

SIMULAÇÃO E MODELAGEM PELO MÉTODO DO CAMPO DE FASE DA FORMAÇÃO E EVOLUÇÃO DE MICROESTRUTURAS DE LIGAS TERNÁRIAS (Fe-C-P) NUM DOMÍNIO SUPER-RESFRIADO

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: *O presente trabalho tem como objetivo a modelagem e simulação de microestruturas de ligas ternárias (Fe-C-P) durante o processo de solidificação num sistema super-resfriado utilizando a técnica do Campo de Fase. Para este trabalho as equações de energia, concentração e fases serão resolvidas pela técnica de volumes finitos. A implementação computacional será feita em FORTRAN 90, e os resultados gerados nas simulações serão visualizados através do software conhecido como TECPLOT. Entre os resultados esperados podemos citar: a) A formação e evolução da morfologia dendrítica para diferentes condições de resfriamento; b) e A formação e evolução da morfologia dendrítica para diferentes concentrações de carbono e fósforo; c) Estimativa dos perfis de soluto (carbono e fósforo) nas fases sólida e líquida.*

Palavras-chave: *Solidificação, Crescimento dendrítico, Ligas ternárias.*

1. INTRODUÇÃO

O processo de solidificação é um fenômeno inerente a grande parte dos processos de fabricação, sendo ele caracterizado pela transformação de fase, onde o material passa da fase líquida para fase sólida com o avanço da interface que separa as fases sólida e líquida. Este fenômeno pode ser dividido em duas etapas sucessivas, de nucleação e crescimento. Na etapa de nucleação os primeiros cristais de fase sólida são formados através de nucleação homogênea ou heterogênea. Sendo classificada como nucleação homogênea, quando não existe nenhum agente estranho ao sistema, que possa contribuir energeticamente para a nucleação de cristais de fase sólida em meio à fase líquida. A nucleação heterogênea ocorre quando há agentes estranhos ao sistema, tais como: aditivos, inoculantes, partículas de impurezas e paredes do molde, que contribuem energeticamente para nucleação da fase sólida. A etapa de crescimento tem início à medida que a extração de calor prossegue, possibilitando o crescimento dos núcleos de fase sólida.

Devido ao limite de solubilidade do soluto na fase solidificada da liga metálica, ocorre rejeição de soluto da fase sólida para fase líquida, podendo gerar instabilidades na interface sólido/líquido. Essa redistribuição de soluto proporciona variações locais na composição, que conseqüentemente poderão provocar variações locais da temperatura de fusão em diferentes regiões da fase líquida. Pode-se dizer que para essas condições, parte da fase líquida encontra-se super-resfriada constitucionalmente. A existência do super-resfriamento constitucional gera instabilidade de forma na interface sólido/líquido. Onde no início tem-se o desenvolvimento de uma estrutura celular, a partir da interface plana, e conforme a solidificação avança, essa estrutura celular torna-se instável e ramifica-se, dando origem à estrutura dendrítica. Essa estrutura formada durante a solidificação determina as propriedades mecânicas no material, por isso é de grande importância o entendimento da forma como ocorre o crescimento dendrítico.

A utilização do Método do Campo de Fase no modelamento matemático do processo de solidificação tem beneficiado muito esse estudo. Uma das vantagens deste método é o fato da posição da interface em relação ao tempo ser determinada implicitamente por um parâmetro de ordem (ϕ).

Fazendo uso desta técnica do Campo de Fase, o presente trabalho tem como objetivo simular a morfologia das dendritas de ligas ternárias Fe-C-P geradas no processo de solidificação de um sistema super-resfriado. E como

objetivos secundários têm-se: a) Estudo da morfologia das dendritas para diferentes concentrações de solutos (carbono e fósforo); b) Estudo da morfologia dendríticas para diferentes condições de resfriamento; c) Estimativa dos perfis dos solutos nas fases sólida e líquida.

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

2. MATERIAL E MÉTODO

O modelamento matemático do processo de solidificação de ligas ternárias Fe-C-P, consiste na solução simultânea das equações de energia, fase e concentração.

Segundo Bhadeshia (2000), três variáveis distintas devem ser consideradas para o modelamento do processo de solidificação através do Método do Campo de Fase, são elas: o núcleo solidificado, o meio líquido e a interface. Esses três estados presentes no sistema são representados por parâmetro conhecido como variável do Campo de Fase (ϕ). Quando, $\phi = +1$, $\phi = 0$ e $0 < \phi < 1$ representam respectivamente o núcleo solidificado, fase líquida e região da interface. Admite-se fluxo de fase nulo ($\partial \phi / \partial t = 0$), ou seja, as condições de contorno da variável ϕ são nulas na fronteira do domínio.

