R.; KEANE, M.; FLEMINGS, M. C. Interdendritic fluid flow and macrosegregation; influence of gravity. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 1, n. 5, p. 1209–1220, 1970. ISSN 03602133. DOI: 10.1007/BF02900233.
- 42 BENNON, W. D.; INCROPERA, F. P. A continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems—I. Model formulation. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 30, n. 10, p. 2161–2170, out. 1987. ISSN 00179310. DOI: 10.1016/0017-9310(87)90094-9.
- 43 FELICELLI, S. D.; HEINRICH, J. C.; POIRIER, D. R. Numerical model for dendritic solidification of binary alloys. **Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals**, v. 23, n. 4, p. 461–481, jun. 1993. ISSN 1040-7790. DOI: 10.1080/10407799308914911.
- 44 _____. Three-dimensional simulations of freckles in binary alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 191, n. 4, p. 879–888, 1998. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00357-1.
- 45 WANG, C. Y.; BECKERMAN, C. Prediction of Columnar to Equiaxed Transition during Diffusion-Controlled Dendritic Alloy Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 25, n. 5, p. 1081–1093, 1994.
- 46 MARTORANO, M. A. A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. 6, p. 1915–1915, jun. 2004. ISSN 1073-5623. DOI: 10.1007/s11661-004-0101-0.

- 47 LUDWIG, A.; WU, M. Modeling of globular equiaxed solidification with a two-phase approach. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 12, p. 3673–3683, 2002. ISSN 1073-5623. DOI: 10.1007/s11661-002-0241-z.
- 48 TEWARI, S. N.; SHAH, R.; CHOPRA, M. A. Thermosolutal convection and macrosegregation. **Metallurgical Transactions A**, v. 24, n. 7, p. 1661–1669, 1993. ISSN 10735623. DOI: 10.1007/BF02646605.
- 49 TILLER, W. A.; RUTTER, J. W. The Effect of Growth Conditions upon the Solidification of a Binary Alloy. **Canadian Journal of Physics**, v. 34, n. 1, p. 96–121, jan. 1956. ISSN 0008-4204. DOI: 10.1139/p56-011.
- 50 COLE, G. S.; WINEGARD, W. C. The transition from plane to cellular interface in solidifying Tin-Lead-Antimony alloys. **Journal of the Institute of Metals**, v. 91, p. 322–326, 1963.
- 51 MULLINS, W. W.; SEKERKA, R. F. Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 2, p. 444–451, 1964. ISSN 00218979. DOI: 10.1063/1.1713333.
- 52 GRANGE, G. et al. In situ observations by synchrotron white beam X-ray topography of the solidification microstructures of an Al-0.73 wt% Cu alloy. **Journal of Crystal Growth**, v. 121, n. 3, p. 315–321, jul. 1992. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(92)90141-5.
- 53 DE CHEVEIGNÉ, S. et al. Directional solidification of metallic alloys: The nature of the bifurcation from planar to cellular interface. **Journal of Crystal Growth**, v. 92, n. 3-4, p. 616–628, out. 1988. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90046-2.
- 54 CAROLI, B. et al. Solutal convection and morphological instability in directional solidification of binary alloys. - II. Effect of the density difference between the two phases. **Journal de Physique**, Société Française de Physique, v. 46, n. 10, p. 1657–1665, 1985. ISSN 0302-0738. DOI: 10.1051/jphys:0198500460100165700.
- 55 TRIVEDI, R. et al. Directional solidification microstructures in diffusive and convective regimes. **Journal of Crystal Growth**, v. 222, n. 1-2, p. 365–379, 2001. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00761-2.

- 56 FAVIER, J. J.; ROUZAUD, A. Morphological stability of the solidification interface under convective conditions. **Journal of Crystal Growth**, v. 64, n. 2, p. 367–379, nov. 1983. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(83)90145-8.
- 57 HURLE, D. T. J. Constitutional supercooling during crystal growth from stirred melts—I. **Solid-State Electronics**, v. 3, n. 1, p. 37–44, jul. 1961. ISSN 00381101. DOI: 10.1016/0038-1101(61)90078-8.
- 58 _____. Interface stability during the solidification of a stirred binary-alloy melt. **Journal of Crystal Growth**, v. 5, n. 3, p. 162–166, jun. 1969. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(69)90002-5.
- 59 WANG, C. Y.; BECKERMANN, C. Equiaxed dendritic solidification with convection: Part II. Numerical simulations for an Al-4 Wt pct Cu alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 9, p. 2765–2783, set. 1996. ISSN 1073-5623. DOI: 10.1007/BF02652370.
- 60 POIRIER, D. R.; MCBRIDE, E. Thermal conductivities of hypoeutectic Al-Cu alloys during solidification and cooling. **Materials Science and Engineering: A**, v. 224, n. 1-2, p. 48–52, mar. 1997. ISSN 09215093. DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10554-2.
- 61 FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M. **Computational methods for fluid dynamics**. 3. ed. Berlin New York: Springer, 2002. p. 426. ISBN 9783540420743.
- 62 DANTZIG, J. A.; TUCKER III, C. L. **Modeling in materials processing**. 2006. ed. Cambridge, England New York: Cambridge University Press, 2001. ISBN 978-0-521-77063-7.
- 63 AHMAD, N. et al. Numerical simulation of macrosegregation: a comparison between finite volume method and finite element method predictions and a confrontation with experiments. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, n. 2, p. 617–630, fev. 1998. ISSN 1073-5623. DOI: 10.1007/s11661-998-0143-9.
- 64 PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. [S.l.]: Taylor & Francis, 1980. p. 214. ISBN 978-08-911-6522-4.
- 65 MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Científicos, 2004. p. 453. ISBN 978-85-216-1396-1.

