

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS (Fe-C) PELO MÉTODO DO CAMPO DE FASE

Alexandre Furtado Ferreira, furtado@metal.eeimvr.uff.br¹
Ingrid Meirelles Salvino, ingridsalvino@metla.eeimvr.uff.br²

¹Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, 27225-125 – Volta Redonda, RJ, Brasil

²Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, 27225-125 – Volta Redonda, RJ, Brasil

Resumo: Neste trabalho será proposto um modelo bidimensional do crescimento dendrítico isotérmico no processo de solidificação de ligas binárias de Fe-C. O modelo é aplicado para análise da difusividade do soluto e simulação da morfologia dendrítica. Os resultados serão comparados qualitativamente com a Teoria clássica de Solidificação. As relações entre a concentração de carbono e a velocidade de avanço da interface sólido/líquido serão estudadas. Os efeitos da concentração de carbono sobre a morfologia da dendrita gerada também serão estudadas no desenvolvimento deste trabalho.

Palavras-chave: Solidificação, Crescimento dendrítico, Ligas binárias.

1. INTRODUÇÃO

O processo de solidificação é caracterizado por uma transformação de fase, onde o material passa do estado líquido para o estado sólido. Este fenômeno é inerente a grande parte dos processos de fabricação, e pode ser dividido em duas etapas sucessivas, de nucleação e crescimento. Sendo, nucleação a etapa onde os primeiros sólidos são formados, podendo ocorrer de forma homogênea ou heterogênea. A etapa de crescimento é caracterizada pela forma com que os núcleos crescem à medida que prossegue a extração de calor.

Nucleação homogênea ocorre quando não existe nenhum agente estranho ao sistema, tais como: filmes de óxidos, partículas de impurezas e paredes de molde, que possam contribuir energeticamente para a nucleação da fase sólida em meio à fase líquida. A nucleação homogênea raramente ocorre num banho metálico porque os agentes estranhos quase sempre estão presentes. Enquanto que a nucleação heterogênea ocorre em banhos metálicos que apresentam agentes estranhos, tais como: aditivos, inoculantes, partículas de impureza e filmes superficiais de óxidos, que auxiliam a nucleação da fase sólida em meio à fase líquida, como citado por Ferreira (2005).

O crescimento da nova fase dependerá das condições de solidificação impostas ao banho metálico e da difusão de átomos entre as duas fases (sólido/líquido), que por sua vez irão determinar a estrutura atômica da interface sólido/líquido. Segundo Chalmers (1964) e Jena (1992), existem dois tipos de interfaces:

- (1) Interface difusa, ocorre quando a interface, que separa a fase líquida (região totalmente desordenada atômica) da fase sólida (região ordenada atômica) é composta de partes ordenadas e desordenadas;
- (2) Interface facetada, ocorre quando a interface, que separa a fase líquida da fase sólida é composta por átomos alinhados.

É durante a etapa de crescimento que ocorre a formação das estruturas dendríticas. Sendo, elas originadas em metais puros quando a fase líquida está em condições de super-resfriamento. Na presença de perturbações (partículas estranhas na fase líquida, vibrações no molde, etc.) são formadas instabilidades na interface sólido/líquido que avançarão com velocidade maior do que as demais regiões da interface para dentro da fase líquida. Estando esta fase líquida super-resfriada não ocorrerá a refusão das instabilidades, e assim elas desenvolverão ramificações, ficando com a forma semelhante às árvores, sendo chamadas de dendritas.

Uma estrutura dendrítica bem desenvolvida possui três níveis de ramificações, o braço primário que é a espinha dorsal da estrutura dendrítica, braços secundários que crescem na direção ortogonal ao braço primário e os braços terciários que crescem paralelamente aos braços primários.