A equação 1 é a equação de energia utilizada por Furtado (2006) para descrever o processo de solidificação de metais puros.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T + \frac{\Delta H}{c_p} h'(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (1)$$

No termo transiente da equação de energia, T é a temperatura e t o tempo. No termo difusivo, D é a difusividade térmica. No termo fonte, ΔH é o calor latente liberado na interface, c_p o calor específico do metal e $h'(\phi)$ a função suavizante responsável pelo comportamento suave da variável ϕ entre os valores de 0 e 1.

A anisotropia considerada no modelo tem forte influência sobre a morfologia da dendrita obtida durante a simulação do processo de solidificação. A forma de considerar a anisotropia na equação de fase para simulação do crescimento dendrítico, foi utilizada por Kim e colaboradores (1999), considerando-se que o parâmetro ε presente na equação de fase, depende de um ângulo θ , definido por:

$$\tan(\theta) = \frac{\phi_y}{\phi_x} \quad (2)$$

Na equação 2, ϕ_y e ϕ_x representam as derivadas de ϕ em relação à y e x , respectivamente.

A forma estendida da equação de fase para ligas multicomponentes proposta por Ode (2000) está representada pela Eq. 3.

$$\frac{1}{M} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon^2 \nabla^2 \phi + \frac{RT}{V_m} \ln \left(\frac{(1 - (c_{1S}^e + c_{2S}^e + \dots + c_{nS}^e)) (1 - (c_{1L} + c_{2L} + \dots + c_{nL}))}{(1 - (c_{1L}^e + c_{2L}^e + \dots + c_{nL}^e)) (1 - (c_{1S} + c_{2S} + \dots + c_{nS}))} \right) h'(\phi) - W g'(\phi) \quad (3)$$

Onde ε , W , M são parâmetros relacionados às 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 por Colpaert (1975), as concentrações em equilíbrio podem ser obtidas através do diagrama de fase, através as seguintes relações:

$$c_L^{eq} = \frac{T_m - T}{M_e} \quad (4)$$

$$c_S^{eq} = (T_m - T) \frac{K_e}{M_e} \quad (5)$$

Nas equações 4 e 5, T_m é a temperatura de fusão, T a temperatura inicial, K_e o coeficiente de redistribuição e M_e a inclinação da linha liquidus no diagrama de fases.

De acordo com Wheeler (1993), para o cálculo bidimensional os parâmetros $\varepsilon(\theta)$ e $M(\theta)$, são determinados pelas equações 6 e 7.

$$M(\theta) = M_0(1 + \delta_M \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (6)$$

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0(1 + \delta_\varepsilon \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (7)$$

A instabilidade na frente de solidificação é provocada através de uma fonte de ruídos acoplada do lado direito da Eq. 3. Esses ruídos foram obtidos por Warren e Boettinger (2002) para metais puros, mas é similar para ligas multicomponentes.

A equação 8, define essa fonte de ruídos.

$$Noise = 16ar\phi^2(1 - \phi)^2 \quad (8)$$

Onde r é o número aleatório gerado entre -1 e +1 e “ a ” o fator de amplitude do ruído.

Cada soluto presente na liga terá uma equação de concentração, no caso do presente trabalho, temos duas equações de concentração de soluto. Segundo Ode (2000), a Eq. 9 representa a concentração de carbono, e a Eq. 10 representa a concentração de fósforo.

$$\frac{\partial c_C}{\partial t} = \nabla \left[D_C(\phi) \left[[1 - h(\phi)] \frac{c_{CL}(1 - (c_{CL} + c_{PL}))}{1 - c_{PL}} + h(\phi) \frac{c_{CS}(1 - (c_{CS} + c_{PS}))}{1 - c_{PS}} \right] \cdot \nabla \ln \left(\frac{c_{CL}}{1 - (c_{CL} + c_{PL})} \right) \right] \quad (9)$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial t} = \nabla \left[D_P(\phi) \left[[1 - h(\phi)] \frac{c_{PL}(1 - (c_{CL} + c_{PL}))}{1 - c_{CL}} + h(\phi) \frac{c_{PS}(1 - (c_{CS} + c_{PS}))}{1 - c_{CS}} \right] \cdot \nabla \ln \left(\frac{c_{PL}}{1 - (c_{CL} + c_{PL})} \right) \right] \quad (10)$$

No modelamento matemático para o processo de solidificação de ligas, admite-se que o núcleo sólido adicionado ao domínio líquido, tem uma composição inicial de $c_S = c_0 K_e$. Sendo c_0 é a concentração inicial do líquido e K_e é o coeficiente de redistribuição da liga.