- 66 ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams. In: VOORT, G. V. (Ed.). **ASM Metals Handbook**. [S.l.]: ASM International, 1992. p. 512. ISBN 978-0-87170-381-1.
- 67 IIDA, T.; GUTHRIE, R. I. L. **The Physical Properties of Liquid Metals**. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 1988. p. 288.
- 68 GANESAN, S.; POIRIER, D. R. Densities of Aluminum-Rich Aluminium-Copper Alloys during Solidification. **Metallurgical Transactions A**, v. 18, n. 5, p. 721–723, mai. 1987. ISSN 0360-2133. DOI: 10.1007/BF02649490.
- 69 DU, Y. et al. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation. **Materials Science and Engineering A**, v. 363, n. 1-2, p. 140–151, 2003. ISSN 09215093. DOI: 10.1016/S0921-5093(03)00624-5.
- 70 GANESAN, S.; SPEISER, R.; POIRIER, D. R. Viscosities of aluminum-rich Al–Cu liquid alloys. **Metallurgical Transactions B**, v. 18, n. 2, p. 421–424, jun. 1987. ISSN 0360-2141. DOI: 10.1007/BF02656162.
- 71 CLYNE, T. W. Heat flow in controlled directional solidification of metals, Part II: Mathematical Model. **Journal of Crystal Growth**, v. 50, n. 3, p. 691–700, nov. 1980. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(80)90015-9.
- 72 _____. Heat flow in controlled directional solidification of metals, Part I: Experimental investigation. **Journal of Crystal Growth**, v. 50, n. 3, p. 684–690, nov. 1980. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(80)90014-7.
- 73 PETZOW, G. **Metallographic Etching: Techniques for metallography**. [S.l.]: ASM International, 1999. p. 240. ISBN 9780871706331.
- 74 HORTMANN, M.; PERIĆ, M.; SCHEUERER, G. Finite volume multigrid prediction of laminar natural convection: Bench-mark solutions. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 11, n. 2, p. 189–207, jul. 1990. ISSN 0271-2091. DOI: 10.1002/flid.1650110206.
- 75 LIMA, M. L. **Refino de silício metalúrgico por solidificação direcional transiente**. Mar. 2013. f. 94. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo. DOI: 10.11606/D.3.2013.tde-27122013-112213.

- 76 POIRIER, D. R.; GEIGER, G. H. **Transport Phenomena in Materials Processing**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 652. ISBN 978-3-319-48565-2. DOI: 10.1007/978-3-319-48090-9.
- 77 COMBEAU, H.; APPOLAIRE, B.; SEILER, J. M. Interface temperature between solid and liquid corium in severe accident situations: A comprehensive study of characteristic time delay needed for reaching liquidus temperature. **Nuclear Engineering and Design**, v. 240, p. 1975–1985, 2010. ISSN 00295493. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2010.04.004.
- 78 BURDEN, M. H.; HUNT, J. D. Cellular and dendritic growth. I. **Journal of Crystal Growth**, v. 22, December 1973, p. 99–108, 1974.
- 79 _____. Cellular and dendritic growth. II. **Journal of Crystal Growth**, v. 22, December 1973, p. 109–116, 1974.
- 80 LAXMANAN, V. Dendritic solidification—I. Analysis of current theories and models. **Acta Metallurgica**, Pergamon, v. 33, n. 6, p. 1023–1035, jun. 1985. ISSN 0001-6160. DOI: 10.1016/0001-6160(85)90196-8.
- 81 XU, M. et al. Initial dynamics of a solid–liquid interface within a thermal gradient. **Scripta Materialia**, v. 88, n. 0, p. 29–32, 2014. ISSN 1359-6462. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2014.06.006.
- 82 MOLLARD, F. R.; FLEMINGS, M. C. Growth of Composites from the Melt - Part I. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 239, October, p. 1526–1533, 1967.
- 83 _____. Growth of Composites from the Melt - Part II. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 239, n. 10, p. 1534–1546, 1967.
- 84 RAMARAO, B. V.; WILCOX, W. R.; BRIGGS, W. L. Stage II initial transient in off-eutectic solidification. **Journal of Crystal Growth**, v. 59, p. 557–562, 1982. ISSN 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(82)90378-5.
- 85 HEBDITCH, D. J.; HUNT, J. D. Observations of ingot macrosegregation on model systems. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 7, p. 1557–1564, jul. 1974. ISSN 0360-2133. DOI: 10.1007/BF02646326.

-
- 86 MILLS, K. C.; COURTNEY, L. Thermophysical Properties of Silicon. **ISIJ International**, v. 40, Suppl, s130–s138, 2000. ISSN 0915-1559. DOI: 10.2355/isijinternational.40.Suppl_S130.
- 87 LIMA, M. L.; MARTORANO, M. A.; FERREIRA NETO, J. B. Metallurgical silicon refining by transient directional solidification. In: TMS 2014 - 143rd Annual Meeting & Exhibition. San Diego, CA: [s.n.], 2014. p. 279–286.
- 88 MCDONALD, R. J.; HUNT, J. D. Convective Fluid Motion Within the Interdendritic Liquid of a Casting. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 6, p. 1787–1788, 1970. ISSN 0360-2133. DOI: 10.1007/BF02642039.
- 89 BÄCKERUD, L. **Solidification characteristics of aluminium alloys**. Oslo, Noruega: Skanaluminium, Universitetsforlaget AS, 1986. ISBN 0874331196.

APÊNDICE A – Discretização das equações de conservação

Aqui será apresentada a discretização das equações de conservação de massa, energia e espécies químicas. A equação de conservação de quantidade de movimento apresenta algumas particularidades em sua análise e será apresentada nos apêndices B e C. A malha discretizada local pode ser vista na figura 82.

Figura 82 – Malha 2D usada no interior.

Fonte: o autor.

A.1 Conservação de energia

A equação da energia é dada por:

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \epsilon_l \rho C_p T u) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l \rho C_p T v) \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_f (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \end{aligned} \quad (A.1)$$

Integrando-se a equação de conservação de energia, tem-se:

$$\begin{aligned} \rho C_p \int_{t_0}^t \int_{z_n}^{z_s} \int_{r_e}^{r_w} r \frac{\partial T}{\partial t} dr dz dt &= \int_{t_0}^t \int_{z_n}^{z_s} \int_{r_e}^{r_w} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho C_p T u) dr dz dt \\ &= \int_{t_0}^t \int_{z_n}^{z_s} \int_{r_e}^{r_w} r \frac{\partial}{\partial z} (\rho C_p T v) dr dz dt \\ &= \int_{t_0}^t \int_{z_n}^{z_s} \int_{r_e}^{r_w} r \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial T}{\partial z} \right) dr dz dt \\ &+ \int_{t_0}^t \int_{z_n}^{z_s} \int_{r_e}^{r_w} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K \frac{\partial T}{\partial r} \right) dr dz dt \\ &+ L_f \int_{t_0}^t \int_{z_n}^{z_s} \int_{r_e}^{r_w} r (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) dr dz dt \end{aligned} \quad (A.2)$$