Durante o processo de solidificação de ligas ocorre uma redistribuição do soluto, que pode ocasionar uma instabilidade na interface sólido/líquido. Sendo o aparecimento do super-resfriamento constitucional, o primeiro efeito desta redistribuição de soluto. Numa condição onde não exista um super-resfriamento na fase líquida, variações locais na composição associadas à redistribuição de soluto, podem proporcionar uma variação da temperatura de fusão, de região para região na fase líquida, desta forma, regiões da fase líquida pode ser super-resfriada constitucionalmente. Assim, o super-resfriamento é resultante das variações constitucionais (ou seja, composicionais) no líquido. A existência desta região de super-resfriamento constitucional provoca alterações na forma da interface sólido/líquido. Onde no início tem-se o desenvolvimento de uma estrutura celular, a partir da interface plana, e conforme esta estrutura celular avança se torna instável e ramifica-se, dando origem à estrutura dendrítica.

O entendimento da forma como ocorre o crescimento dendrítico durante o processo de solidificação é muito importante, já que a morfologia formada durante esta etapa irá determinar as propriedades mecânicas do material. Este estudo tem sido beneficiado pela utilização do Método do Campo de Fase no modelamento matemático do processo de solidificação. A vantagem deste modelo está associada ao fato da posição da interface em relação ao tempo ser determinada implicitamente por um parâmetro de ordem.

2. OBJETIVO

O foco principal do presente trabalho é simular a morfologia de dendritas de ligas binárias (Fe-C) obtidas durante o processo de solidificação num sistema super-resfriado, utilizando a técnica do Campo de Fase. Entre os objetivos secundários que pretendemos alcançar pode-se citar: a) Estudo da morfologia das dendritas para diferentes concentrações de soluto, nesta etapa pretende-se estudar a influência das diferentes composições sobre as formas das dendritas geradas durante o processo de solidificação; b) Estimativa da fração de solidificada versus o tempo; c) Estudar a influência das concentrações de soluto sobre cinética de solidificação, ou seja, discutir o avanço da ponta da dendrita para diferentes composições de soluto; d) Perfil de concentração dos solutos a frente da interface que separa as fases sólido/líquido, espera-se encontrar um pico de concentração de soluto logo a frente da interface e à medida que avançamos os cálculos no meio líquido a concentração de soluto tenderá a concentração inicial (C_0) do líquido.

Os resultados obtidos através dos cálculos bidimensionais serão comparados a teoria de solidificação encontrada nas principais literaturas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Método do Campo de Fase para ligas binárias

O Método do Campo de Fase é uma ferramenta muito eficaz para descrever a evolução de interfaces complexas durante processos de solidificação. A eficácia deste método é devido às equações serem resolvidas sem a determinação direta da posição da interface.

A espessura da interface é um parâmetro muito importante no Método do Campo de Fase, pois em caso de interfaces muito delgadas o esforço computacional é muito grande, o que torna a simulação inviável. Enquanto para interfaces espessas, o método determina muitas características do crescimento dendrítico durante a solidificação de um sistema super-resfriado.

Os primeiros modelos do Campo de Fase tratavam da solidificação de metais puros, Furtado e colaboradores (2006), em seguida surgiram os trabalhos com foco a ligas binárias, que é o objetivo do presente artigo. Atualmente pode-se encontrar o modelo do Campo de Fase aplicado a solidificação de ligas ternárias, Furtado (2009), e ainda para ligas multicomponentes.

Segundo Bhadeshia (2000), o modelamento utilizando o método de Campo de Fase tem três variáveis distintas que devem ser consideradas: o núcleo solidificado (isolado do meio líquido pela interface), o meio líquido e a interface. A interface tem seu movimento determinado pelas condições de contorno consistente com o mecanismo de transformação.

O estado de todo o sistema (núcleo sólido, meio líquido e interface) é representado por um parâmetro conhecido como variável do Campo de Fase (ϕ). Quando, $\phi = +1$, $\phi = 0$ e entre 0 e +1 representam o núcleo solidificado, o meio líquido e a interface respectivamente. Por consequência a interface é a região localizada entre os valores de +1 que representa a fase sólida e 0 que representa a fase líquida. As condições de contorno para a variável ϕ são nulas na fronteira do domínio, ou seja, admite-se fluxo de fase nulo ($\partial \phi / \partial t = 0$), Furtado (2005).