$D(\phi)$ 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 e $g(\phi)$ a função que modela a tensão superficial na região da interface. Sendo essas funções representadas por Furtado (2009):

$$h(\phi) = \phi^3(10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (11)$$

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2 \quad (12)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho o modelamento do processo de solidificação foi feito através do Método do Campo de Fase, como explicado anteriormente. As equações de energia, fase e concentração de soluto foram resolvidas simultaneamente utilizando a técnica de volumes finitos, na forma explícita. As propriedades e parâmetros usados no presente trabalho são apresentados nas tabelas 1 e 2.

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

Propriedades	C	P	Fe
Coeficiente de redistribuição, K_e	0.204	0.102	-
Inclinação da linha líquidas, M_e (K/mol)	1802	1836	-
Difusividade de soluto no líquido, D_L (m ² /s)	2.0x10 ⁻⁸	1.7x10 ⁻⁹	-
Difusividade de soluto no sólido, D_S (m ² /s)	6.0x10 ⁻⁹	5.5x10 ⁻¹¹	-
Volume molar, V_m (m ³ /mol)	-	-	7.7x10 ⁻⁶
Temperatura de fusão, T_m (K)	-	-	1811
Energia interfacial, σ (J/m ²)	-	-	0.204

Tabela 2. Parâmetros computacionais.

Força de anisotropia, δ_ϵ	0.05
Espessura da interface, ϵ_0 (J/m) ^{1/2}	1.461×10^{-4}
Tensão superficial, w (J/m ³)	1.346×10^6
Mobilidade da interface, M (m ³ /sJ)	0.393
Passos no tempo, Δt (s)	1.0×10^{-8}
Espaçamento da malha, $dx = dy$ (m)	3.0×10^{-8}

A implementação computacional é feita em FORTRAN 90, e os resultados gerados nas simulações são visualizados através do software conhecido como TECPLOT.

3.1 Influência do teor de carbono na morfologia dendrítica

A análise do crescimento dendrítico de ligas ternárias Fe-C-P, foi realizada através de um sistema bidimensional super-resfriado, com temperatura inicial de 1780 K; ângulo preferencial de crescimento da dendrita com relação ao eixo x é 90°; modo de anisotropia $j = 4$; concentração inicial de fósforo de 0.001% fração molar.