Para discretização, assume-se que nos termos transientes, a grandeza apresenta-se constante no interior do volume, variando apenas com o tempo, enquanto se assume uma variação linear no interior do volume nos termos difusivos e um valor constante nos termos-fonte. Assim:

$$\begin{aligned} V \rho \bar{c}_p \pi (T_P - T_P^0) + A_e u_e \rho (c_l T)|_e \Delta t - A_w u_w \rho (c_l T)|_w \Delta t \\ + A_n v_n \rho (c_l T)|_n \Delta t - A_s v_s \rho (c_l T)|_s \Delta t \\ = A_n \int_{t_0}^t K \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_n dt - A_s \int_{t_0}^t K \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_s dt \\ + A_e \int_{t_0}^t K \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_e dt - A_w \int_{t_0}^t K \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_w dt \\ + V L_f (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \Delta t \end{aligned} \quad (A.3)$$

As velocidades presentes no termo convectivo não precisarão de interpolação, conforme demonstrado no apêndice B. Para a interpolação das temperaturas presentes nos termos convectivos e dos gradientes presentes nos termos difusivos, utilizou-se o esquema de diferenças *upwind* ponderado (WUDS, *Weighted Upstream Differencing Scheme*), no qual os valores são interpolados em função de coeficientes de ponderação entre convecção e difusão α_i e β_i , dados por:

$$\alpha_i = \frac{Pe_i^2}{10 + 2Pe_i^2} \quad (\text{A.4})$$

$$\beta_i = \frac{1 + 0,005Pe_i^2}{1 + 0,05Pe_i^2} \quad (\text{A.5})$$

$$Pe_i = \frac{U_i \delta_i}{D} \quad (\text{A.6})$$

com Pe_i sendo o número de Péclet da malha, $U_i = v$ para $i = n, s$ ou $U_i = u$ para $i = e, w$; $\delta_i = \delta z_i$ para $i = n, s$ ou $\delta_i = \delta r_i$ para $i = e, w$; e D a difusividade da grandeza determinada. Para a conservação de energia, $D = \alpha = \frac{K}{\rho \bar{c}}$.

Aplicando-se a interpolação proposta:

$$\begin{aligned} & \frac{V}{\Delta t} \rho \bar{c}_P (T_P - T_P^0) + A_e u_e \rho c_l \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) T_E + \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) T_P \right] \\ & - A_w u_w \rho c_l \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) T_P + \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) T_W \right] \\ & + A_n v_n \rho c_l \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) T_N + \left(\frac{1}{2} + \alpha_n \right) T_P \right] \\ & - A_s v_s \rho c_l \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) T_P + \left(\frac{1}{2} + \alpha_n \right) T_S \right] \\ & = \theta \left(\beta_n A_n K_n \frac{T_N - T_P}{\delta z_n} - \beta_s A_s K_s \frac{T_P - T_S}{\delta z_s} \right) \\ & + (1 - \theta) \left(\beta_n A_n K_n \frac{T_N^0 - T_P^0}{\delta z_n} - \beta_s A_s K_s \frac{T_P^0 - T_S^0}{\delta z_s} \right) \\ & + \theta \left(\beta_e A_e K_e \frac{T_E - T_P}{\delta r_e} - \beta_w A_w K_w \frac{T_P - T_W}{\delta r_w} \right) \\ & + (1 - \theta) \left(\beta_e A_e K_e \frac{T_E^0 - T_P^0}{\delta r_e} - \beta_w A_w K_w \frac{T_P^0 - T_W^0}{\delta r_w} \right) \\ & + V L_f (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Para o método completamente implícito, adota-se $\theta = 1$.

A equação da continuidade para um sistema fechado e incompressível pode ser simplificada para $\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = 0$. Discretizando-a, obtém-se:

$$\overbrace{A_e \epsilon_{le} u_e}^{\dot{M}_e} - \overbrace{A_w \epsilon_{lw} u_w}^{\dot{M}_w} + \overbrace{A_n \epsilon_{ln} v_n}^{\dot{M}_n} - \overbrace{A_s \epsilon_{ls} v_s}^{\dot{M}_s} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Subtraindo-se a equação (A.8) multiplicada por $\rho c_l T_P$, tem-se:

$$\begin{aligned} (a_P^0 + a_E + a_W + a_N + a_S) T_P &= a_P^0 T_P^0 + a_E T_E + a_W T_W + a_N T_N + a_S T_S \\ &+ V L_f (\Gamma_{sl} + \Gamma_{el}) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

, sendo $a_P^0 = \rho \bar{c}_P \frac{V}{\Delta t}$, $a_E = A_e \beta_e \frac{K_e}{\delta r_e} - \rho c_l M_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right)$, $a_W = A_w \beta_w \frac{K_w}{\delta r_w} + \rho c_l M_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right)$, $a_N = A_n \beta_n \frac{K_n}{\delta z_n} - \rho c_l M_n \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right)$ e $a_S = A_s \beta_s \frac{K_s}{\delta z_s} + \rho c_l M_s \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right)$.

As condutividades térmicas na superfície dos volumes finitos são calculadas por $K_e =$

$$\frac{\delta r_e}{\frac{\delta r_e^+}{K_E} + \frac{\delta r_e^-}{K_P}}, K_w = \frac{\delta r_w}{\frac{\delta r_w^+}{K_P} + \frac{\delta r_w^-}{K_W}}, K_n = \frac{\delta z_n}{\frac{\delta z_n^+}{K_N} + \frac{\delta z_n^-}{K_P}} \text{ e } K_s = \frac{\delta z_s}{\frac{\delta z_s^+}{K_P} + \frac{\delta z_s^-}{K_S}}.$$

A.2 Conservação de espécies químicas (líquido)

