



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais

Modelo Analítico de Microssegregação na
Solidificação de Ligas Binárias Considerando
o Efeito Soret

José Elias dos Santos Filho

Março - 2020

JOSÉ ELIAS DOS SANTOS FILHO

Modelo Analítico de Microsegregação na Solidificação de Ligas Binárias Considerando o Efeito Soret

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Nível Doutorado, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como requisito regulamentar para obtenção do título de doutor.

Área de Concentração:

Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Romulo Adolfo Heringer Ferreira

João Pessoa - PB

Março - 2020

S237m Santos Filho, José Elias dos.

Modelo Analítico de Microsegregação na Solidificação de Ligas Binárias Considerando o Efeito Soret / José Elias dos Santos Filho. - João Pessoa, 2020.

111 f. : il.

Orientação: Romulo Adolfo Heringer Ferreira.

Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Microsegregação. 2. Efeito Soret. 3. Solidificação. 4. Modelagem Matemática. 5. Termodinâmica. I. Ferreira, Romulo Adolfo Heringer. II. Título.

UFPB/BC

José Elias dos Santos Filho

Modelo Analítico de Microsegregação na Solidificação de Ligas Binárias Considerando o Efeito Soret

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Nível Doutorado, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba como requisito regulamentar para obtenção do título de doutor.

Trabalho aprovado. João Pessoa-PB, 23 de março de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Romulo Adolfo Heringer Ferreira
UFSC e PPCEM (Orientador)

Prof. Dr. Danniell Ferreira de Oliveira
UFPB/PPCEM

Prof.^a Dra. Renate Maria Ramos Wellen
UFPB/PPCEM

Prof. Dr. Cláudio Alves de Siqueira Filho
UFPB

Prof. Dr. Carlos Alberto Almeida
UFPB

Prof. Dr. Juarez Everton de Farias Aires
IFPB



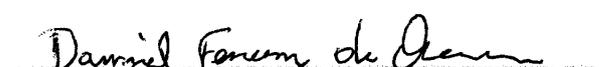
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Ata de DEFESA DE TESE DE DOUTORADO apresentada pelo aluno
JOSÉ ELIAS DOS SANTOS FILHO no dia 23 de março de 2020.

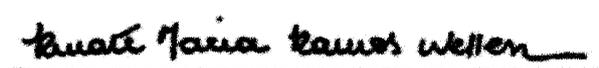
Às nove horas do dia vinte e três de março de dois mil e vinte, reuniram-se em videoconferência, através do endereço eletrônico <https://join.skype.com/S4AC4tAXHV2Q>, os membros da Banca Examinadora de Defesa de Doutorado, a saber: Prof. Dr. ROMULO ADOLFO HERINGER FERREIRA (UFSC, UFPB/PPCEM, Orientador, Presidente), Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA (UFPB/PPCEM, Examinador Interno), Profa. Dra. RENATE MARIA RAMOS WELLEN (UFPB/PPCEM, Examinadora Interna), Prof. Dr. CLÁUDIO ALVES DE SIQUEIRA FILHO (UFPB, Examinador Externo ao Programa), Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GOMES DE ALMEIDA (UFPB, Examinador Externo ao Programa), Prof. Dr. JUAREZ EVERTON DE FARIAS AIRES (IFPB, Examinador Externo à Instituição), a fim de avaliarem a tese de Doutorado do candidato JOSÉ ELIAS DOS SANTOS FILHO, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, intitulada "MODELO ANALÍTICO DE MICROSSEGREGAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS CONSIDERANDO O EFEITO SORÉT". A reunião foi realizada por videoconferência em conformidade com o Artigo 3º, parágrafo 1º, da Portaria 090/GR/REITORIA/UFPB, de 17 de março de 2020. Abertos os trabalhos, o candidato apresentou a defesa de sua tese, durante a qual todos puderam acompanhar, em tempo real, tanto o candidato quanto uma sequência de slides usada por ele em apoio. A seguir passou-se à seção de questões e comentários de cada membro da banca. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, permaneceram conectados apenas os membros da Comissão Examinadora, que deliberou e emitiu o seguinte parecer: CANDIDATO APROVADO, devendo efetuar correções menores apontadas no manuscrito. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada por todos os membros da Banca e pelo discente.



Prof. Dr. ROMULO ADOLFO HERINGER FERREIRA
UFPB/PPCEM - Presidente, Orientador



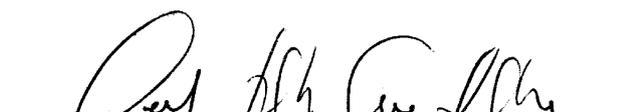
Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
UFPB/PPCEM - Examinador Interno



Prof. Dra. RENATE MARIA RAMOS WELLEN
UFPB/PPCEM - Examinador Interno



Prof. Dr. CLÁUDIO ALVES DE SIQUEIRA FILHO
UFPB - Examinador Externo ao PPCEM



Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GOMES DE ALMEIDA
UFPB - Examinador Externo ao PPCEM



Prof. Dr. JUAREZ EVERTON DE FARIAS AIRES
IFPB - Examinador Externo



JOSÉ ELIAS DOS SANTOS FILHO (Discente)

Dedicatória

Dedico esse estudo a minha esposa **Josineide Lima**, por acreditar em mim e investir em nossos projetos e sonhos.

Aos meus filhos **Arthur Henrique, Felipe Gabriel e Anna Júlia**, que são a motivação necessária para minhas realizações.

“A felicidade só é real quando compartilhada.”

(Christopher McCandless)

Agradecimentos

Durante essa jornada em que fiz essa pesquisa, percebi que muitas pessoas sempre estiveram ao meu lado e aprendi que é melhor caminhar atrás acompanhado do que na frente sozinho. Aproveito esse espaço para agradecer a familiares e amigos que, de alguma forma, contribuíram para conclusão deste trabalho.

Primeiramente agradeço a **Deus**, que permitiu que tudo fosse realizado ao longo de minha vida e não somente nestes anos como doutorando, mas em todos os momentos.

Aos meus pais **Nadir Nunes** e **José Elias**, pelo apoio e dedicação durante toda minha vida, me incentivando a estudar e alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos **Verônica Elias** e **Ridan Elias**, pela amizade e incentivo sempre que precisei.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Romulo Adolfo Heringer Ferreira**, por compartilhar seu conhecimento sempre de forma paciente, contribuindo para que eu conseguisse sanar minhas dificuldades e pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo.

Ao amigo **Sérgio de Albuquerque**, pela amizade e parceria nos estudos sempre com o espírito colaborativo e compartilhando dos inúmeros desafios enfrentados durante todo o curso de doutorado.

Ao professor **Prof. Dr. Lenimar Nunes de Andrade**, pela generosidade de compartilhar seu ambiente de trabalho dando-me suporte para realização dessa tese.

Aos amigos professores **Eduardo Gonçalves, Antonio Sales, Valdenilza Ferreira, João Batista Parente, Antônio Joaquim, Rogéria Gaudencio, João Filadelfo, Gilmara Alves e Frederico Matias**, por acompanharem de perto essa minha trajetória, compartilharem suas experiências e por me incentivarem a sempre seguir em frente.

A minha querida sogra **Maria das Dores**, por sua generosidade, humildade e pelo apoio necessário em um momento que tanto precisei.

Ao amigo **Severino Martins**, nordestino arretado que sempre me incentivou compartilhando suas histórias de vida.

Aos meus **tios e tias, primos e primas, cunhados e cunhadas**, por mostrarem que uma família é unida pelo espírito e não pelo sangue.

A minha **Fraternidade Franciscana**, pelas orações e compreensão pelos dias de minha ausência nos encontros.

Aos meus amigos e colegas do **Departamento de Ciências Exatas** da UFPB, que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Aos **Docentes e Discentes** do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFPB, pela dedicação e comprometimento com o ensino e pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

***“Recebe, Senhor, minha liberdade inteira.
Recebe minha memória, minha inteligência
e toda a minha vontade. Tudo que tenho ou possuo,
de ti me veio; tudo te devolvo e entrego sem reserva
para que a tua vontade tudo governe. Dai-me somente teu amor
e tua graça e nada mais te peço, pois já serei bastante rico.”
(Santo Inácio de Loyola)***

Resumo

Atualmente os modelos matemáticos aplicáveis à solidificação de ligas metálicas, em sua maioria, desprezam a termodifusão (efeito Soret). Porém, alguns trabalhos têm surgido indicando haver influência detectável deste efeito em condições específicas. Necessita-se, porém, de estudos mais abrangentes, no intuito de mapear as condições em que o efeito da termodifusão passa a ser importante para a microestrutura resultante de solidificação. Nesta tese, um modelo matemático foi proposto para microsegregação durante a solidificação de uma liga binária incluindo o efeito Soret. Um volume de controle micrométrico foi definido entre dois braços de dendritas secundárias semelhantes ao modelo de Gulliver-Scheil. Ao contrário do sistema fechado de Gulliver e de Scheil, no presente trabalho, o soluto difunde-se através da fronteira do sistema acionado por gradiente térmico. Equações para difusão térmica e de soluto, em regime transiente, juntamente com um conjunto de hipóteses, constituíram o presente modelo e foram resolvidas analiticamente. Um número adimensional \mathcal{H} foi definido em decorrência do modelo proposto em que correlaciona a termodifusão, a transferência de calor e a quantidade de soluto segregado devido à solidificação, atuando como parâmetro indicador da intensidade da segregação associada à termodifusão. No caso em que $\mathcal{H}=0$, isto é, no caso em que a termodifusão é ignorada na microsegregação o modelo proposto se reduz ao modelo de Gulliver-Scheil. Nosso modelo pode ser amplamente utilizado no estudo da redistribuição de soluto e permite uma análise direta da relevância da contribuição da termodifusão para a microsegregação durante a solidificação de uma liga binária.

Palavras-chave: Microsegregação; Efeito Soret; Solidificação; Modelagem Matemática; Termodinâmica.

Abstract

Currently, the mathematical models applicable to the solidification of metallic alloys, in their majority, disregard thermo diffusion (Soret effect). However, some studies have emerged indicating that there is a detectable influence of this effect under specific conditions. However, more comprehensive studies are needed in order to map the conditions in which the effect of thermodiffusion becomes important for the microstructure resulting from solidification. In this thesis, a mathematical model was proposed for microsegregation during the solidification of a binary alloy including the Soret effect. A micrometric control volume was defined between two secondary dendrite arms similar to the Gulliver-Scheil model. Unlike the closed system of Gulliver and Scheil, in the present work, the solute diffuses across the boundary of the system driven by a thermal gradient. Equations for thermal and solute diffusion, in transient regime, together with a set of hypotheses, constituted the present model and were solved analytically. A dimensionless number \mathcal{H} was defined as a result of the proposed model in which it correlates thermodiffusion, heat transfer and the amount of solute secreted due to solidification, acting as an indicator of the intensity of segregation associated with thermodiffusion. In the case where $\mathcal{H}=0$, that is, in the case in which the thermal diffusion is ignored in the micro-segregation, the proposed model is reduced to the Gulliver-Scheil model. Our model can be widely used in the study of the redistribution of solute and allows a direct analysis of the relevance of the contribution of thermodiffusion to the microsegregation during the solidification of a binary alloy.