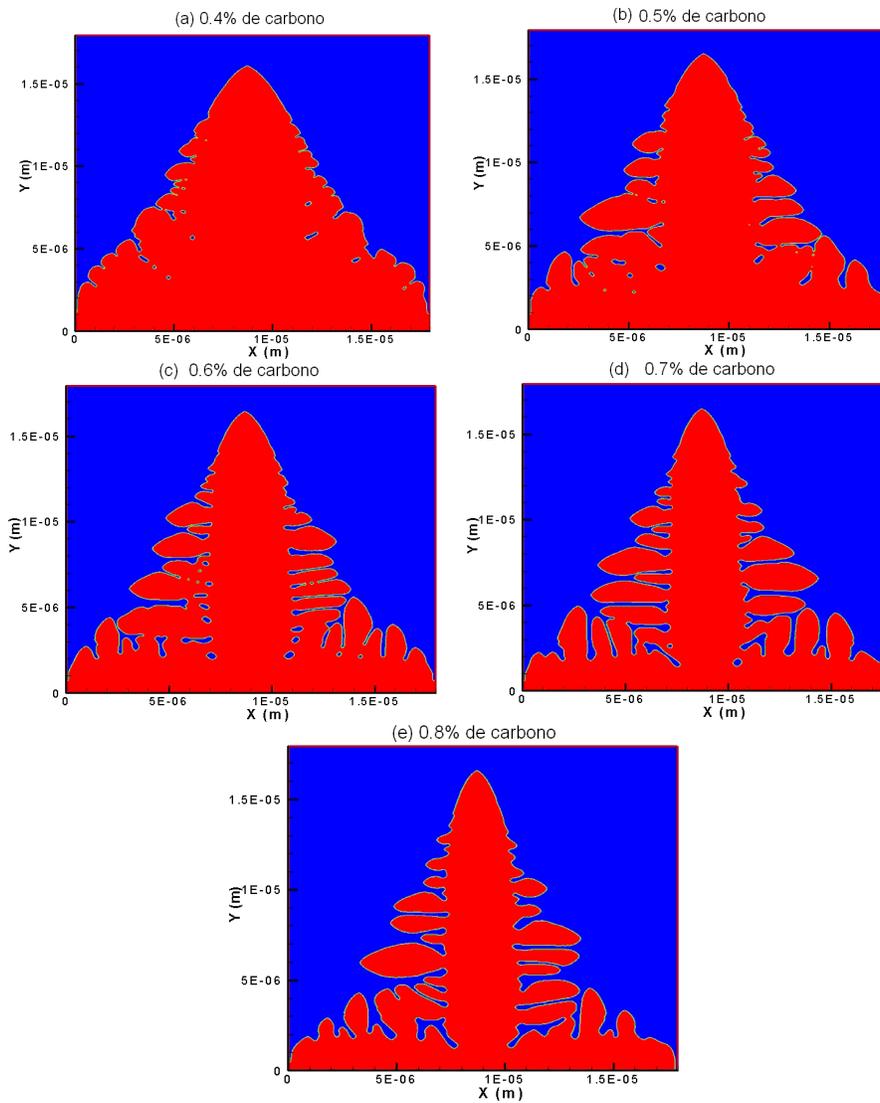


Figura 1. Morfologia dendrítica para (a) 0.4% de carbono, (b) 0.5% de carbono, (c) 0.6% de carbono, (d) 0.7% de carbono e (e) 0.8% de carbono.

Assumindo essas condições, foi feita a simulação microestrutural de uma dendrita de Fe-C-P para diferentes concentrações de carbono. O resultado é apresentado na figura 1, (a) 0.4% de Carbono, (b) 0.5% de Carbono, (c) 0.6% de Carbono, (d) 0.7% de Carbono, (e) 0.8% de Carbono. Através da análise da figura 1 pode-se observar que para concentrações maiores de carbono ocorre alteração na forma da ponta da dendrita, que se torna mais instável, ou seja, com braços secundários bem desenvolvidos e definidos. 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, figuras 4.d e 4.e. Numa região mais distante da ponta da dendrita o crescimento competitivo entre os braços não é intenso, isto porque nestas 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 apresentaremos um estudo da influência de diferentes concentrações de fósforo na morfologia dendrítica gerada no processo de solidificação de ligas ternárias de Fe-C-P.

3.2 Influência do teor de fósforo na morfologia dendrítica

Para o estudo da influência da concentração de fósforo na morfologia dendrítica formada durante o processo de solidificação de ligas ternárias Fe-C-P, foram assumidas as mesmas condições iniciais e de contorno que o item anterior, com exceção da concentração inicial de carbono que foi fixada em 0.5% de fração molar. Como pode ser visto na figura 2, (a) 0.005 %P de fração molar, (b) 0.01 %P de fração molar e (c) 0.1%P de fração molar. Através da análise da figura 2, pode-se perceber que para maiores concentrações de fósforo a dendrita torna-se menos robusta, com braços secundários bem definidos. Isto é devido a baixa difusividade do fósforo que inibi o avanço da interface, tornando os braços da dendrita mais refinados. Na figura 2.c, a existência de um crescimento competitivo entre os braços secundários logo após a ponta da dendrita torna-se mais perceptível.