A equação de conservação de espécies químicas para o líquido é dada por:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \epsilon_l \langle C_l \rangle^l u) + \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l \langle C_l \rangle^l v) \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_l \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_l \epsilon_l \frac{\partial \langle C_l \rangle^l}{\partial z} \right) \\ & - k_p \langle C_l \rangle^l \frac{\Gamma_{sl}}{\rho} - C_e \frac{\Gamma_{el}}{\rho} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Após discretização usando as hipóteses do método dos volumes finitos completamente implícito:

$$\begin{aligned} & \frac{V}{\Delta t} (\epsilon_{lP} C_{lP} - \epsilon_{lP}^0 C_{lP}^0) + A_e \epsilon_{le} u_e (C_l)|_e - A_w \epsilon_{lw} u_w (C_l)|_w \\ & + A_n \epsilon_{ln} v_n (C_l)|_n - A_s \epsilon_{ls} v_s (C_l)|_s \\ &= A_e D_l \left(\epsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial r} \right) \Big|_e - A_w D_l \left(\epsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial r} \right) \Big|_w \\ & + A_n D_l \left(\epsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial z} \right) \Big|_n - A_s D_l \left(\epsilon_l \frac{\partial C_l}{\partial z} \right) \Big|_s \\ & - V k_p C_{lP} \frac{\Gamma_{sl}}{\rho} - V C_e \frac{\Gamma_{sl}}{\rho} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

As concentrações e gradientes de composição presentes na equação acima serão interpolados através do esquema WUDS, com $D = D_l$, de modo que:

$$\begin{aligned} & \frac{V}{\Delta t} (\epsilon_{lP} C_{lP} - \epsilon_{lP}^0 C_{lP}^0) + A_e \epsilon_{le} u_e \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_{lE} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_{lP} \right] \\ & - A_w \epsilon_{lw} u_w \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) C_{lP} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) C_{lW} \right] \\ & + A_n \epsilon_{ln} v_n \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) C_{lN} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_n \right) C_{lP} \right] \\ & - A_s \epsilon_{ls} v_s \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_s \right) C_{lP} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right) C_{lS} \right] \\ &= \beta_e A_e D_l \epsilon_{le} \frac{C_{lE} - C_{lP}}{\delta r_e} - \beta_w A_w D_l \epsilon_{lw} \frac{C_{lP} - C_{lW}}{\delta r_w} \\ & + \beta_n A_n D_l \epsilon_{ln} \frac{C_{lN} - C_{lP}}{\delta z_n} - \beta_s A_s D_l \epsilon_{ls} \frac{C_{lP} - C_{lS}}{\delta z_s} \\ & - V k_p C_{lP} \frac{\Gamma_{sl}}{\rho} - V C_e \frac{\Gamma_{sl}}{\rho} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Subtraindo-se a equação de conservação de massa discretizada (A.8) multiplicada por C_{IP} , obtém-se a equação discretizada final para a conservação de espécies químicas, vista a seguir:

$$(a_P^0 + a_E + a_W + a_N + a_S) C_{IP} = a_P^0 C_{IP}^0 + a_E C_{IE} + a_W C_{IW} + a_N C_{IN} + a_S C_{IS} - \forall k_p C_{IP} \frac{\Gamma_{sl}}{\rho} - \forall C_e \frac{\Gamma_{sl}}{\rho} \quad (\text{A.13})$$

$$, \text{ com } a_P = \frac{\forall}{\Delta t} \epsilon_{IP}^0, a_E = \beta_e A_e \frac{D_l \epsilon_{le}}{\delta r_e} - M_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right), a_W = \beta_w A_w \frac{D_l \epsilon_{lw}}{\delta r_w} + M_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right), a_N = \beta_n A_n \frac{D_l \epsilon_{ln}}{\delta z_n} - M_n \left(\frac{1}{2} - \alpha_n \right) \text{ e } a_S = \beta_s A_s \frac{D_l \epsilon_{ls}}{\delta z_s} + M_s \left(\frac{1}{2} + \alpha_s \right).$$

As frações de fase líquida presentes nos termos difusivos serão calculadas através de uma ponderação entre a média harmônica ponderada resultante do método CDS e o uso do maior valor, o que seria equivalente a um esquema *upwind* baseado na velocidade de crescimento do cristal, de modo que:

$$\epsilon_{le} = \xi \cdot \frac{\frac{\delta r_e}{\frac{\delta r_e^+}{\epsilon_{IE}} + \frac{\delta r_e^-}{\epsilon_{IP}}} + (1 - \xi) \cdot \max(\epsilon_{IE}, \epsilon_{IP}) \quad (\text{A.14})$$

$$\epsilon_{lw} = \xi \cdot \frac{\frac{\delta r_w}{\frac{\delta r_w^+}{\epsilon_{IP}} + \frac{\delta r_w^-}{\epsilon_{IW}}} + (1 - \xi) \cdot \max(\epsilon_{IW}, \epsilon_{IP}) \quad (\text{A.15})$$

$$\epsilon_{ln} = \xi \cdot \frac{\frac{\delta z_n}{\frac{\delta z_n^+}{\epsilon_{IN}} + \frac{\delta z_n^-}{\epsilon_{IP}}} + (1 - \xi) \cdot \max(\epsilon_{IN}, \epsilon_{IP}) \quad (\text{A.16})$$

$$\epsilon_{ls} = \xi \cdot \frac{\frac{\delta z_s}{\frac{\delta z_s^+}{\epsilon_{IP}} + \frac{\delta z_s^-}{\epsilon_{IS}}} + (1 - \xi) \cdot \max(\epsilon_{IS}, \epsilon_{IP}) \quad (\text{A.17})$$

, com ξ sendo o peso do modelo CDS.

APÊNDICE B – Discretização da equação de conservação de quantidade de movimento

O arranjo co-localizado para discretização, no qual todas as variáveis compartilham a mesma malha de volumes e que é utilizado no cálculo das variáveis apresentadas no apêndice A, pode originar soluções irreais para o campo de velocidades devido à necessidade de interpolações para os termos convectivos (64).

Uma solução para este problema é o uso de malhas diferenciadas para o cálculo dos campos de velocidade axial e radial¹, denominadas malhas desencontradas ou *staggered grids*.

O arranjo desencontrado introduz uma significativa dificuldade na implantação da resolução numérica por exigir a consideração das diversas malhas e suas posições, especialmente em malhas não-uniformes, mas permite evitar os problemas presentes no arranjo co-localizado, além de ser fundamental para os métodos mais difundidos de acoplamento pressão-velocidade.