No modelamento do processo de solidificação de uma liga binária, onde a anisotropia afeta a morfologia da estrutura obtida durante o processo de solidificação a presença de instabilidades na interface, tais como: vibrações no molde, presença de elementos estranhos na fase líquida e etc., favorecem a obtenção de uma estrutura dendrítica assimétrica em relação às ramificações secundárias, a equação de fase é definida a seguir:

$$\frac{1}{M} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon(\theta)^2 \nabla \phi \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) - w g'(\phi) + \frac{RT}{V_m} h'(\phi) \ln \left(\frac{1 - c_S^{eq}}{1 - c_L^{eq}} \cdot \frac{1 - c_L}{1 - c_S} \right) \quad (1)$$

Os parâmetros ε , W e M na equação de fase são relacionados com as propriedades do material como a energia interfacial, espessura da interface, e o coeficiente cinético interfacial. $g'(\phi)$ é a derivada da função que modela a tensão superficial na interface e garante que a densidade de energia assumirá valores diferentes de zero na região da interface. R é a constante dos gases, T é temperatura calculada via equação de energia. V_m é o volume molar e, c_S^e e c_L^e representam a concentração do sólido e líquido em equilíbrio, respectivamente. Como citado Colpaerth (1975), as concentrações em equilíbrio podem ser obtidas pelo diagrama de fase, através as seguintes relações:

$$c_L^{eq} = \frac{T_m - T}{M_e} \quad (2)$$

$$c_S^{eq} = (T_m - T) \frac{K_e}{M_e} \quad (3)$$

Onde M_e representa a inclinação da linha liquidus no diagrama de fases. Segundo Kim e colaboradores (1999), a equação de concentração de soluto para ligas binárias é representada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D(\phi) \left\{ (1 - h(\phi)) c_L (1 - c_L) + h(\phi) c_S (1 - c_S) \right\} \nabla L n \frac{c_L}{1 - c_L} \right) \quad (4)$$

$D(\phi)$ é o coeficiente de difusividade do soluto no sólido ou no líquido, c_L é a concentração da fase líquida e c_S é a concentração na fase sólida, $h(\phi)$ a função suavizante. Sendo essas funções utilizadas por (Furtado e colaboradores 2006):

$$h(\phi) = \phi^3 (10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (5)$$

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad (6)$$

No modelamento matemático de ligas, admite-se que o núcleo sólido adicionado ao domínio líquido, tem composição inicial igual à $c_S = C_0 K_e$. O C_0 é a concentração inicial do líquido e K_e é o coeficiente de redistribuição da liga.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho o Método do Campo de Fase foi utilizado para o modelamento matemático do processo de solidificação de ligas Fe-C. As equações (1) e (4) foram resolvidas pela técnica de volumes finitos, na forma explícita. As tabelas 1 e 2, mostram as propriedades e os parâmetros adotados para a obtenção dos resultados.

Tabela 1 – Propriedades físicas da liga Fe-C, segundo Ode (2000).

Propriedades	Fe	C
Temperatura de Fusão - T_m (K)	1810	-----
Coeficiente de Partição - K_e	-----	0.204
Inclinação da linha liquidus - M_e (K/mol)	-----	1802
Volume molar - V_m (m ³ /mol)	7.7x10 ⁻⁶	-----
Difusividade de soluto no líquido - D_L (m ² /s)	-----	2.0x10 ⁻⁸
Difusividade de soluto no líquido - D_S (m ² /s)	-----	6.0x10 ⁻⁹
Energia interfacial - σ (J/m ²)	0.204	-----

Tabela 2 – Parâmetros computacionais.

