

Nova abordagem para a análise da morfologia da interface sólido-líquida na solidificação de ligas binárias

Nanci Naomi Arai
CAP-SPG/INPE
nanci@lac.inpe.br

Maurício Fabbri
LAS/INPE
fabbri@las.inpe.br

Stephan Stephany
LAC/INPE
stephan@lac.inpe.br

Resumo

A morfologia da interface, sob um determinado conjunto de parâmetros de crescimento, depende de variáveis que exercem influência sobre a energia interna das fases sólida e líquida. Pode-se citar, dentre essas variáveis, a distribuição de temperatura, o perfil composicional do soluto e a curvatura da interface. Para incluir os efeitos exercidos pela curvatura no processo de solidificação, usualmente, realiza-se a detecção da interface e calcula-se sua curvatura. Foi formulada uma nova abordagem que contorna o problema de localizar a interface e calcular sua curvatura explicitamente. Esse método trabalha com uma região de mudança de fase, no qual cada célula (da malha de discretização) apresenta sua própria interface sólido-líquida. Dessa forma, os cálculos da curvatura são substituídos pelas avaliações do perímetro e área das “interfaces celulares”. Pretende-se, com essa abordagem, realizar simulações numéricas bidimensionais de crescimento de ligas binárias que englobem os efeitos da morfologia da interface no processo de solidificação.

1. Introdução

A solidificação direcional é comumente utilizada para a obtenção de ligas de importância tecnológica [1, 6]. Sob condições de microgravidade e para substâncias puras, destacam-se dois fatores que dirigem o processo de solidificação: a velocidade de crescimento e o gradiente térmico.

No caso de uma liga binária há, além do gradiente térmico, difusão do soluto, pois o líquido e o sólido que estão em equilíbrio apresentam concentrações diferentes. Essa relação é dada pelo diagrama de fases do material que, para uma determinada temperatura, indica as composições do sólido e do líquido em equilíbrio. Nesse caso ocorre, portanto, uma rejeição ou absorção do soluto na interface sólido-líquida, ocasionando um gradiente composicional no líquido à frente da interface.

A posição dessa interface não é conhecida a priori, de modo que o problema de solidificação é enquadrado na classe de problemas de condição de contorno livre (*free-boundary problems*) [3]. A localização da interface, no decorrer do tempo, deve ser determinada como parte da solução do problema.

Em condições ideais de equilíbrio, a solidificação ocorre com o desenvolvimento de uma interface sólido-líquido localmente planar. Porém, sob condições de superesfriamento constitucional, anisotropia, gravidade, altas velocidades de crescimento, e outras perturbações externas, ocorrerá a formação de estruturas dendríticas devido ao surgimento de áreas preferenciais de crescimento.

Para considerar os efeitos da morfologia da interface no processo de solidificação, faz-se necessário um método para localizar a interface e quantificar a sua curvatura. Calcular a posição da interface não se trata de uma tarefa trivial e métodos usuais utilizam interpoladores e/ou trabalham com malhas adaptativas [5]. Entretanto, a principal dificuldade consiste na segunda etapa que seria a avaliação da curvatura. O cálculo da curvatura, normalmente, produz um resultado inicial com uma presença elevada de ruídos. Portanto é necessário a utilização de alguma técnica para a suavização e avaliação correta da curvatura. Essa etapa é de extrema relevância, pois espera-se retirar o ruído sem perder ou comprometer a informação a respeito da morfologia da interface [8].

O método proposto consiste em contornar o cálculo explícito da curvatura e adotar uma abordagem que, ao invés de detectar a interface como uma linha demarcando as regiões sólida e líquida, trabalha com uma região de transição de fase (*mushy region*) que faz essa separação. Como essa região está em processo de mudança de fase e é composta por partes sólidas e líquidas, em equilíbrio, a morfologia da interface é avaliada em termos de área e perímetro de pequenas regiões sólidas em meio ao líquido.

Durante a simulação os campos de temperatura, concentração e energia são calculados para cada célula da malha de discretização. Com bases nesses valores e de acordo com o diagrama de fases do material, pode-se determi-

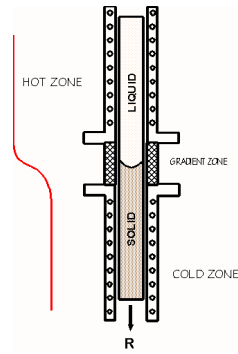


Figura 1. Crescimento Bridgman.

nar qual a fase de cada célula. Às células *mushy* são reservadas alguns cálculos adicionais. Obtém-se o gradiente de temperatura e, considerando-se que a direção do crescimento é dada pelo gradiente de temperatura, com base nessa informação pode-se calcular a inclinação da interface celular (entende-se por interface celular a interface referente a cada célula da simulação). A posição exata dessa interface é determinada através do valor da fração líquida, que possibilita estabelecer qual a área ocupada pelo líquido e pelo sólido dentro da célula em questão.