As malhas utilizadas para o cálculo das velocidades e do campo de pressões para os volumes interiores são apresentadas na figura 83, com as malhas para a velocidade radial na cor magenta, as malhas para a velocidade axial na cor ciano e as malhas para o campo de pressões na cor preta.

¹ Neste trabalho, o sistema será resolvido bidimensionalmente. Assim, não será determinado o campo de velocidade angular.

Figura 83 – Malhas volumétricas 2D utilizadas para o arranjo desencontrado.

Fonte: o autor.

B.1 Velocidade radial

A velocidade radial será determinada com centro na posição denominada P^e da malha apresentada na figura 83.

A equação, após a aplicação das hipóteses utilizadas no método dos volumes finitos,

torna-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{V}{\Delta t} \rho (\epsilon_{lPe} u_{Pe} - \epsilon_{lPe}^0 u_{Pe}^0) + A_{ee} \epsilon_{lee} \rho (uu)_{ee} - A_{we} \epsilon_{lwe} \rho (uu)_{we} \\
& + A_{ne} \epsilon_{lne} \rho (vu)_{ne} - A_{se} \epsilon_{lse} \rho (vu)_{se} \\
& = A_{ee} \mu \frac{\partial}{\partial r} (\epsilon_l u) \Big|_{ee} - A_{we} \mu \frac{\partial}{\partial r} (\epsilon_l u) \Big|_{we} \\
& + A_{ne} \mu \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l u) \Big|_{ne} - A_{se} \mu \frac{\partial}{\partial z} (\epsilon_l u) \Big|_{se} \\
& + \epsilon_{lPe} 2\pi r_{Pe} \Delta z (P_P - P_E) - \mu \Delta z \ln \left(\frac{r_{ee}}{r_{we}} \right) \epsilon_{lPe} u_{Pe} \\
& - V \epsilon_{lPe} \beta_T (T_{Pe} - T_0) g_r - V \epsilon_{lPe} \beta_C (C_{lPe} - C_0) g_r \\
& - V \mu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPe})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPe}} u_{Pe}
\end{aligned} \tag{B.1}$$

, sendo $V = \pi (r_{ee}^2 - r_{we}^2) \Delta z$, $A_{ee} = 2\pi r_{ee} \Delta z$, $A_{we} = 2\pi r_{we} \Delta z$ e $A_{ne} = A_{se} = \pi (r_{ee}^2 - r_{we}^2)$ o volume e as áreas superficiais dos volumes finitos, respectivamente.

Os termos convectivos não-lineares e os gradientes de velocidade do termo difusivo serão interpolados através do esquema *WUDS* com $D = \nu$. Assim, a equação discretizada torna-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{V}{\Delta t} (u_{Pe} - u_{Pe}^0) + A_{ee} \epsilon_{lee} \frac{u_{Ee} + u_{Pe}}{2} \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{ee} \right) u_{Ee} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{ee} \right) u_{Pe} \right] \\
& - A_{we} \epsilon_{lwe} \frac{u_{Pe} + u_{We}}{2} \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{we} \right) u_{Pe} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{we} \right) u_{We} \right] \\
& + A_{ne} \epsilon_{lne} \frac{u_{En} + u_{Pn}}{2} \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{ne} \right) u_{En} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{ne} \right) u_{Pn} \right] \\
& - A_{se} \epsilon_{lse} \frac{u_{SEn} + u_{Sn}}{2} \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{se} \right) u_{SEn} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{se} \right) u_{Sn} \right] \\
& = \beta_{ee} A_{ee} \nu \epsilon_{lee} \frac{u_{Ee} - u_{Pe}}{\Delta r} - \beta_{we} A_{we} \nu \epsilon_{lwe} \frac{u_{Pe} - u_{We}}{\Delta r} \\
& + \beta_{ne} A_{ne} \nu \epsilon_{lne} \frac{u_{En} - u_{Pn}}{\Delta z} - \beta_{se} A_{se} \nu \epsilon_{lse} \frac{u_{SEn} - u_{Sn}}{\Delta z} \\
& + \epsilon_{lPe} \frac{2\pi r_{Pe} \Delta z}{\rho} (P_P - P_E) - \nu \Delta z \ln \left(\frac{r_{ee}}{r_{we}} \right) \epsilon_{lPe} u_{Pe} \\
& + V \epsilon_{lPe} \beta_T (T_{Pe} - T_0) g_r + V \epsilon_{lPe} \beta_C (C_{lPe} - C_0) g_r \\
& - V \nu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPe})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPe}} u_{Pe}
\end{aligned} \tag{B.2}$$

A equação da continuidade para um sistema fechado e incompressível pode ser simpli-

ficada para $\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_l \langle \vec{V}_l \rangle^l) = 0$. Discretizando-a na malha desencontrada, obtém-se:

$$\overbrace{A_{ee}\epsilon_{lee} \frac{\dot{M}_{ee}}{2} \frac{u_{Ee} + u_{Pe}}{u_{ee}}} - \overbrace{A_{we}\epsilon_{lwe} \frac{\dot{M}_{we}}{2} \frac{u_{Pe} + u_{We}}{u_{we}}} + \overbrace{A_{ne}\epsilon_{lne} \frac{\dot{M}_{ne}}{2} \frac{u_{En} + u_{Pn}}{v_{ne}}} - \overbrace{A_{se}\epsilon_{lse} \frac{\dot{M}_{se}}{2} \frac{u_{SEn} + u_{Sn}}{v_{se}}} = 0 \quad (\text{B.3})$$