Força de anisotropia - δ_ϵ	0.025
Espessura da interface - $\epsilon_0 (J/m)^{1/2}$	1.462×10^{-4}
Tensão superficial - $w (J/m^3)$	49.734×10^6
Mobilidade da interface - $M (m^3/sJ)$	0.393
Espaçamento da malha - $d_x = d_y (m)$	3.0×10^{-8}
Passos no tempo - $\Delta t (s)$	1.0×10^{-8}

4.1 Perfis de concentração de carbono na fase sólida, líquido e interface

Para as simulações a seguir será imposta como condição de contorno a inexistência de fluxo para as equações (1) e (4). A temperatura inicial assumida para o domínio de 1780 K; o ângulo preferencial de crescimento da dendrita de 45° em relação ao eixo x; o modo de anisotropia de $j = 4$ e a concentração inicial do soluto de carbono de 0,005% em fração molar. Assim, o perfil de concentração do carbono na fase sólida para essas condições de simulação é mostrado na fig. 1.

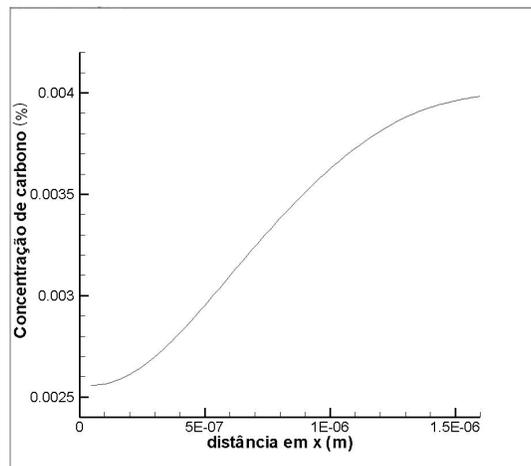


Figura 1 – Perfil de concentração de soluto na fase sólida ($\phi = +1$).

Através da análise da figura 1, observa-se que a concentração de soluto na fase sólida é baixa, isso ocorre devido à rejeição de soluto para a fase líquida durante a solidificação da liga. A primeira região a solidificar ($x = 0$) apresenta concentração de soluto (carbono) bem inferior das demais regiões solidificadas posteriormente. Isto ocorre porque o primeiro sólido formado tem uma concentração de $C_0 \cdot K_e$, onde C_0 é a concentração inicial do banho metálico. A camada solidificada posteriormente apresenta uma concentração de carbono ligeiramente superior devido ao aumento da absorção de carbono nesta nova camada solidificada, no entanto, bem menor quando comparada com a região do líquido. Este fato pode ser mais bem esclarecido na figura a seguir. A região da fase líquida logo à frente da interface sólido/líquido é enriquecida de soluto, devido à redistribuição de soluto para a fase não solidificada, como pode ser visto na fig. 2.

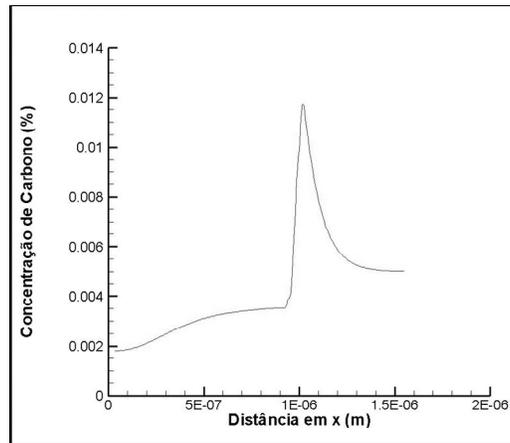


Figura 2 – Perfil de concentração de soluto na interface sólido/líquido ($0 < \phi < 1$).

Em regiões distantes da interface a concentração de soluto diminui exponencialmente tendendo à concentração inicial. A figura 3 mostra a essa concentração de soluto na fase líquida.