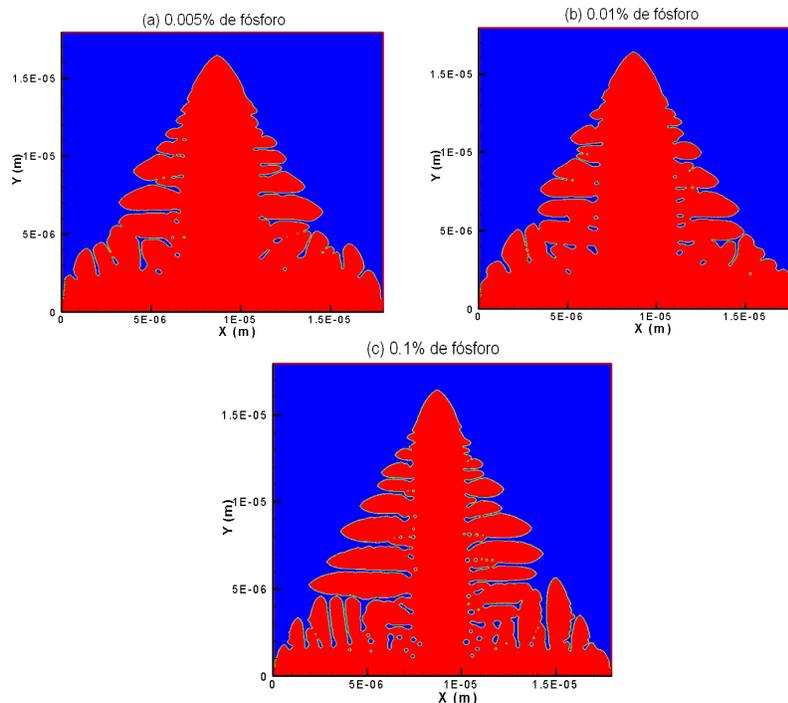


Figura 2. Morfologia dendrítica para (a) 0.005% de fósforo, (b) 0.01% de fósforo e (c) 0.1% de fósforo.

3.3 Influência da temperatura inicial na morfologia dendrítica

A figura 3 mostra a influência da temperatura inicial na microestrutura de solidificação gerada. Nota-se que em temperaturas iniciais mais elevadas, a dendrita possui morfologia mais definida, apresentando braços secundários e início de desenvolvimento de braços terciários. Na figura 3.d, observa-se que em regiões distantes da ponta da dendrita os braços secundários bem desenvolvidos, devido à menor competição de crescimento. Para temperaturas iniciais mais elevadas, o calor latente liberado durante o processo de solidificação se torna mais sensível no domínio computacional, elevando a temperatura do sistema, uma vez que consideramos fluxo nulo de energia nas fronteiras do sistema. Este fato inibe o engrossamento da dendrita primária, tornando-a mais refinada.

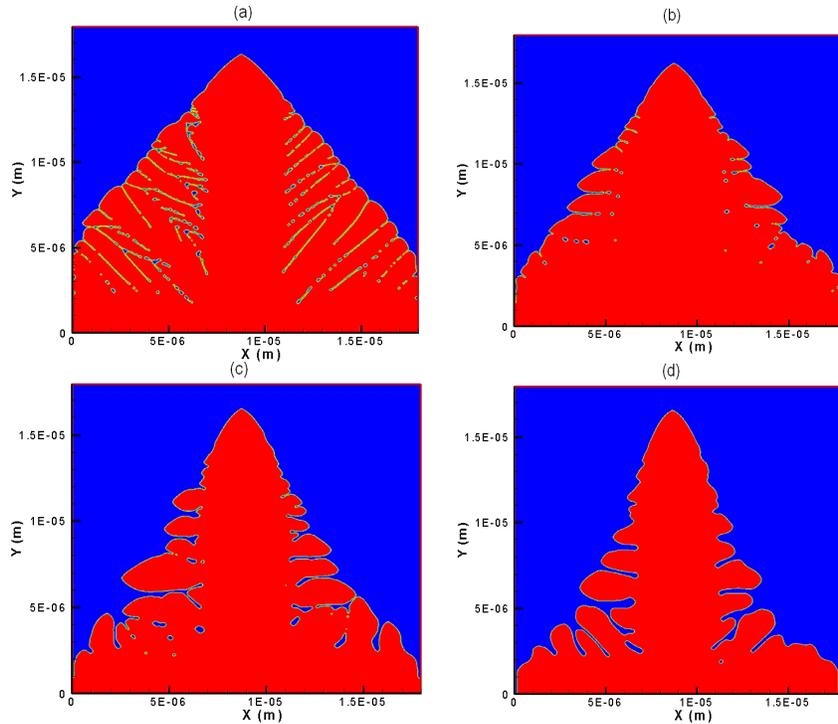


Figura 3. Morfologia dendrítica para diferentes temperaturas (a) 1770 K, (b) 1775 K, (c) 1780 K e (d) 1785 K.

3.4 Perfis de concentração do carbono e fósforo na fase sólida e líquida

A temperatura inicial assumida para o domínio de 1780 K; o ângulo preferencial de crescimento da dendrita de 90° em relação ao eixo x; o modo de anisotropia de $j = 4$; concentração inicial do soluto carbono de 0.5% em fração molar; e concentração inicial do fósforo de 0.001% em fração molar. A figura 4 mostra o perfil de concentração do fósforo, representada pela linha verde, e o perfil de concentração do carbono, representado pela linha vermelha na fase líquida e sólida. Através da análise da figura 4, observa-se um pico de concentração dos solutos, este pico de concentração ocorre na região de fase líquida à frente da interface sólido/líquido em decorrência da rejeição dos solutos para fase líquida. Já em regiões distantes da interface as concentrações dos solutos diminuem exponencialmente tendendo à concentração inicial. Observa-se também que para o caso do carbono, curva em vermelho, a espessura da camada difusa é maior quando comparada a camada difusa do fósforo. Isto ocorre devido à difusividade do carbono ser superior a difusividade do fósforo. Desta forma, durante a simulação computacional do processo de solidificação de ligas ternárias, primeiro ocorre o enriquecimento da fase líquida distante da interface pelo soluto de carbono, seguido da mudança de concentração de fósforo.