Subtraindo-se a equação (B.3) multiplicada pela velocidade radial u_{Pe} na equação (B.2), tem-se:

$$\begin{aligned} & \frac{V}{\Delta t} (u_{Pe} - u_{Pe}^0) + \dot{M}_{ee} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{ee} \right) (u_{Ee} - u_{Pe}) + \dot{M}_{we} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{we} \right) (u_{Pe} - u_{We}) \\ & + \dot{M}_{ne} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{ne} \right) (u_{Ne} - u_{Pe}) + \dot{M}_{se} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{se} \right) (u_{Pe} - u_{Se}) \\ & = \beta_{ee} A_{ee} \nu \epsilon_{lee} \frac{u_{Ee} - u_{Pe}}{\Delta r} - \beta_{we} A_{we} \nu \epsilon_{lP} \frac{u_{Pe} - u_{We}}{\Delta r} \\ & + \beta_{ne} A_{ne} \nu \epsilon_{lne} \frac{u_{Ne} - u_{Pe}}{\Delta z} - \beta_{se} A_{se} \nu \epsilon_{lse} \frac{u_{Pe} - u_{Se}}{\Delta z} \\ & + \epsilon_{lPe} \frac{2\pi r_{Pe} \Delta z}{\rho} (P_P - P_E) - \nu \Delta z \ln \left(\frac{r_{ee}}{r_{we}} \right) \epsilon_{lPe} u_{Pe} \\ & + V \epsilon_{lPe} \beta_T (T_{Pe} - T_0) g_r + V \epsilon_{lPe} \beta_C (C_{lPe} - C_0) g_r \\ & - V \nu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPe})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPe}} u_{Pe} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Após rearranjo, a equação discretizada final para os volumes interiores torna-se:

$$\begin{aligned} & \left[a_{Pe} + a_{We} + a_{Ee} + a_{Ne} + a_{Se} + \nu \Delta z \ln \left(\frac{r_{ee}}{r_{we}} \right) \epsilon_{lPe} + V \nu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPe})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPe}} \right] u_{Pe} \\ & = a_{Pe}^0 u_{Pe}^0 + a_{We} u_{We} + a_{Ee} u_{Ee} + a_{Ne} u_{Ne} + a_{Se} u_{Se} \\ & + \epsilon_{lPe} \frac{2\pi r_{Pe} \Delta z}{\rho} (P_P - P_E) \\ & + V \epsilon_{lPe} \beta_T (T_{Pe} - T_0) g_r + V \epsilon_{lPe} \beta_C (C_{lPe} - C_0) g_r \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

, sendo $a_{Pe} = \epsilon_{lPe} \frac{V}{\Delta t}$, $a_{Pe}^0 = \epsilon_{lPe}^0 \frac{V}{\Delta t}$, $a_{We} = \beta_{we} A_{we} \epsilon_{lwe} \frac{\nu}{\Delta r} + \dot{M}_{we} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{we} \right)$, $a_{Ee} = \beta_{ee} A_{ee} \epsilon_{lee} \frac{\nu}{\Delta r} - \dot{M}_{ee} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{ee} \right)$, $a_{Ne} = \beta_{ne} A_{ne} \epsilon_{lne} \frac{\nu}{\Delta z} - \dot{M}_{ne} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{ne} \right)$ e $a_{Se} = \beta_{se} A_{se} \epsilon_{lse} \frac{\nu}{\Delta z} + \dot{M}_{se} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{se} \right)$.

As frações de sólido presentes nos nós situados fora da malha co-localizada serão avaliados através de interpolação bilinear.

B.2 Velocidade axial

A velocidade axial será determinada com centro na posição denominada P^n da malha apresentada na figura 83. Após a aplicação das hipóteses utilizadas no método dos volumes

finitos, a equação torna-se:

$$\begin{aligned}
& \rho \frac{V}{\Delta t} (\epsilon_{lPn} v_{Pn} - \epsilon_{lPn}^0 v_{Pn}^0) + A_{en} \epsilon_{len} (uv)_{en} - A_{wn} \epsilon_{lwn} (uv)_{wn} \\
& + A_{nn} \epsilon_{lnn} (uv)_{nn} - A_{sn} \epsilon_{lsn} (uv)_{sn} \\
& = A_{en} \mu \epsilon_{len} \left. \frac{\partial v}{\partial r} \right|_{en} - A_{wn} \mu \epsilon_{lwn} \left. \frac{\partial v}{\partial r} \right|_{wn} \\
& + A_{nn} \mu \epsilon_{lnn} \left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{nn} - A_{sn} \mu \epsilon_{lsn} \left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{sn} \\
& + V \epsilon_{lPn} \beta_T (T_{Pn} - T_0) \rho g_z + V \epsilon_{lPn} \beta_C (C_{lPn} - C_0) \rho g_z \\
& - V \mu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPe})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPn}} v_{Pn} + \epsilon_{lPn} \pi (r_{en}^2 - r_{wn}^2) (P_P - P_N)
\end{aligned} \tag{B.6}$$

, sendo $V = \pi (r_{en}^2 - r_{wn}^2) \Delta z$, $A_{en} = 2\pi r_{en} \Delta z$, $A_{wn} = 2\pi r_{wn} \Delta z$ e $A_{nn} = A_{sn} = \pi (r_{en}^2 - r_{wn}^2)$ o volume e as áreas superficiais dos volumes finitos, respectivamente.

De modo similar à velocidade horizontal/radial, os termos convectivos não-lineares e os gradientes de velocidade do termo difusivo serão interpolados através do esquema *WUDS* com $D = \nu$. Após as interpolações, a equação discretizada torna-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{V}{\Delta t} (\epsilon_{lPn} v_{Pn} - \epsilon_{lPn}^0 v_{Pn}^0) + A_{en} \epsilon_{len} \left(\frac{u_{Ne} + u_{Pe}}{2} \right) \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{en} \right) v_{En} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{en} \right) v_{Pn} \right] \\
& - A_{wn} \epsilon_{lwn} \left(\frac{u_{NWe} + u_{We}}{2} \right) \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{wn} \right) v_{Pn} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{wn} \right) v_{Wn} \right] \\
& + A_{nn} \epsilon_{lnn} \left(\frac{v_{Nn} + v_{Pn}}{2} \right) \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{nn} \right) v_{Nn} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{nn} \right) v_{Pn} \right] \\
& - A_{sn} \epsilon_{lsn} \left(\frac{v_{Pn} + v_{Sn}}{2} \right) \left[\left(\frac{1}{2} - \alpha_{sn} \right) v_{Pn} + \left(\frac{1}{2} + \alpha_{sn} \right) v_{Sn} \right] \\
& = \beta_{en} A_{en} \nu \epsilon_{len} \frac{v_{En} - v_{Pn}}{\Delta r} - \beta_{wn} A_{wn} \nu \epsilon_{lwn} \frac{v_{Pn} - v_{Wn}}{\Delta r} \\
& + \beta_{nn} A_{nn} \nu \epsilon_{lnn} \frac{v_{Nn} - v_{Pn}}{\Delta z} - \beta_{sn} A_{sn} \nu \epsilon_{lsn} \frac{v_{Pn} - v_{Sn}}{\Delta z} \\
& + V \epsilon_{lPn} \beta_T (T_{Pn} - T_0) g_z + V \epsilon_{lPn} \beta_C (C_{lPn} - C_0) g_z \\
& - V \nu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPn})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPn}} v_{Pn} + \epsilon_{lPn} \frac{\pi (r_{en}^2 - r_{wn}^2)}{\rho} (P_P - P_N)
\end{aligned} \tag{B.7}$$