Keywords: Microsegregation; Soret Effect; Solidification; Mathematical Modeling; Thermodynamics.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação.	30
Figura 2 – Energia livre de Gibbs para as fases líquida e sólida de uma substância pura em função da temperatura.	32
Figura 3 – Energia livre das duas fases, sólido e líquido, em função da composição C_B destacando a condição de equilíbrio quando existir.	34
Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases simples que mostra a região onde as duas fases, sólida e líquida, coexistem.	35
Figura 5 – Diagrama de equilíbrio de fases da liga Estanho-Bismuto ($Sn - Bi$).	36
Figura 6 – Esquema dos gradientes de temperatura e de concentração que podem existir em um sistema binário.	37
Figura 7 – Mudança nas curvas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> no diagrama de equilíbrio de fases, devido a contribuição da curvatura.	39
Figura 8 – Ilustração do aprisionamento de soluto para uma interface sólido-líquido difusa. Observe que a maior velocidade (lado direito) mais átomos de soluto estão “presos” no sólido.	40
Figura 9 – Radiografia de raios X de solidificação direcional de cima para baixo. A imagem é no momento de 35s depois que a frente de solidificação entra no campo de visão.	41
Figura 10 – Radiografias normalizadas mostrando a distribuição de soluto para solidificação (a) de cima para baixo e (b) de baixo para cima.	43
Figura 11 – Volume de Controle entre o espaçamento de uma estrutura de braços de dendritas secundárias em forma retangular durante a solidificação.	54
Figura 12 – Ilustração geométrica da simetria estabelecida em torno do eixo $\lambda_2/2$	55
Figura 13 – Ilustração geométrica de uma vizinhança \mathcal{V} do volume de controle.	57
Figura 14 – Ilustração geométrica da distribuição da concentração com base no modelo de Gulliver-Scheil.	58
Figura 15 – Ilustração da redistribuição de soluto no elemento de volume no modelo de microsegregação com efeito Soret.	59
Figura 16 – Ilustração geométrica do coeficiente de termodifusão nas temperaturas T_f e T_r	65

Figura 17 – Ilustração geométrica do comportamento da curva g_s de microsegregação do modelo com efeito Soret, no caso em que $\mathcal{H} < 0$. As curvas $1 - G(T)F(T_0)E(T_0)$ e $1 - G(T)F(T_e)E(T_e)$ são as expressões presentes na desigualdade (3.44).	69
Figura 18 – Ilustração geométrica do comportamento da curva g_s de microsegregação do modelo com efeito Soret, no caso em que $\mathcal{H} > 0$. As curvas $1 - G(T)F(T_e)E(T_e)$ e $1 - G(T)F(T_0)E(T_0)$ são as expressões presentes na desigualdade (3.49).	70
Figura 19 – Ilustração geométrica das retas <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> para a liga $Sn - 35\%Pb$	71
Figura 20 – Relação entre a fração de sólido e temperatura da liga $Sn - 35\%Pb$ para o modelo de Gulliver-Scheil, o modelo com efeito Soret e a regra da alavanca, respectivamente.	73
Figura 21 – Diferença entre as frações de sólido do modelo de Gulliver-Scheil e o modelo com efeito Soret para a liga $Sn - 35\%Pb$	73
Figura 22 – Ilustração do comportamento da curva da fração de sólido definida pelo modelo com efeito Soret simplificado com $\mathcal{H} > 0$	75
Figura 23 – Ilustração do comportamento da curva da fração de sólido definida pelo modelo com efeito Soret simplificado com $\mathcal{H} < 0$	75
Figura 24 – Curva de solidificação da liga $50\%atBi - 50\%atPb$, com $\mathcal{H} = 3,78 \times 10^{-5}$	76
Figura 25 – Curva de solidificação da liga $50\%atSn - 50\%atPb$, com $\mathcal{H} = -2,92 \times 10^{-5}$	76
Figura 26 – Diferença entre as frações de sólido determinada pelos modelos para a liga $50\%atBi - 50\%atPb$	77
Figura 27 – Diferença entre as frações de sólido determinada pelos modelos para a liga $50\%atSn - 50\%atPb$	78
Figura 28 – Ilustração das curvas de solidificação definida pelo modelo de Gulliver-Scheil, modelo da regra da alavanca e o modelo com efeito Soret para diferentes valores de $\mathcal{H} > 0$	83
Figura 29 – Ilustração das curvas de solidificação definida pelo modelo de Gulliver-Scheil, modelo da regra da alavanca e o modelo com efeito Soret para diferentes valores de $\mathcal{H} < 0$	83
Figura 30 – Ilustração do comportamento da curva da fração de líquido definida pelo modelo com efeito Soret com $\mathcal{H} > 0$	84
Figura 31 – Ilustração do comportamento da curva da fração de líquido definida pelo modelo com efeito Soret para $\mathcal{H} < 0$	84
Figura 32 – Diagrama de fases da liga binária $Sn - Bi$	100

Figura 33 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atBi.	100
Figura 34 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Cd	101
Figura 35 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atCd.	101
Figura 36 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Zn	102
Figura 37 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atZn.	102
Figura 38 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Pb	103
Figura 39 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atPb com temperatura média $T_M = 568,15$. 103	
Figura 40 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Pb	104
Figura 41 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atPb com temperatura média $T_M = 723,15$. 104	
Figura 42 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Ga	105
Figura 43 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atGa.	105
Figura 44 – Diagrama de fases da liga binária Bi - Pb	106
Figura 45 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atBi - 50%atPb.	106
Figura 46 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Hg	107
Figura 47 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atHg.	107
Figura 48 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Bi	108
Figura 49 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 2,3%atBi - 97,7%atSn.	108
Figura 50 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Au	109
Figura 51 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 0,04%atAu - 99,96%atSn.	109
Figura 52 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Au	110
Figura 53 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 90%atAu - 10%atSn.	110
Figura 54 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Au	111
Figura 55 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 95%atCo - 5%atSn.	111

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades físicas da liga $Sn - Bi$	71
Tabela 2 – Fator de termodifusão em misturas selecionadas. Valores experimental ($\alpha_{T_{exp}}$) e calculado ($\alpha_{T_{cal}}$) segundo Eslamian, Sabzi e Saghir (2010). Sinal positivo de α_T indica que o primeiro componente se concentra no lado de maior temperatura. Valor do coeficiente de Soret $S_T = \alpha_T/T$ também são listadas.	80
Tabela 3 – Intervalo de ordem de grandeza do número adimensional \mathcal{H} , para ligas binárias da tabela 2, de acordo com os dados experimentais.	81
Tabela 4 – Valor do parâmetro adimensional \mathcal{H} para diferentes ligas binárias com base nos dados experimentais da tabela 2.	82
Tabela 5 – Diferença entre as frações de sólido eutético, $g_s(T_{eut})$, obtidas pelos modelo de microsegregação com efeito Soret e de Gulliver-Scheil.	85
Tabela 6 – Diferença entre as frações de sólido eutético, $g_s(T_{eut})$, obtidas pelos modelo de microsegregação com efeito Soret e de Gulliver-Scheil, para diferentes valores de \mathcal{H}	86
Tabela 7 – Propriedades físicas da liga $50\%atSn - 50\%atBi$	100
Tabela 8 – Propriedades físicas da liga $50\%atSn - 50\%atCd$	101
Tabela 9 – Propriedades físicas da liga $50\%atSn - 50\%atZn$	102
Tabela 10 – Propriedades físicas da liga $50\%atSn - 50\%atPb$	103
Tabela 11 – Propriedades físicas da liga $50\%atSn - 50\%atPb$	104
Tabela 12 – Propriedades físicas da liga $50\%atSn - 50\%atGa$	105
Tabela 13 – Propriedades físicas da liga $50\%atBi - 50\%atPb$	106
Tabela 14 – Propriedades físicas da liga $50\%atSn - 50\%atHg$	107
Tabela 15 – Propriedades físicas da liga $2,3\%atBi - 97,7\%atSn$	108
Tabela 16 – Propriedades físicas da liga $0,04\%atAu - 99,96\%atSn$	109
Tabela 17 – Propriedades físicas da liga $90\%atAu - 10\%atSn$	110
Tabela 18 – Propriedades físicas da liga $95\%atCo - 5\%atSn$	111

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Escopo	26
1.2	Objetivos	26
1.2.1	Objetivo Geral	26
1.2.2	Objetivos Específicos	27
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	29
2.1	Solidificação de Ligas Binárias	29
2.1.1	Solidificação no Equilíbrio	30
2.1.2	Diagrama de Equilíbrio de Fases	33
2.1.3	Solidificação Fora do Equilíbrio	37
2.2	Estrutura Dendrítica	39
2.2.1	Microsegregação	42
2.2.2	Modelos Matemáticos de Microsegregação	43
2.3	Efeito Soret ou Termodifusão	45
2.3.1	Aspectos Históricos sobre o Efeito Soret	45
2.3.2	Termodifusão em uma Mistura Binária	47
2.3.3	O Coeficiente de Soret	48
2.3.4	A Influência do Efeito Soret	49
3	MODELO ANALÍTICO PARA MICROSSEGREGAÇÃO COM EFEITO Soret	53
3.1	Modelagem Física	54
3.2	Modelagem Matemática	58
3.2.1	Balanço de Solute Unidimensional no Instante t	58
3.2.2	Balanço de Solute numa Microestrutura Fixa com Difusão Nula no Sólido	60
3.2.3	Avaliação do Termo Fonte (\dot{C}) Devido à Termodifusão	60
3.2.4	Termodifusão Como Termo Fonte no Balanço de Solute	63
3.3	Um Parâmetro Adimensional para o Efeito Soret na Solidificação	66
3.4	Comportamento da Curva de Microsegregação com Efeito Soret	67
3.4.1	Caso 1: $\mathcal{H} < 0$	67

3.4.2	Caso 2: $\mathcal{H} > 0$	68
3.5	Uma Aplicação do Modelo de Microsegregação com Efeito Soret	70
3.6	Modelo de Microsegregação com Efeito Soret Simplificado	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1	Estimativa de Ordem de Grandeza do Parâmetro \mathcal{H}	79
4.2	Análise Comparativa Quantitativa	82
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	87
5.1	Conclusões	87
5.2	Perspectivas para Trabalhos Futuros	88
	REFERÊNCIAS	91
	 APÊNDICES	 97
	APÊNDICE A – PROPRIEDADES FÍSICAS DAS LIGAS BINÁRIAS	99
A.1	Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atBi	100
A.2	Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atCd	101
A.3	Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atZn	102
A.4	Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atPb- $T_M = 568,15K$.	103
A.5	Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atPb- $T_M = 723,15K$.	104
A.6	Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atGa	105
A.7	Propriedades Físicas da Liga 50%atBi - 50%atPb	106
A.8	Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atHg	107
A.9	Propriedades Físicas da Liga 2,3%atBi - 97,7%atSn	108
A.10	Propriedades Físicas da Liga 0,04%atAu - 99,96%atSn	109
A.11	Propriedades Físicas da Liga 90%atAu - 10%atSn	110
A.12	Propriedades Físicas da Liga 95%atCo - 5%atSn	111

1 Introdução

O processo de solidificação desempenha um papel importante na metalurgia, pois determina as propriedades físicas e mecânicas das peças solidificadas. Na maioria dos processos industriais, os materiais se solidificam dentro de um intervalo de temperatura, passando por uma transformação de fase.