A cada instante de tempo verifica-se a variação da área e do perímetro das interfaces celulares e dessa forma, observa-se a variação na morfologia da interface sólido-líquida. Igualmente como a curvatura da interface influenciaria o processo de solidificação, com uma mudança na temperatura de solidificação do material, estima-se que um fator de correção dessa temperatura pode ser estabelecido através da avaliação das características das interfaces celulares.

A partir desse fator de correção da temperatura de solidificação seria possível realimentar a simulação e incluir um efeito similar ao efeito de Gibbs-Thomson. Como consequência espera-se que, inicialmente, interfaces colunares e/ou celulares possam ser reproduzidas. Para a obtenção de estruturas dendríticas seria necessário incluir no modelo a anisotropia que iria ditar, em conjunto com o gradiente de temperatura, as direções preferenciais de crescimento.

2. Processo de solidificação

Dentre as técnicas existentes para a obtenção de ligas semicondutoras tem-se o método de Bridgman que consiste em, dentro de um forno, fundir o material contido em uma ampola e provocar a solidificação através do deslocamento da zona quente para a zona fria. Esse esquema pode ser visualizado na figura 1.

Na solidificação de ligas a temperatura de fusão é dada pelo diagrama de fases do material, que é definido pelas

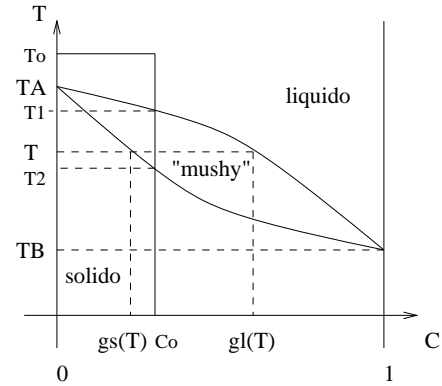


Figura 2. Diagrama de fase de uma liga binária A-B. Tem-se temperatura em função da concentração, no qual T^A e T^B referem-se, respectivamente, à temperatura de fusão da substância pura A e B. $g_l(T)$ e $g_s(T)$ correspondem à concentração do líquido e do sólido, na região *mushy*.

curvas *liquidus* e *solidus*. A curva *liquidus* relaciona a temperatura na qual o líquido de determinada composição está em equilíbrio com o sólido de composição apropriada. Do mesmo modo, a curva *solidus* apresenta a mesma relação de temperatura e concentração para o sólido. A Figura 2 ilustra um exemplo de diagrama de fases.

De forma geral, o sólido e o líquido em equilíbrio apresentam composições diferentes e as curvas *liquidus* e *solidus* demarcam as fases do material. No diagrama de fases, acima da curva *liquidus* o material está no estado líquido e abaixo da curva *solidus* ele está no estado sólido. Entre as duas curvas há a região *mushy*, na qual o material ou não está em equilíbrio estável ou consiste de partes sólidas e líquidas.

Durante a solidificação de ligas, em circunstâncias normais e com um gradiente de temperatura suficientemente grande no líquido, este estará a uma temperatura acima da linha *liquidus* e não ocorrerá o super-resfriamento. Entretanto, oscilações locais na composição associadas com a redistribuição de soluto na interface podem ocasionar uma variação na temperatura do líquido. Portanto, nessas condições, parte do líquido pode ser super-resfriada constitucionalmente, implicando que o super-resfriamento é resultante de variações constitucionais, ou seja, composicionais no líquido. Dentre as condições que podem favorecer o super-resfriamento tem-se o baixo gradiente de temperatura no líquido, as altas velocidades de crescimento, as altas concentrações da liga, a baixa difusividade no líquido e os diagramas de fase com linhas *liquidus* abruptas.

Uma zona de super-resfriamento ocasionará um gradiente negativo de energia à frente da interface e fará com que

esta fique morfológicamente instável com perturbações na sua forma.

3. Morfologia da Interface Sólido-Líquido

A região da liga onde ocorre a transição de fase, ou seja, sólido e líquido coexistem, é chamada de interface. Sua espessura pode variar de alguns angstroms a alguns centímetros e a microestrutura pode ser bastante complexa, dependendo de vários fatores (do próprio material, da taxa de resfriamento, do gradiente de temperatura no líquido, da tensão de superfície, etc).