Discretizando-se a equação da continuidade para a malha desencontrada, obtém-se:

$$\overbrace{A_{en} \epsilon_{len} \frac{u_{Ne} + u_{Pe}}{2}}^{M_{en}} - \overbrace{A_{wn} \epsilon_{lwn} \frac{u_{NWe} + u_{We}}{2}}^{M_{wn}} + \overbrace{A_{nn} \epsilon_{lnn} \frac{v_{Nn} + v_{Pn}}{2}}^{M_{nn}} - \overbrace{A_{sn} \epsilon_{lsn} \frac{v_{Pn} + v_{Sn}}{2}}^{M_{sn}} = 0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{u_{en}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{u_{wn}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{v_{nn}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{v_{sn}}$

$$\tag{B.8}$$

Subtraindo-se a equação (B.8) multiplicada pela velocidade axial v_{Pn} na equação (B.7), tem-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{V}{\Delta t} (\epsilon_{lPn} v_{Pn} - \epsilon_{lPn}^0 v_{Pn}^0) + \dot{M}_{en} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{en} \right) (v_{En} - v_{Pn}) + \dot{M}_{wn} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{wn} \right) (v_{Pn} - v_{Wn}) \\
& + \dot{M}_{nn} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{nn} \right) (v_{Nn} - v_{Pn}) + \dot{M}_{sn} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{sn} \right) (v_{Pn} - v_{Sn}) \\
& = \beta_{en} A_{en} \nu \epsilon_{len} \frac{v_{En} - v_{Pn}}{\Delta r} - \beta_{wn} A_{wn} \nu \epsilon_{lwn} \frac{v_{Pn} - v_{Wn}}{\Delta r} \\
& + \beta_{nn} A_{nn} \nu \epsilon_{lnn} \frac{v_{Nn} - v_{Pn}}{\Delta z} - \beta_{sn} A_{sn} \nu \epsilon_{lsn} \frac{v_{Pn} - v_{Sn}}{\Delta z} \\
& + V \epsilon_{lPn} \beta_T (T_{Pn} - T_0) g_z + V \epsilon_{lPn} \beta_C (C_{lPn} - C_0) g_z \\
& - V \nu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPn})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPn}} v_{Pn} + \epsilon_{lPn} \frac{\pi (r_{en}^2 - r_{wn}^2)}{\rho} (P_P - P_N)
\end{aligned} \tag{B.9}$$

A equação discretizada final para os volumes interiores torna-se:

$$\begin{aligned}
& \left[a_{Pn} + a_{Wn} + a_{En} + a_{Nn} + a_{Sn} + V \nu \frac{180 (1 - \epsilon_{lPn})^2}{\lambda_2^2 \epsilon_{lPn}} \right] v_{Pn} \\
& = a_{Pn}^0 v_{Pn}^0 + a_{Wn} v_{Wn} + a_{En} v_{En} + a_{Nn} v_{Nn} + a_{Sn} v_{Sn} \\
& + V \epsilon_{lPn} \beta_T (T_{Pn} - T_0) g_z + V \epsilon_{lPn} \beta_C (C_{lPn} - C_0) g_z \\
& + \epsilon_{lPn} \frac{\pi (r_{en}^2 - r_{wn}^2)}{\rho} (P_P - P_N)
\end{aligned} \tag{B.10}$$

, sendo $a_{Pn} = \epsilon_{lPn} \frac{V}{\Delta t}$, $a_{Pn}^0 = \epsilon_{lPn}^0 \frac{V}{\Delta t}$, $a_{Wn} = \beta_{wn} A_{wn} \epsilon_{lwn} \frac{\nu}{\Delta r} + \dot{M}_{wn} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{wn} \right)$, $a_{En} = \beta_{en} A_{en} \epsilon_{len} \frac{\nu}{\Delta r} - \dot{M}_{en} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{en} \right)$, $a_{Nn} = \beta_{nn} A_{nn} \epsilon_{lnn} \frac{\nu}{\Delta z} - \dot{M}_{nn} \left(\frac{1}{2} - \alpha_{nn} \right)$ e $a_{Sn} = \beta_{sn} A_{sn} \epsilon_{lsn} \frac{\nu}{\Delta z} + \dot{M}_{sn} \left(\frac{1}{2} + \alpha_{sn} \right)$.

APÊNDICE C – Processo de resolução numérica

A resolução numérica segue o fluxo apresentado na figura 84, no qual serão executadas as seguintes etapas por volume finito:

- **Resolução da convecção:** determinação das velocidades para a iteração atual a partir do método PRIME (*Pressure Implicit Momentum Explicit*). Detalhes serão apresentados mais a frente;
- **Determinação do sistema para temperatura:** obtenção dos coeficientes a_{nb} e $S_c = \forall L_f$ para o volume;
- **Determinação do sistema para concentração no líquido:** obtenção dos coeficientes a_{nb} , $S_{ce} = \frac{VC_e}{\rho}$, $S_{ps} = \frac{V}{\rho}(k_p - 1)$ e $S_{pe} = -\frac{V}{\rho}$ para o volume. Essa etapa deve ser feita apenas se houver líquido remanescente;
- **Execução do acoplamento energia-espécies químicas:** Em posse dos coeficientes para resolução de C_{lP} e T_P , aplicar o valor na equação de acoplamento apropriada (linha *liquidus* ou patamar eutético) e isolar Γ_{slP} e Γ_{elP} , determinando a taxa de transformação de fase. Caso não haja líquido remanescente, $\Gamma_{slP} = \Gamma_{elP} = 0$;
- **Verificações de integridade:** O acoplamento usado pode gerar frações de sólido não-realistas, com valores negativos caso a temperatura esteja acima de T_l ou frações de líquido negativas durante a transformação eutética. Corrigir ϵ_{sP} , ϵ_{eP} , Γ_{slP} e Γ_{elP} caso necessário;
- **Resolução das concentrações e temperaturas:** Uma vez determinado Γ_{slP} e Γ_{elP} , resolver as equações algébricas e determinar T_P , C_{lP} e C_{sP} ;