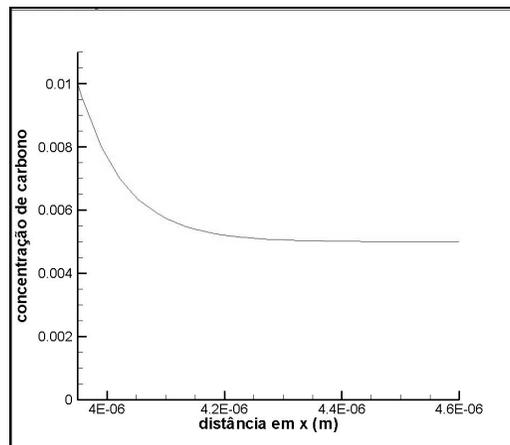


Figura 3 – Perfil da concentração de soluto na fase líquida ($\phi=0$).

4.2 Influência do teor de carbono na morfologia dendrítica

A figura 4 mostra a morfologia dendrítica obtida através da simulação microestrutural de uma dendrita de Fe-C com diferentes concentrações de soluto, (a) 0,4% de fração molar; (b) 0,5% de fração molar; (c) 0,6% de fração molar e (d) 0,7% de fração molar. Sendo as condições de contorno e as condições iniciais as mesmas adotadas para o item anterior, com exceção das concentrações de carbono que foram alteradas.

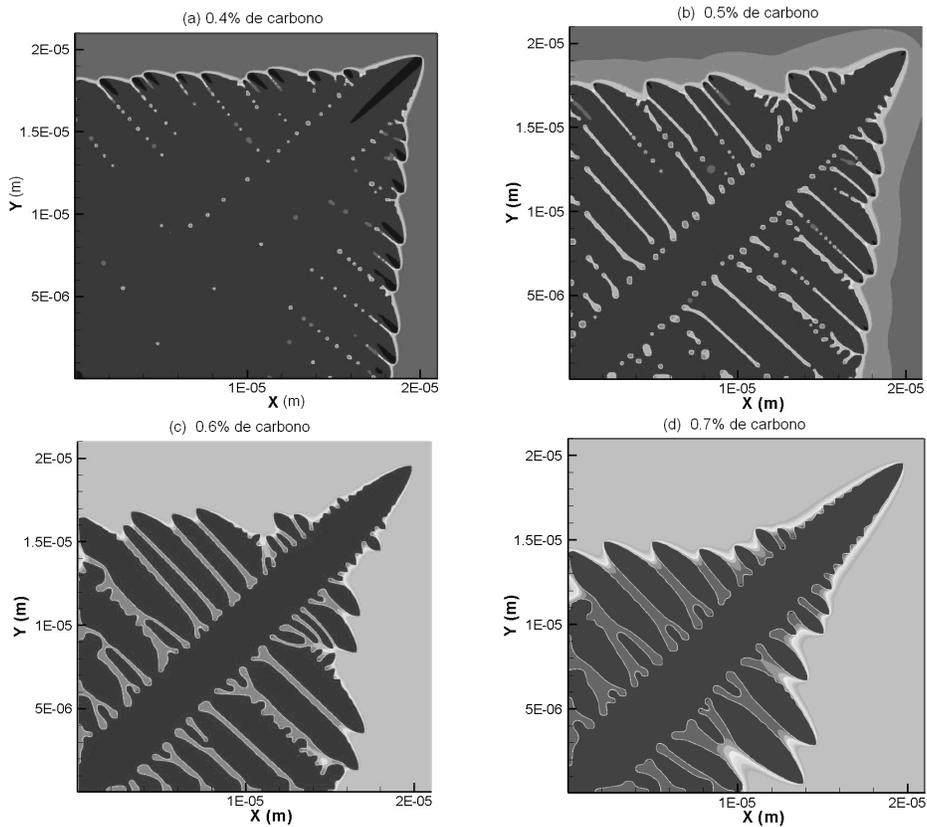


Figura 4 – Morfologia dendrítica para (a) 0.4% de carbono; (b) 0.5% de carbono; (c) 0.6% de carbono e (d) 0.7% de carbono em fração molar.