As microestruturas de solidificação influenciam diretamente as propriedades do material. Não só o padrão da própria microestrutura (células, dendritas, inclusões, porosidade e compostos intermetálicos), mas também a distribuição dos seus componentes químicos (segregação) influenciam fortemente as propriedades mecânicas (MEZA et al., 2013). A diferença de solubilidade nas diferentes fases induz a redistribuição do soluto, principalmente durante a solidificação. Além das diferenças de composição entre as fases (líquida e sólida) associadas à solubilidade inerente a cada uma delas, há também a distribuição heterogênea de componentes ao longo de uma mesma fase. Existem dois tipos de segregação: (i) a microsegregação, em que a segregação é observada em cada fase diferente, na escala de suas menores estruturas, e a (ii) macrosegregação, que é a segregação envolvendo uma escala maior, ao longo do corpo solidificado, e está normalmente associada ao movimento convectivo do líquido segregado, durante o processo de solidificação.

A morfologia mais comum na solidificação de ligas metálicas é a morfologia dendrítica (FLEMINGS, 1974). Durante o período de solidificação local, a microestrutura dendrítica modifica-se tanto em seu formato quanto de tamanho, ocasionando o transporte de soluto na região interdendrítica por difusão, devido ao acúmulo de soluto na base da dendrita, ou até mesmo pela convecção no líquido interdendrítico. Consequentemente ocorre a microsegregação devido a não uniformidade da distribuição de soluto na liga.

De acordo com Ferreira (1996, p. 33):

A mudança de fase líquido/sólido em ligas binárias envolve o transporte de espécies químicas, de energia, e de quantidade de movimento através da difusão e da convecção. A convecção tem origens tais como o avanço da frente de solidificação, a contração (ou expansão) devida à mudança de fase e a variação de densidade das fases com a temperatura e com a concentração de soluto (convecção natural quando no líquido). Em alguns casos, reações químicas e processos eletromagnéticos também estão presentes. Estes fenômenos ocorrem simultaneamente e cada um afeta e é afetado por todos os outros num complexo acoplamento.

Desta forma, a modelagem matemática tornou-se uma ferramenta indispensável para auxiliar pesquisas na área de solidificação, cuja investigação exige um esforço interdisciplinar nos campos da física, química, fenômenos de transporte e ciência dos materiais. Existem na literatura, modelos matemáticos para obtenção das composições do líquido e do sólido interdendrítico, tais como regra da alavanca (DANTZIG; RAPPAZ, 2009), Gulliver-Scheil (GULLIVER, 1913), Brody-Flemings (BOWER; BRODY; FLEMINGS, 1966) e o modelo de Yoo-Viskanta (YOO; VISKANTA, 1997).

Wang e Beckermann trazem, (WANG; BECKERMANN, 1993), uma boa revisão dos modelos aplicáveis à microsegregação. Dois modelos limitantes de microsegregação, em que a análise da redistribuição de soluto é tratada de forma simples, foram bem estabelecidos. O primeiro modelo é a conhecida regra da alavanca, onde a mistura local de soluto é assumida completa tanto na fase sólida quanto na fase líquida. O segundo modelo é o de Gulliver-Scheil, desenvolvido inicialmente por Gulliver, (GULLIVER, 1913), e depois por Scheil, (SCHEIL, 1942), onde assume-se que nenhuma difusão ocorre no sólido e que a difusão do soluto no líquido é completa. Esse modelo tem sido utilizado como uma das referências teóricas mais importantes para a validação de modelos de estudos de microsegregação. Uma vez que o modelo de Gulliver-Scheil não pressupõe a difusão no sólido, Brody e Flemings, (BOWER; BRODY; FLEMINGS, 1966), apresentaram um modelo que quantifica o efeito da difusão no sólido (difusão reversa) no regime intermediário entre os casos de Gulliver-Scheil e da regra de alavanca.

Ogilvy e Kirkwood (1987), ampliaram o modelo de Brody-Flemings para a previsão da microsegregação dendrítica em ligas, mantendo as condições do modelo original, mas admitindo o engrossamento (*coarsening*) do braço de dendrita que é observado durante a solidificação. Já Mortensen (1989), realizou um estudo analítico da influência do espessamento pelo engrossamento na microsegregação. Esses trabalhos demonstraram que o engrossamento do braço dendrítico afeta significativamente o processo de redistribuição de soluto. Diversos modelos de microsegregação foram desenvolvidos levando-se em conta outros fenômenos físicos. Destacamos aqui os trabalhos de (BATTLE; PEHLKE, 1990), (MORTENSEN, 1991), (SUNDARRAJ; VOLLER, 1993), (VOLLER; SUNDARRAJ, 1993), (YOO; VISKANTA, 1997), (KRAFT; CHANG, 1998), (VOLLER; BECKERMANN, 1999), (VOLLER, 1999), (VOLLER, 2000), (YH; KS; EP, 2001), (ZHANG et al., 2005), (SAMARAS; HAIDEMENOPOULOS, 2007).

Um dos fenômenos físicos na solidificação de uma liga binária, é a difusão das espécies químicas devido ao gradiente de temperatura estabelecido e que é de-

nominado efeito Soret, ou simplesmente termodifusão. Este efeito é o movimento das partículas para o lado frio ou quente do gradiente de temperatura, o que torna o problema mais complexo. Uma vez que o gradiente de temperatura no líquido é frequentemente elevado, a termodifusão não é necessariamente insignificante podendo ter uma influência considerável sobre a composição do líquido e o produto final solidificado (JAFAR-SALEHI; ESLAMIAN; SAGHIR, 2016).

O efeito Soret tem sido estudado por muitos anos, tanto experimentalmente como por simulações computacionais. Rahman e Saghir (2014) propuseram uma revisão histórica detalhada dos trabalhos, enfocando diferentes aspectos do efeito Soret. Recentemente, Satheesh e Mohan (2017) analisaram numericamente um fluxo convectivo misto duplo-difusivo (efeito combinado dos gradientes de temperatura e concentração) em estado estacionário bidimensional em uma cavidade quadrada com o efeito Soret. Eles observaram que com o aumento no número de Ri (Richardson), o efeito Soret desempenha um papel essencial na difusão de concentração. Lagra et al. (2018) investigaram analiticamente e numericamente a convecção térmica termosolutal dentro de uma camada fluida superficial sujeita a gradientes verticais de temperatura e soluto na presença do efeito Soret.

Queremos evidenciar aqui o trabalho realizado por Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2016). Eles utilizaram um método dos elementos finitos para resolver as equações de transporte para transferência de calor e o fluxo de fluido, com e sem o efeito Soret, na solidificação vertical de uma liga binária, $Sn - 35\%pBi$, em formato de uma haste. Eles observaram que, além de uma distribuição de concentração mais uniforme, existe uma diferença na composição da haste solidificada na presença da termodifusão, bem como uma diminuição no tempo de solidificação em comparação com a solidificação da haste sem o efeito Soret. Um resultado obtido pelos autores, e que nos é de bastante interesse para justificar nosso trabalho, é que a fração da fase sólida na zona pastosa aumenta em função do efeito da termodifusão em comparação com o caso sem o efeito da termodifusão.

Como vimos, os modelos matemáticos para microsegregação durante a solidificação de uma liga binária não levam em consideração o efeito da termodifusão. Diante do contexto apresentado, a justificativa para a presente pesquisa acadêmica é a necessidade de expressar, de forma analítica, a influência da termodifusão na microsegregação.

A importância do estudo é devido a viabilidade de elaborar um modelo matemá-

tico, em escala microscópica, afim de modelar a microsegregação durante solidificação de uma liga binária $A - B$ qualquer, considerando o efeito Soret.

Defendemos a tese de que o modelo analítico de microsegregação com efeito Soret, proposto nesse trabalho, é mais adequado para o estudo da redistribuição de soluto, por ser mais condizente com os fenômenos físicos presentes no processo de solidificação de uma liga, comparado com o modelo de microsegregação de Gulliver-Scheil. Além disso, busca-se obter uma ferramenta analítica para estabelecer de maneira formal a influência ou não da termodifusão na microsegregação.

No capítulo 2 deste trabalho, apresentamos uma fundamentação teórica de maneira simples e direta para que sirva como requisito base para a leitura do presente trabalho. Encontra-se, ainda, fundamentos da solidificação para ligas binárias, diagrama de fases, estrutura dendrítica e a segregação de soluto. Introduzimos também uma breve exposição sobre o efeito Soret (ou termodifusão), destacando alguns aspectos históricos e descrevendo algo sobre o estudo do comportamento transitório da termodifusão realizada por Groot e Mazur (2013), com base na termodinâmica de processos irreversíveis.

O capítulo 3 é destinado à modelagem da problemática em estudo, expondo todas as informações da física envolvida e elencando as condições iniciais implicadas. Neste capítulo encontra-se o desenvolvimento do modelo matemático da microsegregação levando em consideração o efeito Soret.

O capítulo 4 é destinado aos resultados e discussões do modelo proposto, a fim de averiguar a validade de nossa tese. Já no capítulo 5 encontra-se a conclusão do nosso trabalho.

1.1 Escopo

O presente trabalho integra um esforço de nosso grupo de pesquisa para a avaliação do efeito da termodifusão durante a solidificação de ligas metálicas. Neste contexto, inicialmente, focaremos a atenção à microsegregação de ligas binárias.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é o de elaborar um modelo matemático para a microsegregação de soluto durante a solidificação de uma liga binária, considerando o efeito Soret.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um modelo físico em conformidade com a solidificação de uma liga binária em uma região interdendrítica, levando em consideração o fluxo de soluto através fronteira do sistema analisado devido a termodifusão.
- Elaborar um modelo matemático de microsegregação em conformidade com a solidificação de uma liga binária levando em consideração o efeito Soret.
- Investigar por meio da análise quantitativa e de ordem de grandeza, com base em dados experimentais, a contribuição do efeito Soret na microsegregação em comparação com o modelo de Gulliver-Scheil.

2 Fundamentação Teórica

A solidificação é um fenômeno de transformação de fase em que uma substância passa de sua fase líquida para a fase sólida. Tal fenômeno é de conhecimento popular, pois já nos deparamos, em nossa rotina do dia a dia, com a necessidade de produção, por exemplo, de cubos de gelo. Poucos observam que muitos dos produtos que utilizamos passaram por um processo de solidificação durante sua fabricação. De acordo com Garcia (2007), não se tem registro exato de quando foram obtidas as primeiras peças metálicas fundidas, no entanto, registros históricos indicam que isso pode ter ocorrido num período anterior a Idade de Bronze, ou seja, no período compreendido entre 5000 e 3000 a.C. A fundição, desde então, passou a estar cada vez mais presente na história da evolução da humanidade. Com exceção dos artigos produzidos por técnicas de metalurgia do pó e dos fabricados por processos de eletrodeposição, todos os demais processos de manufatura de peças e componentes metálicos passam, pelo menos uma vez, pelo processo de solidificação (OHNO, 1988).

Uma melhor compreensão da natureza dos fenômenos de solidificação e das microestruturas produzidas certamente ajudou a aumentar o uso de materiais fundidos. Segundo Garcia (2007), o interesse da comunidade acadêmica pela solidificação extrapolou a fronteira da área da engenharia de materiais e metalúrgica, tal interesse de compreender mais sobre como se dá a solidificação vem avançando por outras áreas de conhecimento onde a teoria da solidificação agregado a mecânica, química, física, matemática aplicada entre outras, vem dando contribuições importantes ao conhecimento da teoria da solidificação bem como soluções de problemas tecnológicos concretos.