De acordo com o grau de super-resfriamento, pode-se desenvolver as mais diversas morfologias. Na ausência de super-resfriamento tem-se uma interface localmente planar, conhecida como interface abrupta (*sharp front*). Para baixos graus de super-resfriamento desenvolve-se uma interface celular, a partir de uma interface planar, inicialmente caracterizada por pequenas cavidades as quais passam para células alongadas. Como o aumento do super-resfriamento, as superfícies das células estendem-se e, eventualmente, ramificam-se para formar dendritas celulares.

Não há um critério bem definido para a transição de células a dendritas. Nesse caso a interface apresenta uma largura aparente, denominada de região *mushy* que, em uma solidificação dendrítica, pode apresentar uma morfologia bastante intrincada. De acordo com Pamplin [7], na maioria dos experimentos observa-se que a interface rearranja sua forma para reduzir o super-resfriamento.

As temperaturas características envolvidas em um crescimento dendrítico são a temperatura do líquido longe da interface, T_∞ , a temperatura da interface, T^i , e a temperatura de fusão, T_m . Deve-se observar que, em geral, T^i difere de T_m .

A diferença de temperatura $\Delta T^* = T_\infty - T^i$ controla a taxa do fluxo de calor entre a interface e o líquido e, portanto, controla a taxa de dissipação do calor latente no líquido. Consequentemente, também controla a velocidade de crescimento.

Segundo Chalmers [2], há várias maneiras de considerar o equilíbrio entre sólido e líquido separado por uma interface curva. O tratamento mais geral é o de Gibbs, que parte da definição termodinâmica de equilíbrio, a qual diz que se uma fase líquida está em equilíbrio com a fase sólida, então a energia interna de ambas as fases são iguais.

Quando as fases estão separadas por uma interface plana, ambas estão sob a mesma pressão e a temperatura na qual as energias internas são iguais é a temperatura de fusão T_m . Entretanto, uma diferença de pressão de $2\gamma/\kappa$ existe sobre qualquer interface que tenha energia interna γ e raio de curvatura κ .

Como consequência tem-se o efeito de Gibbs-Thomson, no qual a temperatura de solidificação de um líquido é re-

duzida em virtude da tensão superficial. Esse efeito deriva das condições de equilíbrio termodinâmico de uma interface curva, de modo que a relação entre as temperaturas de fusão em uma interface plana (T_m^{plana}) e em uma interface curva (T_m^{curv}) é dada por

$$T_m^{plana} - T_m^{curv} = \frac{2\gamma}{S\kappa}, \quad (1)$$

sendo que γ é a tensão superficial, S é a entropia e κ é o raio de curvatura [4].

Em um sistema bidimensional, seja uma curva dada por equações paramétricas $x = x(t)$ e $y = y(t)$. A curvatura κ é definida por

$$\kappa = \frac{d\phi}{ds} = \frac{\frac{d\phi}{dt}}{\frac{ds}{dt}} = \frac{\frac{d\phi}{dt}}{\sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2}} = \frac{\frac{d\phi}{dt}}{\sqrt{x'^2 + y'^2}}, \quad (2)$$

sendo que ϕ é o ângulo tangencial e s é o comprimento de arco.

Com base na identidade

$$\tan \phi = \frac{dy}{dx} = \frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{y'}{x'} \quad (3)$$

tem-se que

$$\frac{d}{dt}(\tan \phi) = \sec^2 \phi \frac{d\phi}{dt} = \frac{x'y'' - y'x''}{x'^2} \quad (4)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} &= \frac{1}{\sec^2 \phi} \frac{d}{dt}(\tan \phi) \\ &= \frac{1}{1 + \tan^2 \phi} \frac{x'y'' - y'x''}{x'^2} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{y'^2}{x'^2}} \frac{x'y'' - y'x''}{x'^2} \\ &= \frac{x'y'' - y'x''}{x'^2 + y'^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Aplicando a Equação 5 em 2 tem-se

$$\kappa = \frac{x'y'' - y'x''}{(x'^2 + y'^2)^{3/2}}. \quad (6)$$

Como a fórmula de curvatura apresenta derivadas de segunda ordem e produtos não lineares de derivadas de primeira ordem, o cálculo da curvatura está sujeito a ruídos numéricos [8]. Esse fato foi comprovado em uma metodologia empregada inicialmente. Foi realizada uma simulação do crescimento de uma liga binária contido em uma ampola com um centímetro de raio e cinco centímetros de comprimento, a qual pode ser vista no esquema 3. Foi empregada

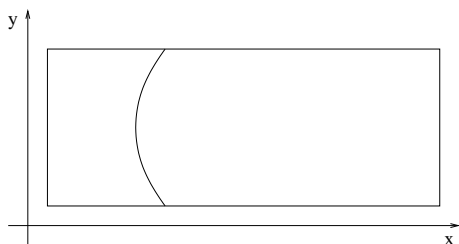


Figura 3. Representação da interface sólido-líquida na ampola.