Através da análise da Fig. 4 pode-se observar que para concentrações maiores de soluto ocorre alteração na morfologia da dendrita, que se torna mais instável, ou seja, com braços secundários bem desenvolvidos e definidos. No caso da Fig. 4.c também pode-se observar o surgimento de braços terciários que crescem perpendicularmente a partir dos braços secundários. Outro fenômeno que vale ressaltar é a questão do crescimento competitivo entre os braços secundários logo após a ponta da dendrita. Este fato se torna explícito para os casos de carbono mais elevados, Fig. 4.c e 4.d. Numa região mais distante da ponta da dendrita o crescimento competitivo entre os braços não é intenso, isto porque essas regiões apresentam-se braços secundários bem desenvolvidos. Próximos aos braços secundários bem desenvolvidos têm pequenos braços que tem o seu crescimento inibido pelos seus vizinhos. No próximo item faremos um estudo da relação entre a velocidade da ponta da dendrita para diferentes concentrações de carbono.

4.3 Influência do teor de carbono na velocidade da ponta da dendrita

Na figura 5 é possível notar que a velocidade da ponta da dendrita diminui à medida que a concentração de carbono aumenta isso ocorre porque a mobilidade da interface sólido/líquido diminui na presença de maior quantidade de soluto à frente da interface, ou seja, o aumento na concentração de carbono atua como uma barreira para o movimento da mesma. O motivo do perfil linear do gráfico a seguir ainda não está claro, o estudo deste comportamento demanda novos testes de simulação, que serão desenvolvidos nos próximos trabalhos.

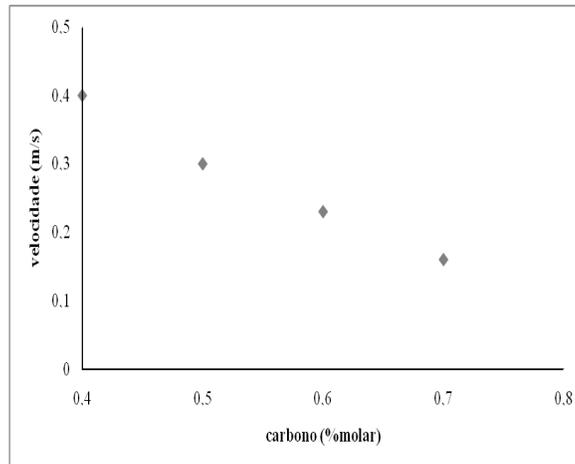


Figura 5 – Velocidade da ponta da dendrita versus concentração de carbono.

4.4 Fração de sólido versus tempo de solidificação

A relação entre a fração solidificada e o tempo de solidificação é apresentada na Fig. 6. Nota-se que a fração solidificada é proporcionalmente linear ao tempo de solidificação, experimentos encontrados na literatura sugerem um comportamento cuja quantidade solidificada é proporcional ao tempo de solidificação ou a raiz quadrada do tempo de solidificação. A razão pela qual o nosso modelo apresentou este comportamento está associada ao fato de considerarmos o problema de solidificação isotérmica.

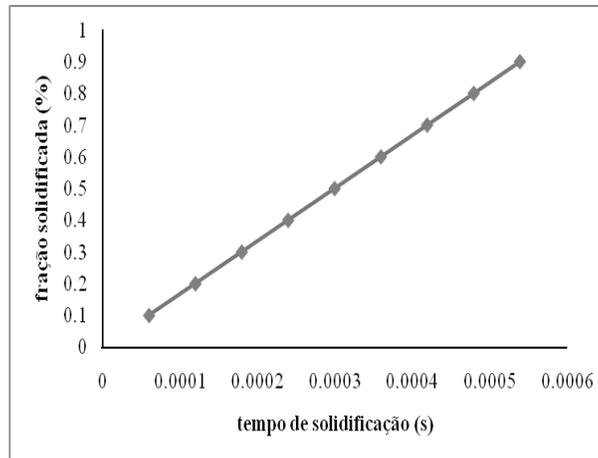


Figura 6 – Fração solidifica x tempo de solidificação.