Nas seções seguintes deste capítulo, exploraremos conceitos associados à solidificação, aos modelos de microsegregação e à termodifusão, que servirá de base para o presente trabalho de pesquisa.

2.1 Solidificação de Ligas Binárias

Em muitas das situações práticas de solidificação de materiais não se utiliza elementos puros. Em geral são utilizadas misturas de dois ou mais componentes, denominadas ligas. Tais misturas permitem a ampliação das características físicas e

mecânicas do material, levando assim a uma disponibilidade maior de materiais com diferentes propriedades.

Durante a solidificação o sólido cresce formando estruturas mais ou menos complexas, cuja classificação pode ser feita: a) segundo a escala em que são observadas (macroestruturas, microestruturas); b) segundo sua morfologia (células, dendritas, grão equiaxiais, etc); c) ou ainda segundo a fase formada (eutéticas, intermetálicas, etc). Outras classificações são também importantes. Mas vamos nos restringir as mencionadas aqui.

As propriedades do material, notadamente, as propriedades mecânicas, dependem da combinação de suas características estruturais. Ai entram também os defeitos inerentes aos sólidos reais, seja na escala do arranjo atômico ou em escalas maiores.

A figura (1) apresenta um breve esquema de algumas características microestruturais em um sólido. Estão presentes braço dendrítico (primários, secundários e terciários), contorno de grão, segunda fase e porosidade. As características associadas a cada um destes elementos pode afetar as propriedades mecânicas do material.

Quanto menores os espaçamentos dendríticos mais refinada é a microestrutura apresentada, melhorando o desempenho mecânico dos produtos fundidos (BOUCHARD; KIRKALDY, 1996).

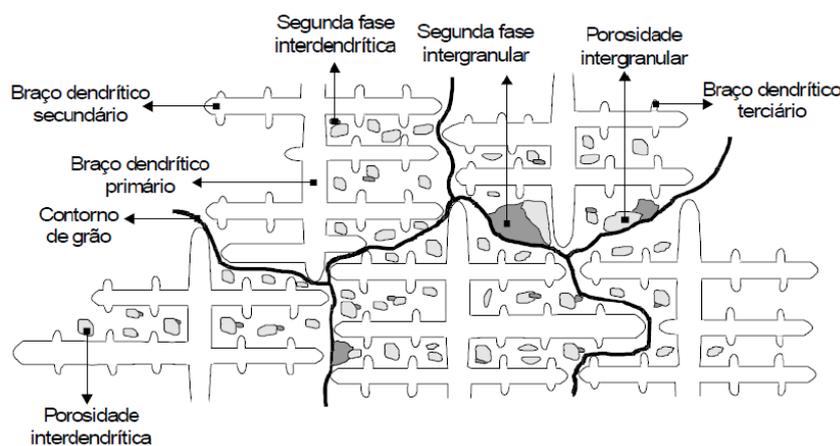


Figura 1 – Representação esquemática de uma microestrutura de solidificação.

Fonte: Garcia (2007, p. 23.).

2.1.1 Solidificação no Equilíbrio

A temperatura de fusão, T_f , de um elemento puro é a temperatura em que suas fases líquida e sólida podem coexistir em equilíbrio. A temperatura de fusão pode

variar ligeiramente devido a pressão, mas na maioria das situações consideramos a temperatura de fusão constante. Numa linguagem termodinâmica, o equilíbrio entre duas fases corresponde a um estado de mínima energia livre de Gibbs, denotada por G . Estabelecidas a pressão e a composição química, a temperatura de fusão, T_f , pode ser definida como sendo a temperatura na qual a energia livre da fase líquida, G_ℓ , é igual a energia livre da fase sólida, G_s , ou seja, $G_\ell = G_s$. De forma simplificada, vejamos como isso acontece. Imagine que você tenha uma recipiente fechado, contendo uma certa quantidade de líquido. Note que não haverá perda de massa do líquido contido no recipiente, mas apenas troca de calor através do recipiente fechado. Isto é o que denominamos um “sistema fechado”. Considere agora, um sistema fechado consistindo de duas fases, líquida e sólida. Seja $f_\ell = \frac{m_\ell}{m}$ a fração de massa da fase líquida e $f_s = \frac{m_s}{m}$ a fração de massa da fase sólida, onde m_ℓ massa correspondente a fase líquida, m_s massa correspondente a fase sólida e $m = m_\ell + m_s$ é a massa total da liga. Observe que a soma das frações mássicas, f_ℓ e f_s , é $f_\ell + f_s = 1$, e desta forma, $f_s = 1 - f_\ell$. A energia livre de Gibbs total, do seu sistema fechado, é dado por $G = f_\ell G_\ell + f_s G_s$, ou simplesmente, $G = f_\ell G_\ell + (1 - f_\ell) G_s$.

A segunda lei da termodinâmica afirma que a energia livre de um sistema fechado em equilíbrio deve ser mínima, e assim $\frac{\partial G}{\partial f_\ell} = 0$, (DANTZIG; RAPPAZ, 2009).

Como $\frac{\partial G}{\partial f_\ell} = G_\ell - G_s$ então, o equilíbrio ocorre se $G_\ell = G_s$.¹

No âmbito da termodinâmica, a energia livre de Gibbs, G , é definida da forma

$$G = E + pV - TS = H - TS \quad (2.1)$$

onde, E é a energia interna da fase, p é a pressão, V é o volume, T é a temperatura, H é a entalpia e a entropia S , que mede a desordem dos átomos.

Assim, a curva $G_\ell(T) = H_\ell - TS_\ell$ representa a energia livre da fase líquida e a curva $G_s(T) = H_s - TS_s$ representa a energia livre a fase sólida, que estão representadas na figura (2). Observe que, $S_\ell > S_s$ devido ao fato de que os átomos no líquido estão mais desordenados do que no sólido e desta forma, a curva G_ℓ decresce de forma mais acentuada do que a curva G_s .

Teoricamente espera-se que a transformação de fase ocorra espontaneamente quando a variação da energia livre de Gibbs, ΔG , passa a ser negativa. No entanto, a nucleação da fase sólida depende da presença de sítios de germinação próprias a isso. No presente texto não nos aprofundaremos na teoria de germinação, que pode ser

¹ Para um estudo mais amplo sobre este assunto, ver (DANTZIG; RAPPAZ, 2009), Cap. 2, seção 2.2.2.

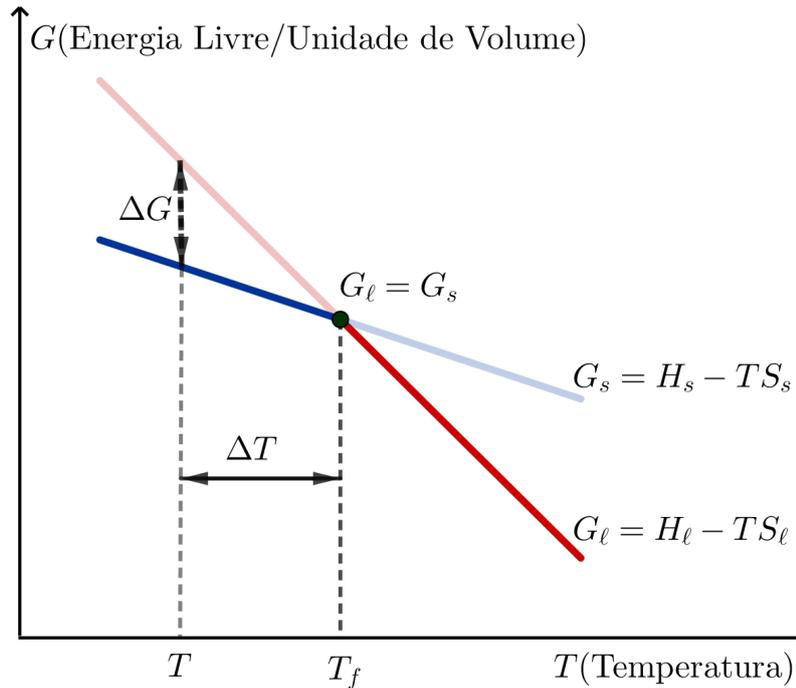


Figura 2 – Energia livre de Gibbs para as fases líquida e sólida de uma substância pura em função da temperatura.

Fonte: Adaptado de Dantzig e Rappaz (2009, p. 33).

encontrada em Dantzig e Rappaz (2009). Observa-se o surgimento de partículas de sólido para uma temperatura, T , inferior à temperatura de equilíbrio T_f . Essa diferença de temperatura, $\Delta T = T_f - T$, é denominada de super-resfriamento, onde T é a temperatura de super-resfriamento (GARCIA, 2007).

Note que, para a temperatura de fusão T_f teremos

$$G_\ell(T_f) - G_s(T_f) = 0 = [H_\ell(T_f) - H_s(T_f)] - T_f [S_\ell(T_f) - S_s(T_f)]. \quad (2.2)$$

Fazendo $\Delta H_f = H_\ell(T_f) - H_s(T_f)$ e $\Delta S_f = S_\ell(T_f) - S_s(T_f)$, da igualdade (2.2) teremos

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta H_f - T_f \Delta S_f \\ \Delta S_f &= \frac{\Delta H_f}{T_f}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

A variação da energia livre de Gibbs, ΔG , a uma temperatura de super-resfriamento T é dada por:

$$G_\ell(T) - G_s(T) = -\Delta G(T) = [H_\ell(T) - H_s(T)] - T [S_\ell(T) - S_s(T)]. \quad (2.4)$$

Conforme Dantzig e Rappaz (2009), se o super-resfriamento, $\Delta T = T_f - T$ for pequeno, isto é, se $T \approx T_f$ pode ser mostrado que $H_\ell(T) - H_s(T) = \Delta H_f$ e que $S_\ell(T) - S_s(T) = \Delta S_f$.

Logo, de (2.4) teremos $-\Delta G(T) = \Delta H_f - T\Delta S_f$ e com (2.3) obtemos

$$\Delta G(T) = -\Delta S_f \Delta T. \quad (2.5)$$

A equação (2.5) indica que quanto maior for o super-resfriamento, ΔT , maior será a força motriz para a transformação do líquido em sólido.

2.1.2 Diagrama de Equilíbrio de Fases

Uma das ferramentas mais poderosas para compreender o desenvolvimento da microestrutura é o diagrama de equilíbrio de fases. Um diagrama de fases apresenta, de forma mais acessível, informações de princípios termodinâmicos específicos para uma sucessão específica de composições de uma liga, mostrando todas as fases presentes em equilíbrio termodinâmico bem como a composição de cada fase para diversas temperatura e pressão.

Ao longo desse texto vamos tratar do diagrama de equilíbrio de fases para um sistema binário, composto por uma mistura dos componentes $A - B$ quaisquer, onde a espécie A será considerada como solvente e a espécie B considerada como soluto. Considere $C_A = \frac{m_A}{m}$ a concentração mássica da espécie A e $C_B = \frac{m_B}{m}$ a concentração mássica da espécie B da liga binária $A - B$, de massa total $m = m_A + m_B$, onde teremos $C_A = 1 - C_B$.

Quando formamos uma mistura $A - B$, os átomos interagem assim que as espécies forem misturadas, desta forma, a energia livre de Gibbs da liga binária, para uma fase α qualquer, varia com a temperatura, pressão e a composição da liga, ou seja, $G_\alpha = G_\alpha(T, p, C_{A\alpha}, C_{B\alpha})$, onde $C_{A\alpha}$ e $C_{B\alpha}$ representam as concentrações mássicas das espécies A e B , respectivamente, na fase α .