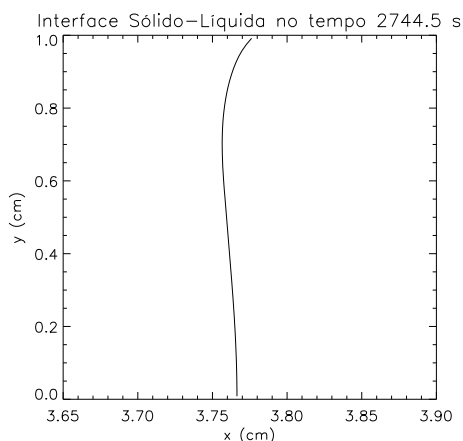


Figura 4. Posição da interface calculada através da interpolação para valores de fração líquida iguais a 0.5.

uma malha de discretização de 60 por 300 células. Adotou-se velocidade de crescimento de 50 mm/h e gradiente de temperatura do forno de 200° C/cm. A simulação levou 3645.4 s para ser completada e os dados foram analisados no tempo 2744.5 s, quando aproximadamente 75% do material já estava solidificado.

Essa abordagem inicial adotada consistia em localizar a região *mushy* e realizar uma interpolação para estabelecer os locais nos quais a fração líquida era igual a 0.5. Essa curva de nível determinava a posição da interface sólido-líquida. A figura 4 ilustra um exemplo interface calculada a partir da simulação. A partir dessa interface era realizada a aproximação das derivadas por diferenças finitas para o cálculo da curvatura através da equação 6.

Um dos problemas encontrados é como determinar a posição da interface de maneira mais apropriada. O cálculo da curva nível apresenta problemas quando a interface não é bem comportada, apresentando variações no valor da fração líquida, ou seja, quando ela não decai em direção à região

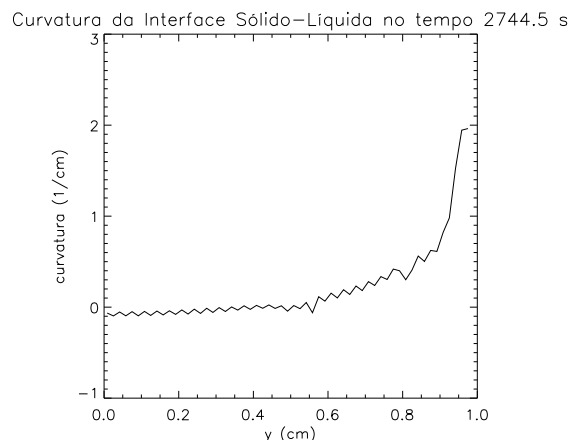


Figura 5. Curvatura da interface sólido-líquida em determinados instantes de solidificação, calculada através da aproximação das derivadas da equação de curvatura por diferenças finitas.

líquida e também quando há bolhas e/ou inclusões no material. Outro problema encontrado é a avaliação da curvatura, como se pode notar na figura 5, os valores de curvatura apresentam oscilações que, em sua maior parte, são ruídos. Embora existam diversos métodos para a suavização desses ruídos, optou-se por pesquisar uma outra abordagem que pudesse atacar diretamente o problema sem a necessidade de utilizar técnicas adicionais para o tratamento dos resultados obtidos.

4. Nova abordagem para a localização da interface e análise de sua morfologia

Essa abordagem trabalha com o conceito de interfaces celulares, ou seja, a interface é determinada para cada célula da malha de discretização durante a simulação. Consequentemente todas as formulações apresentadas nessa seção são calculadas para cada célula.