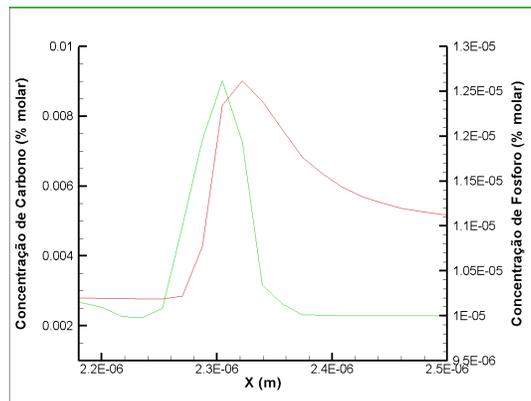


Figura 4. Perfis de concentração do carbono e fósforo na fase sólida e líquida.

4. CONCLUSÃO

Os resultados gerados no presente trabalho mostram dendritas semelhantes com as dendritas encontradas na literatura e experimentos, apresentando a morfologia semelhante à de uma árvore, onde os braços secundários crescem perpendicularmente aos braços primários, as ramificações laterais crescem paralela a liberação do calor latente. A partir desses resultados, pode-se afirmar que o método do campo de fase, apesar de ser uma técnica nova, mostrou-se como uma técnica bastante eficaz para modelagem e simulação do processo de solidificação de ligas ternária Fe-C-P. Sendo a principal vantagem desta técnica, o 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. Outra característica observada nas simulações é a influência das concentrações dos solutos, C e P, na velocidade de avanço da interface sólido/líquido, e conseqüentemente, na morfologia da dendrita gerada no processo de solidificação. Podendo ser notado através das figuras 1 e 2, que quanto maior a concentrações dos solutos, maior a quantidade de soluto segregado que agem como barreira para o avanço da interface sólido/ líquido, tornando a velocidade da interface menor, gerando assim dendritas mais definidas, com braços secundários bem desenvolvidos. Os resultados do estudo da temperatura inicial sobre a morfologia dendrítica nos permitem concluir que quanto menor o super-resfriamento maior será a instabilidade da interface sólido/líquido. Dessa forma possibilitando a formação de dendritas refinadas.

AGRADECIMENTOS

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

5. REFERÊNCIAS

- Bhadeshia, H. K. D. H. (2000), *Course MP6*, Department Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge.
- Boettinger, W.J.; Warren, J.A.; Beckermann, C.; Karma, A. (2002), Phase-Field Simulation of Solidification. Annual Review of Materials Research, vol. 32, pp. 163-194.
- Colpaert, H. (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.
- Furtado, A. F.; Ferreira, L. O. (2009), Microsegregation in Fe-C-P Ternary Alloys Using a Phase-Field Model. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. XXXI, pp. 173-180.
- 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.
- Wheeler A. A. (1993), Computation of Dendrite Using a Phase-Field Model. *Physica D*, vol. 66, pp. 243-262.

6. DIREITOS AUTORAIS

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

MODELING AND SIMULATION BY FIELD PHASE METHOD OF FORMATION AND DEVELOPMENT OF MICROSTRUCTURE OF THE TERNARY ALLOYS (Fe-C-P) IN THE DOMAIN SUPERCOOLED

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 *The present work aims at modeling and simulation of microstructures of ternary alloys (Fe-C P) during the solidification process in a super-cooled using the technique of phase field. For this work the equations of energy, concentration and phases will be resolved by the technique of finite volume. The computational implementation is done in FORTRAN 90, and the results generated in the simulations are displayed through software known as TECPLOT. Among the expected results include: a) The formation and evolution of dendritic morphology for different cooling conditions b) and the formation and evolution of dendritic morphology for different concentrations of carbon and phosphorus c) Study of the solidification rate versus time; d) Estimate of the profiles of solute (carbon and phosphorus) in solid and liquid phases.*

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