5. CONCLUSÕES

O método do Campo de Fase é uma técnica nova, surge como uma alternativa interessante para a modelagem e simulação do processo de solidificação em sistemas meta-estáveis. O atrativo deste método está relacionado ao fato da posição da interface ser determinada implicitamente por uma variável conhecida como parâmetro de fase e a capacidade do método em gerar interfaces complexas. Os resultados gerados neste trabalho mostram dendritas semelhantes às encontradas em experimentos ou na literatura, com seus braços secundários crescendo perpendiculares aos braços primários. Outra característica apresentada nestas simulações é o crescimento competitivo dos braços secundários logo após a ponta da dendrita, principalmente nos casos com concentração de carbono mais elevada. Durante o processo de solidificação, o carbono é aprisionado entre os braços secundários. Esse aprisionamento tem como consequência a diminuição da temperatura de solidificação nessas regiões, portanto esses pontos levarão um tempo maior para solidificarem. Pode-se concluir ainda que maiores concentrações de carbono afetam a mobilidade da interface sólido/líquido, diminuindo a velocidade de avanço da mesma. A relação entre fração solidificada e o tempo de solidificação difere do encontrado na literatura devido à consideração de solidificação isotérmica feita no presente trabalho. Em virtude do que foi discutido, uma sugestão para trabalhos futuros é a simulação do crescimento dendrítico de várias dendritas simultaneamente, crescendo em direções aleatórias. Possibilitando assim, o estudo do crescimento competitivo entre as dendritas. Para uma modelagem que mais se aproxime da realidade a equação da energia deve ser considerada no modelo de solidificação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal Fluminense (UFF- EEIMVR) e a Capes pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Bhadeshia, H. K. D. H. (2000), *Course MP6*, Department Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge.
- Chalmers, B. (1964), *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, 2ª ed., pg. 20-89.
- Colpaerth (1975), *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns*, Ed. Edgard Blucher Ltda, 3ª ed., pg. 123.
- Furtado, A. F.; (2005), *Modelamento do Processo de solidificação e formação de microestrutura pelo método do campo de fase*. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – EEIMVR, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda.
- Furtado, A.F., Castro, J.A., Silva, A.J. (2006), “*Simulation of the solidification of pure nickel via the phase-field method*”, *Materials Research*, v. 9, n. 4, pg. 349-356.
- Jena, A. K. e Chaturvedi, M. C. (1992), *Phase Transformations in Materials*, Prentice Hall, 1ª ed., pg. 181-239.
- Ode, M., Lee J. S., Kim, S.G., Kim, W.T., Suzuki, T. (2000), “*Phase-field model for solidification of ternary alloys*”, *ISIJ International*, v. 40, n. 4, pg. 870-876.
- Suzuki, T., Kim, W. T., e KIM, S. G. (1999), “*Phase-Field Model for Binary Alloys*”, *Physical Review E*, 60, 7186-7197.
- Furtado, A.F., Ferreira L. O. (2009), “*Micro segregation in Fe-C-P Ternary Alloys a Phase-Field Model*”, *J. of the Braz. Soc. Of Mech. Sci. & Eng.*, v. 31, pg. 173-180.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

SIMULATION OF THE PROCESS OF SOLIDIFICATION OF BINARY ALLOYS (Fe-C) BY PHASE FIELD METHOD

Alexandre Furtado Ferreira, furtado@metal.eeimvr.uff.br¹
Ingrid Meirelles Salvino, ingridsalvino@metla.eeimvr.uff.br²

¹Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, 27225-125 – Volta Redonda, RJ, Brasil

²Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, 27225-125 – Volta Redonda, RJ, Brasil

***Abstract**This work will be offered a two-dimensional model of dendritic growth in the process of isothermal solidification of binary alloys of Fe-C. The model is applied to analysis of the diffusivity of the solute and simulation of dendritic morphology. The results will be compared qualitatively with the classical theory of solidification. The relationship between carbon concentration and growth rate of solid / liquid interface will be studied. The effects of carbon concentration and supercooling on the morphology of the dendrite generated will also be studied in the development of this work.*

***Keywords:** Solidification, dendritic growth, binary alloys.*