Uma vez resolvidos todos os volumes, a variação relativa de C_{lP} , T_P , ϵ_{sP} , ϵ_{eP} , P_P , u_e e v_n será medida para cada volume, com o valor máximo medido sendo assumido como teste. Os seguintes limites de estabilidade foram escolhidos:

- Temperatura: $E < 10^{-8}$;

- Soluto: $E < 5 \cdot 10^{-7}$;
- Quantidade de movimento: $E < 10^{-5}$;
- Massa: $E < 10^{-6}$.

Em caso de convergência, o processo será concluído, passando-se para o instante seguinte. Caso contrário, o processo será repetido até haver convergência. Caso não haja convergência após 1000 iterações, a resolução para o instante será interrompida e reiniciada com um passo de tempo menor.

Figura 84 – Descrição do algoritmo implantado para a resolução numérica das equações diferenciais.

Fonte: o autor.

C.1 Resolução da convecção

A presença do gradiente de pressões nas equações de Navier-Stokes introduz como requisito para sua solução o conhecimento prévio do campo de pressão ao longo do sistema,

mas não há como calculá-lo de forma direta para a maioria dos escoamentos. Deste modo, sua determinação é feita através de um acoplamento com a equação da continuidade.

Foi utilizado neste trabalho o método PRIME (*Pressure Implicit Momentum Explicit*), cujo algoritmo é esquematizado na figura 85 (65).

Figura 85 – Fluxograma da implantação do método PRIME.

Fonte: o autor.

Para o método PRIME, definem-se as pseudo-velocidades $\hat{u}$ e $\hat{v}$, apresentadas a seguir:

$$u_e = \frac{\overbrace{a_e^0 u_e^0 + \sum a_{nb} u_{nb} + S_c}^{\hat{u}_e}}{a_e^0 + \sum a_{nb} + S_P} + \overbrace{\epsilon_{le} \frac{2\pi r_e \Delta z}{\rho (a_e^0 + \sum a_{nb} + S_P)}}^{d_e} (P_P - P_E) \quad (C.1)$$

$$v_n = \frac{\overbrace{a_n^0 v_n^0 + \sum a_{nb} v_{nb} + S_c}^{\hat{v}_n}}{a_n^0 + \sum a_{nb} + S_P} + \overbrace{\epsilon_{ln} \frac{\pi (r_e^2 - r_w^2)}{\rho (a_n^0 + \sum a_{nb} + S_P)}}^{d_n} (P_P - P_N) \quad (C.2)$$

Discretizando-se a equação da continuidade na malha do campo de pressões apresentada na figura 83:

$$A_e \epsilon_{le} u_e - A_w \epsilon_{lw} u_w + A_n \epsilon_{ln} v_n - A_s \epsilon_{ls} v_s = 0 \quad (C.3)$$

Substituindo-se as equações (C.1) e (C.2):

$$A_e \epsilon_{le} d_e (P_P - P_E) - A_w \epsilon_{lw} d_w (P_W - P_P) + A_n \epsilon_{ln} d_n (P_P - P_N) - A_s \epsilon_{ls} d_s (P_S - P_P) + A_e \epsilon_{le} \hat{u}_e - A_w \epsilon_{lw} \hat{u}_w + A_n \epsilon_{ln} \hat{v}_n - A_s \epsilon_{ls} \hat{v}_s = 0 \quad (C.4)$$

Após rearranjo, determina-se a equação para determinação das pressões para os volumes internos:

$$(a_e + a_w + a_n + a_s) P_P = a_e P_E + a_w P_W + a_n P_N + a_s P_S - s \quad (\text{C.5})$$

, com $a_e = A_e d_e$, $a_w = A_w d_w$, $a_n = A_n d_n$, $a_s = A_s d_s$ e $s = A_e \hat{u}_e - A_w \hat{u}_w + A_n \hat{v}_n - A_s \hat{v}_s$.

Após a determinação do campo de pressões pela equação acima, a velocidade final pode ser determinada:

$$u_e = \hat{u}_e + d_e (P_P - P_E) \quad (\text{C.6})$$

$$v_n = \hat{v}_n + d_n (P_P - P_N) \quad (\text{C.7})$$

C.1.1 Eixo de simetria/Tubo interno

No eixo de simetria ou no tubo interno, a velocidade u_w é conhecida, de modo que a equação de correção das pressões pode ser reescrita para:

$$(a_e + a_n + a_s) P_P = a_e P_E + a_n P_N + a_s P_S - s \quad (\text{C.8})$$

, sendo $s = A_e \hat{u}_e - A_w u_w + A_n \hat{v}_n - A_s \hat{v}_s$.

C.1.2 Parede

Na parede, a condição de aderência resulta em $u_e = 0$. Assim, a correção das pressões é dada por:

$$(a_w + a_n + a_s) P_P = a_w P_W + a_n P_N + a_s P_S - s \quad (\text{C.9})$$

, com $s = A_e u_e - A_w \hat{u}_w + A_n \hat{v}_n - A_s \hat{v}_s$.

C.1.3 Base

Na base, a condição de aderência impõe $v_s = 0$. Assim, a correção das pressões é dada por:

$$(a_e + a_w + a_n) P_P = a_e P_E + a_w P_W + a_n P_N - s \quad (\text{C.10})$$

, com $s = A_e \hat{u}_e - A_w \hat{u}_w + A_n \hat{v}_n - A_s v_s$.

C.1.4 Topo

No topo, assume-se um topo aberto sem agitação axial, de modo que $v_n = 0$. Com isso, a equação de correção das pressões é dada por:

$$(a_e + a_w + a_s)P_P = a_e P_E + a_w P_W + a_s P_S - s \quad (\text{C.11})$$

, com $s = A_e \hat{u}_e - A_w \hat{u}_w + A_n v_n - A_s \hat{u}_s$.