De acordo com Dantzig e Rappaz (2009), uma vez fixada a temperatura e a pressão, a energia livre para uma única fase α , dependerá apenas da composição e é dada da seguinte forma,

$$G_\alpha = \mu_{A\alpha} C_{A\alpha} + \mu_{B\alpha} C_{B\alpha} = \mu_{A\alpha} + (\mu_{B\alpha} - \mu_{A\alpha}) C_{B\alpha} \quad (2.6)$$

onde $\mu_{A\alpha} = \mu_{A\alpha}(T, p, C_{B\alpha})$ e $\mu_{B\alpha} = \mu_{B\alpha}(T, p, C_{B\alpha})$ são os potenciais químicos, na fase α , da espécie A e B respectivamente.²

² Para um estudo mais amplo deste resultado, ver (DANTZIG; RAPPAZ, 2009), Cap. 2, seção 2.3.1.

Assim, as energias livres para cada uma das fases, sólida e líquida, são expressas da seguinte forma

$$G_s = \mu_{As} + (\mu_{Bs} - \mu_{As})C_{Bs} \quad (2.7)$$

$$G_\ell = \mu_{Al} + (\mu_{Bl} - \mu_{Al})C_{B\ell} \quad (2.8)$$

onde $C_{Bs} = \frac{m_{Bs}}{m_s}$ é a concentração mássica da fase sólida e $C_{B\ell} = \frac{m_{B\ell}}{m_\ell}$ é a concentração mássica da fase líquida, para a espécie B .

As curvas referentes a (2.7) e (2.8) estão ilustradas na figura (3) bem como a reta tangente comum às duas curvas que representa a condição de equilíbrio para duas fases coexistirem. Tal condição corresponde a $\mu_{As} = \mu_{Al}$ e $\mu_{Bs} = \mu_{Bl}$. Uma vez que a temperatura T e a pressão p estão fixadas, a fase sólida (linha contínua G_s) tem a energia livre mais baixa para concentrações $C_B < C_{Bs}$, enquanto para concentrações $C_B > C_{B\ell}$ a fase líquida (linha contínua G_ℓ) terá a menor energia livre. Para uma liga binária qualquer de concentração C_B , com $C_{Bs} < C_B < C_{B\ell}$, o sistema minimizará sua energia livre tendo ambas as fases em equilíbrio com uma concentração C_{Bs} para o sólido e $C_{B\ell}$ para o líquido. A razão $C_{Bs}/C_{B\ell} = k_0$ do elemento de soluto B no solvente A é denominado de coeficiente de partição. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido for menor do que no líquido, o coeficiente de partição é tal que $k_0 < 1$ e caso contrário $k_0 > 1$. Observe que no caso das curvas G_s e G_ℓ ilustradas na figura (3) temos $k_0 < 1$ (DANTZIG; RAPPAZ, 2009).

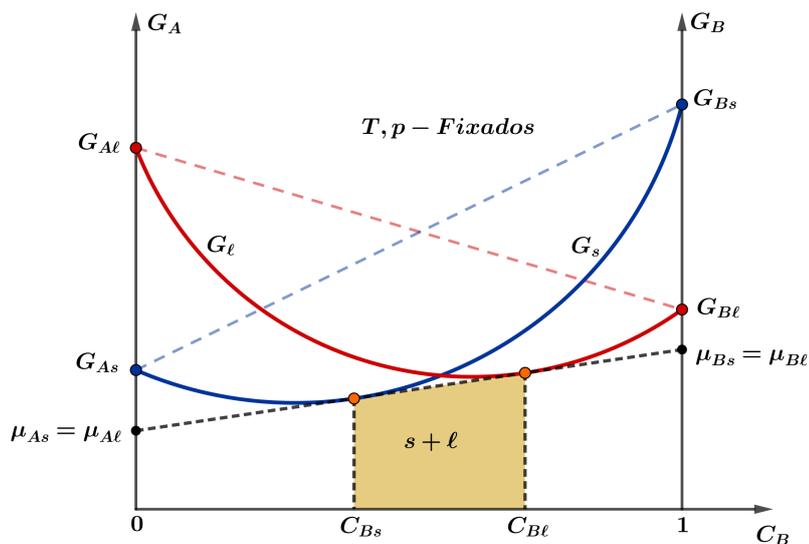


Figura 3 – Energia livre das duas fases, sólida e líquida, em função da composição C_B destacando a condição de equilíbrio quando existir.

Fonte: Adaptado de Dantzig e Rappaz (2009, p. 46).

Em geral não nos preocupamos com o efeito da pressão sobre o equilíbrio termodinâmico e assumiremos, ao longo desse texto, que a pressão é constante. A análise feita anteriormente levou em consideração a fixação da temperatura T e da pressão p . Desta forma, obtemos a concentração de equilíbrio da fase sólida $C_{Bs} = C_{Bs}(T)$ bem como a concentração de equilíbrio a fase líquida $C_{B\ell} = C_{B\ell}(T)$, ambas dependentes da temperatura T fixada. Observe que dada uma liga binária $A - B$ de concentração C_B , para cada temperatura T fixada, determina-se valores, únicos, de concentrações de equilíbrio C_{Bs} e $C_{B\ell}$ e assim é possível formar duas funções: $T_s(C_B)$, denominada linha *solidus* e $T_\ell(C_B)$, denominada linha *liquidus*, ambas em função da concentração da liga C_B . Essas duas curvas definem o diagrama de fases da liga, que pode ser visto na figura (4).

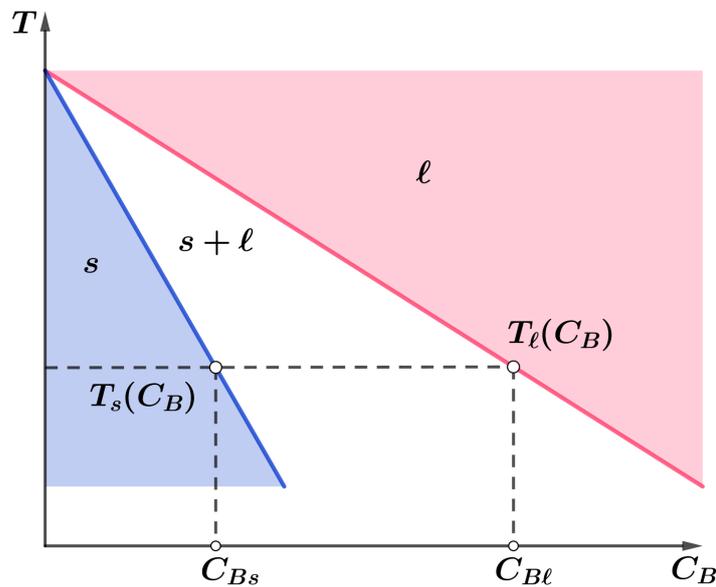


Figura 4 – Diagrama de equilíbrio de fases simples que mostra a região onde as duas fases, sólida e líquida, coexistem.

Fonte: Adaptado de Dantzig e Rappaz (2009, p. 47).

Um diagrama de equilíbrio fases é um mapa que representa a relação entre a temperatura, as concentrações e quantidades das fases em equilíbrio, isto é, um diagrama de fases é a representação gráfica da linha *solidus*, $T_s(C_B)$, e da linha *liquidus*, $T_\ell(C_B)$, em um mesmo sistema de coordenadas e descreve os estados termodinâmicos nos quais várias fases podem coexistir em equilíbrio termodinâmico. As linhas *solidus* e *liquidus* demarcam as fases possíveis: a liga está líquida acima da linha *liquidus* e está sólida abaixo da linha *solidus*. Existe combinações de composição e temperatura que se encontram entre as curvas *liquidus* e *solidus*, refletindo o fato de que o material

não está em equilíbrio estável ou ele consiste de partes sólidas e líquidas, cada qual com a composição apropriada para a temperatura do ponto. Tal região é denominada zona *pastosa*.

O diagrama de equilíbrio de fases da liga $Sn - Bi$ é mostrado na figura (5). Observa-se, com base no diagrama de fases $Sn - Bi$, que a temperatura de fusão do estanho Sn puro ($C_{Bi} = 0$, ou $C_{Sn} = 1$) é aproximadamente $T_{fSn} = 232^\circ C$, enquanto que a temperatura de fusão do Bismuto puro ($C_{Bi} = 1$, ou $C_{Sn} = 0$) é de aproximadamente $T_{fBi} = 271^\circ C$. A temperatura eutética da liga é de aproximadamente $T_e = 139^\circ C$ e a fração mássica correspondente ao limite de solubilidade do Bismuto no Estanho sólido no ponto eutético é de $C_{Sn_{eut}} = 57\%at$, ou equivalentemente $C_{Bi_{eut}} = 43\%at$.

Ao analisarmos o resfriamento de um volume líquido da liga $Sn - Bi$, de composição inicial $C_{Bi_0} = 70\%at$, ou equivalentemente $C_{Sn_0} = 30\%at$, veremos que ao atingir-se uma temperatura T , tal que $T_e < T < T_{fSn}$, ver ponto Q na figura (5), o primeiro sólido a se formar apresenta concentração C_s menor do que a concentração do líquido C_l , rejeitando conseqüentemente o soluto ($k_0 < 1$). Essa rejeição provoca um acúmulo de soluto na interface sólido/líquido. A mobilidade do soluto é determinada pela difusão no sólido e no líquido, pela convecção natural ou forçada no líquido e pela condição em que se desenvolve a solidificação, seja no equilíbrio ou não. Essa mobilidade irá determinar a forma final do perfil de concentração de soluto no sólido formado.

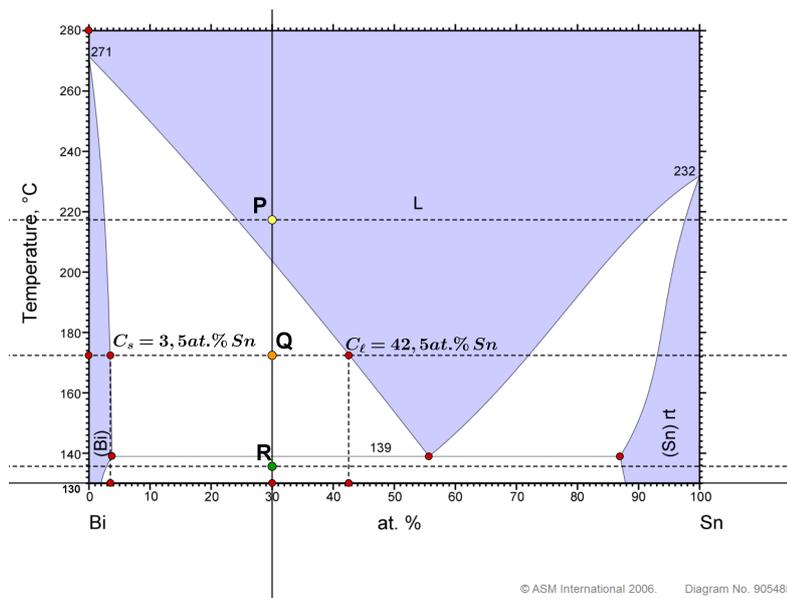


Figura 5 – Diagrama de equilíbrio de fases da liga Estanho-Bismuto ($Sn - Bi$).

Fonte: Adaptado de ASM. . . (2006a).