O primeiro passo é o cálculo do gradiente de temperatura, que determina a direção do crescimento e estabelece uma interface que é normal a esse gradiente. A partir do gradiente de temperatura

$$\nabla T(x, y) = \frac{\partial T}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \vec{j}, \quad (7)$$

pode-se obter facilmente a tangente do ângulo Φ da interface,

$$\tan \Phi = -\frac{\frac{\partial T}{\partial x}}{\frac{\partial T}{\partial y}}. \quad (8)$$

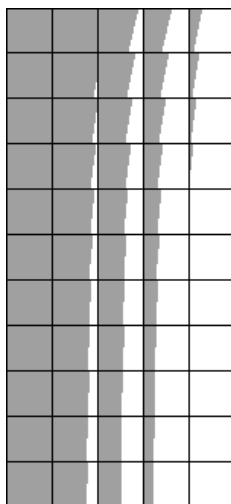


Figura 6. Localização das interfaces celulares. Trecho correspondente às 11 linhas superiores da região *mushy*



Figura 7. Solidificação de cerca de 50 % da ampola, no instante 2048.4 s.

Sabendo-se qual a inclinação da interface e com o conhecimento da fração líquida pode-se estabelecer qual a posição exata da interface, de modo que a área ocupada pelo líquido dentro da célula analisada corresponda à fração líquida. Desse modo a região *mushy* é particionada em pequenas porções sólidas em meio ao líquido, como pode ser verificado na figura 6, onde a área mais escura indica o estado sólido e a mais clara o líquido. Foram adotadas as mesmas condições de crescimento utilizadas nos testes anteriores. A região *mushy* apresentou, no tempo 2744.5s, uma largura de 5 colunas.

Realizando simulações com alterações nos parâmetros de crescimento, por exemplo utilizando um gradiente de temperatura de 50°C/cm , pôde-se obter interfaces com uma região *mushy* de 27 colunas. Esse resultado pode ser observado na figura 7 que mostra toda a ampola no instante 2048.4s, quando cerca de 50 % do material estava solidificado. Parte dessa região foi detalhada na figura 8.

Nesse ponto pode ser efetuado outro cálculo que é o perímetro da interface. Definiu-se como perímetro da in-

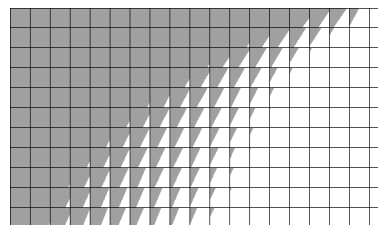


Figura 8. Localização das interfaces celulares. Trecho correspondente às 11 linhas superiores de parte da região *mushy*.

terface o contato do material sólido com o meio líquido.

Com base nas informações a respeito da variação da morfologia da interface, no decorrer do tempo, pode-se estabelecer um critério para a determinação do fator de correção da temperatura de solidificação. Uma possibilidade seria a redução da temperatura de solidificação quando houver um incremento no perímetro da interface, uma vez que seria necessário um aumento na energia para a formação extra de interface.

5. Considerações finais

Pretende-se incorporar os resultados obtidos, em relação à morfologia da interface, na realização de simulações que possam reproduzir as condições de super-resfriamento constitucional. A expectativa é, portanto, obter outras formas de interface como a colunar ou celular.

Espera-se que, a partir do momento que dados referentes à área e ao perímetro da interface realmente a simulação e influenciem a deposição de sólido na interface, ocorra alteração no aspecto da interface.

Estima-se que, no resultados obtidos anteriormente, a interface com porções sólidas esparsas provavelmente seja substituída por outra morfologia ditada por regiões preferenciais de crescimento, nas quais os sólidos iriam-se agrupar. Tal fato ocorreria em função da mudança da temperatura de solidificação, a qual iria favorecer o crescimento em determinados locais e inibir em outros.

Referências

- [1] Brice, J. C. *Crystal growth processes*. New York: John Wiley and Sons, 1986. 298p.
- [2] Chalmers, B. *Principles of solidification* New York: John Wiley & Sons, 1964. 319p.
- [3] Crank, J. *Free and moving boundary problems*. Oxford: Clarendon, 1984.

- [4] Gilman, J. J. *The art and science of growing crystals*. New York: John Wiley & Sons, 1963. 493p.
- [5] Hyman, J. M. Numerical methods for tracking interfaces. *Physica D*, v.12, n.3, p.396-407, jan. jul. 1980.
- [6] Langer, J. S. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Review of Modern Physics*, v.52, n.1, p., jan. 1980.
- [7] Pamplin, B. R. *Crystal growth*. Oxford: Pergamon, 1975.
- [8] Ye, T.; Shyy, W.; Chung, J. N. A fixed-grid, sharp-interface method for bubble dynamics and phase change. *Journal of Computational Physics*, v.174, p.781-815, 2001.