2.1.3 Solidificação Fora do Equilíbrio

Na seção (2.1.1) descrevemos sobre a solidificação no equilíbrio, isto é, supusemos que o super-resfriamento ocorre de forma lenta o suficiente para que as condições de equilíbrio sempre existam durante o processo de solidificação. Na prática, a maioria dos processos de solidificação ocorre com taxas de resfriamento que impedem uma completa difusão de calor e de soluto. Portanto, as condições de equilíbrio termodinâmico não são satisfeitas. No âmbito da engenharia, estes processos de solidificação fora do equilíbrio permitem a obtenção de características específicas desejáveis, como a obtenção de fases metaestáveis, refinamento de grãos, entre outros.

A figura (6) traz uma ilustração da condição fora do equilíbrio mais relevante para o nosso estudo de solidificação que é o surgimento de gradientes, tanto de temperatura quanto de concentração nas várias fases que se formam durante o processamento. Observe que uma medida experimental de temperatura com um termopar colocado na fase líquida, por exemplo, irá medir a temperatura local e que não é igual a temperatura no sólido formado nem na interface sólido/líquido, mas a temperatura é igual nas duas fases na interface sólido/líquido. No entanto, como a difusão de soluto é mais lenta do que a difusão térmica, podem existir gradientes de concentração em todas as faces e, neste caso, composições no sólido e no líquido na interface, C_{Bs}^* e $C_{B\ell}^*$, respectivamente, (o asterisco indica que o valor é tomado na interface sólido-líquido), é maior do que a composição no sólido e no líquido longe da interface previsto na condição de equilíbrio, isto é, $\mu_{As} = \mu_{A\ell}$ e $\mu_{Bs} = \mu_{B\ell}$. Note ainda que existe uma descontinuidade em toda interface, enquanto os potenciais químicos são contínuos conforme a construção da tangente como ilustrado na figura (3), página 34.

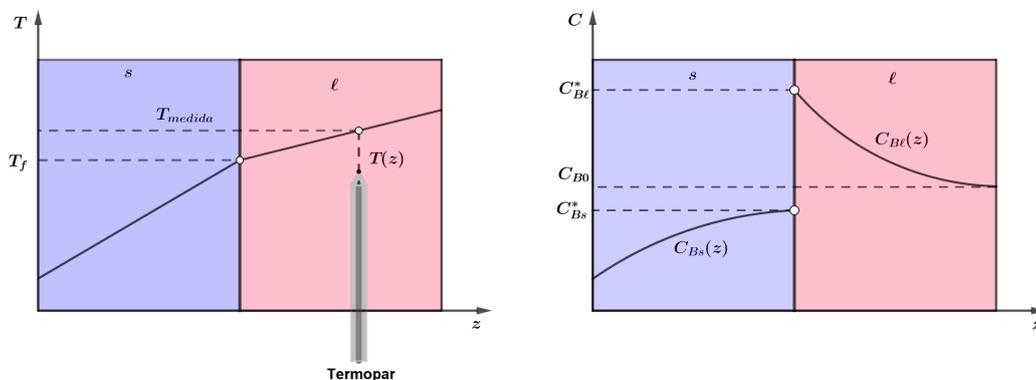


Figura 6 – Esquema dos gradientes de temperatura e de concentração que podem existir em um sistema binário.

Fonte: Adaptado de Dantzig e Rappaz (2009, p. 50).

Embora não haja equilíbrio em cada uma das fases, evidenciado pelos gradientes térmico e mássico, podemos ainda assim considerar equilíbrio termodinâmico na interfase sólido/líquido, uma vez que, localmente, os potenciais químicos de cada componente da liga são iguais. Chamaremos esta consideração de equilíbrio termodinâmico (DANTZIG; RAPPAZ, 2009). Desta forma, ainda poderemos utilizar o diagrama de equilíbrio fases para associar as propriedades termodinâmicas em cada partícula material em mudança de fase.

Em outras situações, a temperatura e as concentrações na interface podem não ser mais obtidas pelo diagrama de fases, pois a própria interface pode estar fora do equilíbrio. As principais razões para a solidificação (interface) fora do equilíbrio são: energia de superfície de um interface curva; cinética de ligação dos átomos/moléculas e aprisionamento de soluto devido à alta taxa de crescimento do sólido (DANTZIG; RAPPAZ, 2009).

Quando as fases estão separadas por uma interface planar, ambas estão sob a mesma pressão e a temperatura na qual as energias internas são iguais é a temperatura de fusão T_f . Dantzig e Rappaz (2009), mostram que sobre qualquer interface que tenha uma curvatura média $\bar{\kappa}$ e uma energia interna γ_{sl} , a tensão superficial proporciona um aumento de pressão e a diferença de pressão é dada por $\Delta p = p_s - p_l = 2\bar{\kappa}\gamma_{sl}$ e desta forma, tem-se uma diminuição do ponto de fusão, T_f , devido a curvatura, obtendo-se uma nova temperatura de fusão, T_f^R , representada pela equação de Gibbs-Thomson:

$$T_f^R = T_f - 2\Gamma_{s/l}\bar{\kappa} \quad (2.9)$$

onde $\Gamma_{s/l} = \frac{\gamma_{sl}T_f}{\rho_s L_f}$ é o coeficiente de Gibbs-Thomson.

Como consequência da influência da curvatura da interface, pode-se mostrar que as curvas *solidus* e *liquidus*, do diagrama de fases de equilíbrio, representado na figura (4), página 35, sofrem uma translação vertical, $\Delta T_R = T_f - T_f^R = 2\Gamma_{s/l}\bar{\kappa}$, como observado na figura (7), que mostra, além da diminuição da temperatura de fusão, a diminuição das concentrações de uma interface sólido/líquido planar, C_{Bs} e C_{Bl} , para concentrações de uma interface sólido/líquido curva, C_{Bs}^R e C_{Bl}^R respectivamente.

A cinética de ligação de átomos/moléculas na interface em movimento, é um dos fatores que pode contribuir para o desvio do equilíbrio termodinâmico. Quando consideramos a velocidade de avanço da interface, a forma de inserção dos átomos/moléculas na interface é um parâmetro que deve ser levado em consideração. Basicamente classifica-se atômica e molecularmente dois tipos de interface: interfaces atômica e molecularmente irregulares e interfaces atômica e molecularmente facetadas. A relação entre a velocidade de avanço da

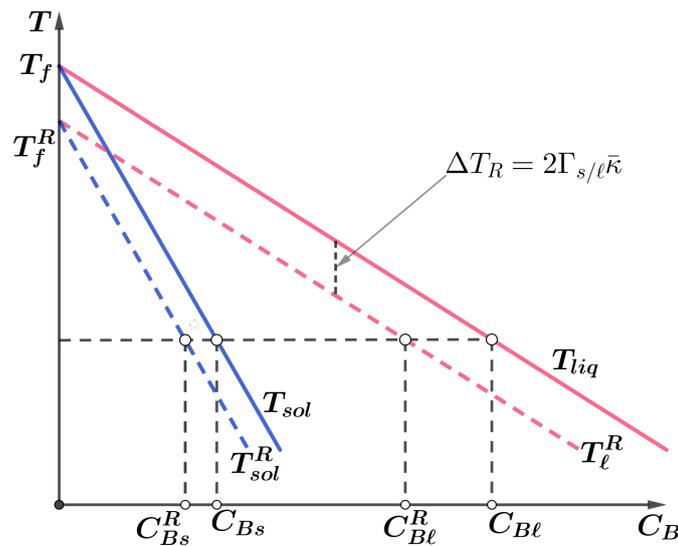


Figura 7 – Mudança nas curvas *solidus* e *liquidus* no diagrama de equilíbrio de fases, devido a contribuição da curvatura.

Fonte: Adaptado de Dantzig e Rappaz (2009, p. 55).

interface, que denotaremos por \vec{v}^* , e o super-resfriamento $\Delta T^* = T_f - T^*$, onde T^* representa a temperatura *liquidus*, T_ℓ , equivalente à concentração do líquido $C_{B\ell}^*$ na interface, depende do mecanismo de crescimento.

Finalmente, outra forma da saída do equilíbrio termodinâmico se dá através do aprisionamento de soluto. Isso se deve pelo fato de que quando temos uma condição em que a velocidade de propagação da interface é muito alta, o tempo disponível para a difusão do soluto diminui e desta forma, os átomos e moléculas não têm tempo suficiente para difundir localmente numa região perto da interface de modo que o soluto no líquido entra no sólido e assim, $C_{Bs}^* = C_{B\ell}^*$ e os potenciais químicos não satisfazem mais a condição de equilíbrio, isto é, $\mu_{Bs} \neq \mu_{B\ell}$ como ilustrado a figura (8-direita). Sob a condição de propagação da interface com velocidade baixa pode-se considerar a interface em equilíbrio local e os átomos/moléculas tem tempo suficiente para difundir-se localmente, em regiões próximas à interface. Teremos, assim, $C_{Bs}^* = k_0 C_{B\ell}^*$, onde k_0 o coeficiente de partição, e $\mu_{Bs} = \mu_{B\ell}$ caracterizando a condição de equilíbrio, como mostra a figura (8-esquerda).

2.2 Estrutura Dendrítica

Seguindo a linha do encadeamento de fenômenos durante a solidificação de uma liga metálica, temos dois estágios distintos: Nucleação e Crescimento. O processo de

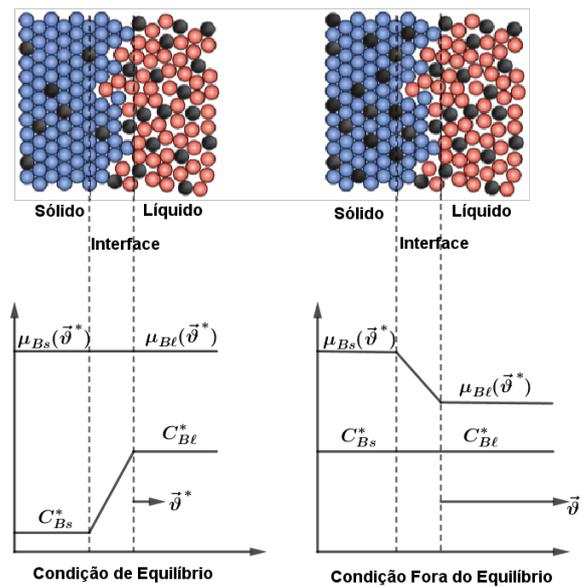


Figura 8 – Ilustração do aprisionamento de soluto para uma interface sólido-líquido difusa. Observe que a maior velocidade (lado direito) mais átomos de soluto estão “presos” no sólido.

Fonte: Adaptado de Dantzig e Rappaz (2009, p. 61).

solidificação começa com a criação de aglomerados de átomos de estrutura cristalina, devido a flutuação aleatória desses átomos. A nucleação, envolve a formação de núcleos sólidos envolvidos pelo material líquido, devido a aglomerado de átomos suficientemente grandes para serem estáveis, então, pela adição de mais átomos, são capazes de crescer formando grãos ou cristais (OHNO, 1988; DANTZIG; RAPPAZ, 2009).

Dependendo de onde a nucleação ocorra, podemos dividir a nucleação em dois tipos: homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea, ocorre quando os núcleos são formados dentro do próprio líquido sem nenhum tipo de estimulante energético externo, enquanto que a nucleação heterogênea é aquela em que os núcleos se formam a partir de aglomerados que podem surgir na superfície do recipiente, de impurezas insolúveis, nos compostos inseridos proposadamente, entre outros. Após a formação do núcleo sólido com raio esférico r , maior do que o raio crítico $r_c = \frac{2\Gamma_{sl}}{\Delta T}$, segue-se uma fase de crescimento livre que depende da maior ou menor facilidade que os átomos encontrem para se ligar à interface sólido/líquido³. O tipo de microestrutura formada em uma liga está relacionado fortemente com a modificação da interface sólido/líquido durante o processo de solidificação que pode passar da forma planar, típica dos metais puros, para estrutura celular ou dendrítica.

³ Para um estudo mais detalhado sobre Nucleação, ver (DANTZIG; RAPPAZ, 2009), cap.7.

Em condições ideais de equilíbrio, a solidificação ocorre com o desenvolvimento de uma interface sólido/líquido localmente planar. Para ligas metálicas, podemos destacar que a forma da interface depende da magnitude da sua velocidade de deslocamento e do gradiente de temperatura no líquido e no sólido junto a interface.

A medida que o núcleo esférico cresce acima de um certo tamanho, sua morfologia esférica torna-se instável em relação as perturbações na forma, na qual começa a expressar as direções de crescimento preferidas do cristal. Para ligas metálicas, onde a cinética de ligação da interface pode ser negligenciada, as preferências de direções cristalográficas pode ser entendida como a forma do sistema minimizar a área da superfície, com a maior energia superficial, γ_{sl} , possível. Com o aumento da velocidade de crescimento aumenta, inicia-se ramificações em formato de uma árvore denominada dendrita, possuindo uma haste primária, que contém a ponta da dendrita, e ramificações secundárias laterais que se formam nas proximidades da ponta da dendrita. Na figura (9) temos a visualização de quatro dendritas em formação, obtida através de radiografia de raios X em um experimento de solidificação direcional de cima para baixo realizado por Gibbs et al. (2016). Observa-se ainda nesta figura o *espaçamento dendrítico primário* denotado por λ_1 e o *espaçamento dendrítico secundário*, denotado por λ_2 .

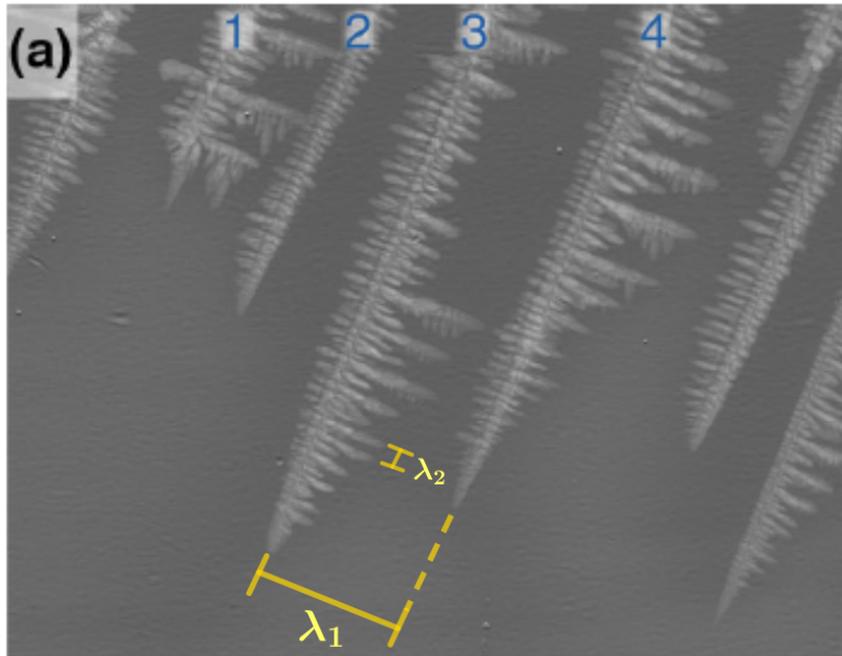


Figura 9 – Radiografia de raios X de solidificação direcional de cima para baixo. A imagem é no momento de $35s$ depois que a frente de solidificação entra no campo de visão.

Fonte: Adaptado de Gibbs et al. (2016, p. 173).

Um dos modelos de crescimento dendrítico mais utilizados na literatura adota que o tronco primário tem forma parabólica, caso tenhamos um sistema bidimensional, ou um parabolóide, em caso de análise tridimensional. Ivantsov (1985) foi o pioneiro em analisar o problema do crescimento de uma forma parabólica em uma massa fundida e posteriormente Horvay e Cahn (1961) fizeram uma análise mais generalizada obtendo como soluções funções de Ivantsov⁴.

2.2.1 Microsegregação

Em função da diferença de solubilidade dos solutos nas diferentes fases, ocorre redistribuição do soluto entre as fases durante a solidificação. Existem dois tipos de segregação: (i) a *microsegregação*, em que a segregação esta associada a modificação de composição em função da rejeição de soluto na escala do espaçamento dendrítico e a (ii) *macrosegregação*, que é a segregação envolvendo uma escala maior, e está normalmente associada ao movimento convectivo do líquido segregado, durante o processo de solidificação.

De acordo com Garcia (2007), a segregação na solidificação pode ser entendida como qualquer diferença de concentração produzida em relação a uma distribuição uniforme de elementos químicos. Ela manifesta-se em uma liga ou em um componente impuro como resultado da rejeição de soluto na fronteira sólido/líquido, seguida por sua redistribuição durante a evolução do processo de solidificação através de mecanismos de transporte de massa. O líquido enriquecido de soluto pode movimentar-se por diferentes efeitos, tais como:

- Movimento do líquido durante o preenchimento do molde;
- Convecção causada por diferenças de densidade provocadas pela presença de diferenças de temperatura;
- Convecção causada por diferenças de densidade decorrente de diferenças de composição no líquido;
- Flutuação ou decantação de cristais em crescimento no líquido e movimento de líquido provocado por contrações térmicas ou volumétricas que acompanham a transformação líquido/sólido.

⁴ Para um estudo detalhado sobre solidificação de um parabolóide, ver (DANTZIG; RAPPAZ, 2009), Cap. 5, Seção 5.3.2.

A morfologia mais comum na solidificação de ligas metálicas é a dendrítica (FLEMINGS, 1974). Durante o período de solidificação local, a microestrutura dendrítica modifica-se tanto em seu formato quanto de tamanho, ocasionando o transporte de soluto na região interdendrítica por difusão, devido ao acúmulo de soluto no tronco da dendrita, ou até mesmo pela convecção no líquido interdendrítico. Consequentemente temos a microsegregação devido a não uniformidade da distribuição de soluto na liga.

Neste trabalho, nosso modelo matemático envolvendo o transporte de soluto na região interdendrítica será abordado de forma simplificada, analisando a influência da termodifusão de soluto numa região interdendrítica, denominado volume de controle, e visto como uma repetição da estrutura dendrítica global. A figura (10) ilustra os dois experimentos realizados por Gibbs et al. (2016) mostrando uma radiografia da distribuição de soluto para a solidificação direcional no mesmo sentido e em sentido contrário da gravidade. Ambas as imagens são normalizadas por uma imagem totalmente líquida; portanto, um valor menor do que um, indica enriquecimento de soluto e um valor maior do que um, indica diminuição de soluto. Observe as plumas que se formam durante a solidificação de cima para baixo em comparação com a configuração de soluto estável que se forma durante a solidificação de baixo para cima. Filmes mostrando toda a sequência de solidificação estão incluídos nos materiais suplementares.

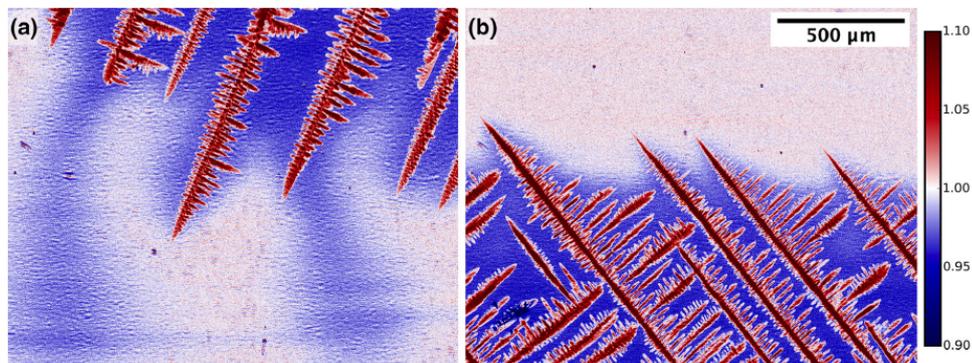


Figura 10 – Radiografias normalizadas mostrando a distribuição de soluto para solidificação (a) de cima para baixo e (b) de baixo para cima.

Fonte: Gibbs et al. (2016, p. 174).

2.2.2 Modelos Matemáticos de Microsegregação

Existem na literatura modelos matemáticos de microsegregação que descrevem, de forma simples, a redistribuição de soluto durante a solidificação de uma liga binária. Dois modelos limitantes de microsegregação se destacam. O primeiro modelo é a conhecida regra da alavanca, onde a mistura local de soluto é assumida completa

tanto na fase sólida quanto na fase líquida. O segundo modelo é o de Gulliver-Scheil, desenvolvido inicialmente por Gulliver, (GULLIVER, 1913), e aperfeiçoado depois por Scheil, (SCHEIL, 1942), onde assume-se que nenhuma difusão ocorre no sólido e que a difusão do soluto no líquido é completa. Esse modelo tem sido utilizado como uma das referências teóricas mais importantes para a validação de modelos de estudos de microsegregação. Uma vez que o modelo de Gulliver-Scheil não pressupõe a difusão no sólido, Brody e Flemings, (BOWER; BRODY; FLEMINGS, 1966), apresentaram um modelo que quantifica o efeito da difusão no sólido (difusão reversa) no regime intermediário entre os casos de Gulliver-Scheil e da regra de alavanca.

Dantzig e Rappaz (2009) apresentam outros modelos que usam a difusão de soluto no sólido em uma variedade de maneiras aproximadas, todas com o objetivo de fornecer uma expressão analítica relativamente simples que relaciona a composição, fração sólida e temperatura. Entre eles estão o modelo de Ohnaka, (OHNAKA, 1986), que estendeu o modelo de Brody-Flemings, (BRODY, 1965), e o modelo de Kobayashi, (KOBAYASHI, 1988), que considerou o modelo de Ohnaka para a microsegregação em dendritas colunares.

Os modelos clássicos descritos, também são caracterizados por assumir um espaçamento do braço dendrítico fixo. No entanto, o engrossamento do braço dendrítico pode afetar significativamente o processo de redistribuição de soluto.

Yoo e Viskanta (1997), apresentaram uma solução analítica para um modelo simplificado de redistribuição do soluto sem difusão reversa durante a solidificação dendrítica de uma liga binária na qual o engrossamento do braço dendrítico foi incorporado. A solução essencialmente inclui a equação de Scheil como um caso particular. A característica mais importante dos resultados relatados em comparação com a equação de Scheil reside no fato de que existe um limite inferior da concentração inicial abaixo da qual o eutético não é formado.

Voller e Beckermann (1999) mostraram que o efeito do engrossamento na diluição da fase líquida pode ser explicado pela adição de um parâmetro adimensional α^c ao número de Fourier de difusão reversa. Esta descoberta permite o desenvolvimento de um modelo unificado para microsegregação com o engrossamento do braço dendrítico. Em particular, os modelos de microsegregação aproximados podem ser facilmente modificados para levar em conta o engrossamento.

Voller (2000) apresentou dois modelos numéricos de microsegregação que podem ser usados para verificar as relações aproximadas de microsegregação usadas

para análises de solidificação em larga escala. Na primeira, a solidificação é controlada por uma taxa de resfriamento constante, enquanto uma taxa de crescimento parabólico é assumida na segunda. Ambos são responsáveis pela difusão reversa do soluto no sólido e no aumento do espaço do braço. Comparações com soluções e medidas analíticas limitantes indicam que ambos os modelos funcionam corretamente e podem fornecer resultados precisos e práticos.

YH, KS e EP (2001) desenvolveram um modelo analítico para modelar a microsegregação nos espaçamentos secundários do braço de ligas binárias. Eles observaram que quando o efeito de diluição do espessamento dendrítico não é considerado o modelo se aproxima do modelo de Kobayashi, (KOBAYASHI, 1988), e na ausência da difusão reversa o modelo se aproxima do modelo de Mortensen, (MORTENSEN, 1989).

A equação de Gulliver-Scheil, apesar de estar fundamentada em condições restritas, é bastante utilizada como importante referência teórica para validação de diversos modelos de microsegregação. No entanto, observamos que nenhum desses modelos de microsegregação levam em consideração o *efeito Soret* (ou termodifusão) como mecanismo de transporte de soluto numa região interdendrítica. O presente estudo, apresenta um modelo analítico de microsegregação e consiste basicamente nas mesmas suposições adotadas para o modelo de Gulliver-Scheil, exceto pelo fluxo de soluto através da fronteira devido a termodifusão.

2.3 Efeito Soret ou Termodifusão

Nesta seção vamos tratar sobre uma forma de difusão denominada efeito Soret ou, simplesmente termodifusão, em homenagem ao cientista suíço Charles Soret. Conforme Platten e Costesèque (2004), foi no ano de 1879 que Charles Soret publicou seu primeiro trabalho sobre a termodifusão intitulada: "Etat d'équilibre des dissolutions dont deux parties sont portées à des températures différentes" (Estado de equilíbrio de soluções onde duas partes são mantidas à diferentes temperaturas). Destacaremos alguns aspectos histórico sobre o efeito Soret e sobre as diferentes técnicas experimentais desenvolvidas para determinação do coeficiente de Soret. Discutiremos também sobre a influência do efeito Soret na solidificação com base na literatura.

2.3.1 Aspectos Históricos sobre o Efeito Soret

O efeito Soret, ou termodifusão, é o fenômeno que ocorre quando a presença de um gradiente de temperatura gera um gradiente de concentração em um com-

posto. A termodifusão é atribuída em homenagem ao pesquisador Suíço Charles Soret (1854-1904), que estudou esse fenômeno de uma forma mais detalhada, formulando equações e publicando três artigos sobre o assunto, mas, em 1856 o médico alemão Carl Friedrich Wilhelm Ludwig fez as primeiras observações sobre o fenômeno da termodifusão, que descreveu em um relatório contendo uma página e, desta forma, o fenômeno de termodifusão também é conhecido como Efeito Ludwig-Soret. Ludwig utilizou uma solução aquosa de sulfato de sódio em um tubo em U, na qual aqueceu uma extremidade à temperatura de ebulição da água e esfriou a outra à temperatura de solidificação. Depois de alguns dias verificou-se que a concentração do sal na extremidade fria excedeu à da quente. Soret utilizou um tubo reto em que aqueceu uma extremidade, esfriou a outra e observou o mesmo resultado. Mas foi Charles Soret quem tentou estender a teoria de Fick, que já existia há 20 anos, mostrando que faltava um termo na equação de Fick para o caso de temperatura não uniforme (LUDWIG, 1856; PLATTEN; COSTESÈQUE, 2004; PLATTEN, 2006; RAHMAN; SAGHIR, 2014).

Uma descrição para a componente x do fluxo de massa para uma mistura binária é apresentada por Platten (2006) da seguinte forma

$$J_x = -\rho D \frac{\partial C}{\partial x} - \rho D_T C_0 (1 - C_0) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.10)$$

onde ρ é a densidade, D o coeficiente de difusão molecular, C a fração de massa do componente de referência e D_T é o coeficiente de termodifusão. O primeiro termo do lado direito da equação (2.10) nada mais é do que a lei de Fick enquanto o segundo termo descreve o efeito Soret que é proporcional à componente x do gradiente de temperatura $\partial T/\partial x$. Em condições de estado estacionário temos que $J_x = 0$ e desta forma, defini-se o *coeficiente de Soret* por

$$S_T = \frac{D_T}{D}. \quad (2.11)$$

Ao passar dos anos, várias técnicas experimentais foram desenvolvidas para determinar com maior precisão o coeficiente de Soret para diversas misturas de líquidos e gases. No entanto, o desenvolvimento da modelagem teórica com modelos da termodifusão sem equilíbrio foram considerados mais eficientes do que outros modelos existentes. Segundo Rahman e Saghir (2014), apesar de não existir modelos teóricos universalmente aceitos para prever a termodifusão, os modelos com base na termodinâmica sem equilíbrio são considerados mais estabelecidos, pelo menos para o caso de misturas líquidas binárias. Platten (2006) dividiu em dois grupos as diferentes técnicas para medir o coeficiente de Soret: um grupo para técnicas que supõe sistemas

sem convecção e outro grupo de técnicas que utilizam o acoplamento convectivo, que consiste na utilização da aproximação de Boussinesq, $\rho = \rho_0[1 - \beta(C - C_0) - \alpha(T - T_0)]$, com $\alpha > 0$ e $\beta > 0$, como parâmetro importante da contribuição do soluto a força de empuxo, ρg , para se estudar a modificação no campo de velocidade sob o efeito da termodifusão.

Tendo em vista as diferentes técnicas para se medir o coeficiente de Soret para várias misturas de líquidos e gases, um grupo de pesquisadores europeus, EGRT (European Group of Research in Thermodiffusion), durante um workshop realizado na Ecole des Mines, Fontainebleau (France), em 1999, conseguiram reunir cinco diferentes grupos de pesquisa em termodifusão com o objetivo de fornecerem um conjunto de valores de referência para o coeficiente de Soret de determinadas misturas específicas, obtidas através de diferentes técnicas, em que todas as técnicas futuras deveriam se referir (PLATTEN, 2006). Após dois anos de investigações individuais, as comparações entre os resultados produzidos por cada laboratório foram concluídas e os resultados publicados em um documento comum (PLATTEN et al., 2003).

2.3.2 Termodifusão em uma Mistura Binária

O gradiente de temperatura imposto a uma mistura binária causa a separação das espécies químicas umas das outras num fenômeno chamado termodifusão. Um estudo matemático desse efeito foi dada por (GROOT; MAZUR, 2013), com base na termodinâmica de processos irreversíveis. A formulação começa com a taxa de produção de entropia em uma mistura multicomponente, assumindo equilíbrio local dos elementos no fluido. A taxa de produção de entropia é expressa em termos de fluxos de calor e massa e, finalmente, os fluxos são expressos como funções lineares das forças motrizes termodinâmicas, isto é, gradientes de temperatura e potencial químico. De acordo com Groot e Mazur (2013), no caso de uma mistura binária $\mathcal{A} - \mathcal{B}$, a equação fenomenológica do fluxo de massa e as forças termodinâmicas presentes é expressa por

$$\vec{J}_A = -L_{1q} \frac{\vec{\nabla} T}{T^2} - L_{11} \frac{\mu_{11}^c}{C_B T} \vec{\nabla} C_A, \quad (2.12)$$

onde T é a temperatura, $\mu_{11}^c = \frac{\partial \mu_1}{\partial C_A}$, com μ_1 sendo o potencial químico do componente \mathcal{A} , L_{1q} é o coeficiente da relação de Onsager característico do efeito da termodifusão, isto é, o fluxo de matéria causado por um gradiente de temperatura e L_{11} é o coeficiente de Onsager característico da difusão das espécies.

2.3.3 O Coeficiente de Soret

Em vez dos coeficientes fenomenológicos empregados na equação (2.12), defini-se o coeficiente de difusão, D , e o coeficiente de termodifusão, D^T . De acordo com Groot e Mazur (2013), os coeficientes D e D^T são tais que:

$$D = \frac{L_{11} \mu_{11}^c}{\rho C_B T} \quad (2.13)$$

$$D^T = \frac{L_{1q}}{\rho C_A C_B T^2} = \frac{L_{1q}}{\rho (1 - C_B) C_B T^2} \quad (2.14)$$

onde ρ é a densidade de massa, T é a temperatura, $\mu_{11}^c = \frac{\partial \mu_1}{\partial C_A}$, com μ_1 sendo o potencial químico do componente \mathcal{A} , L_{11} é o coeficiente da relação de Onsager referente a difusão, L_{1q} é o coeficiente da relação de Onsager aplicável à termodifusão, C_A e C_B são as frações mássicas dos componentes \mathcal{A} e \mathcal{B} .

Com o uso dos coeficientes definidos em (2.13) e (2.14) podemos reescrever a equação que expressa o fluxo de massa, equação (2.12), da seguinte forma

$$\vec{J}_A = -\rho C_A C_B D^T \vec{\nabla} T - \rho D \vec{\nabla} C_A. \quad (2.15)$$

O primeiro termo no lado direito da equação (2.15) descreve a difusão das espécies devido a um gradiente de temperatura, isto é, o fluxo devido a termodifusão, enquanto o segundo termo descreve a difusão molecular devido a um gradiente de concentração.

Em um estado estacionário em que o fluxo de difusão desaparece, $\vec{J}_A = 0$, define-se o coeficiente de Soret S_T da forma

$$S_T = \frac{D^T}{D} = -\frac{1}{C_A C_B} \frac{|\vec{\nabla} C_A|}{|\vec{\nabla} T|}. \quad (2.16)$$

O coeficiente Soret pode ser positivo ou negativo dependendo do sinal de D^T ou do sentido de migração do componente de referência (ao frio ou ao quente). Um coeficiente Soret positivo implica que o componente \mathcal{A} , com a fração de massa C_A , se move para a região fria do fluido. De acordo com Groot e Mazur (2013), duas outras quantidades são utilizadas na literatura e que são específicas da separação realizada em experiências de termodifusão. São elas, o *fator de termodifusão*

$$\alpha_T = \frac{D^T T}{D} \quad (2.17)$$

e a *razão de termodifusão*

$$k_T = C_A C_B \frac{D^T T}{D}. \quad (2.18)$$

Apesar de todos esses esforços, não há uma única explicação teórica que possa descrever satisfatoriamente a termodifusão em uma variedade de misturas. Segundo Polyakov (2008) a previsão precisa do coeficiente de Soret, S_T , a partir da teoria e simulações e até a determinação experimental para sistemas mais complexos costuma ser um desafio. Tipicamente, o coeficiente de Soret S_T em mistura líquidas simples fica na faixa $10^{-5}K^{-1} < S_T < 10^{-3}K^{-1}$, enquanto que para misturas de difusão mais lentas, como soluções de polímeros e dispersões coloidais, S_T está na faixa $10^{-2}K^{-1} < S_T < 10^2K^{-1}$, (POLYAKOV, 2008).

Eslamian e Saghir (2009) realizaram uma discussão detalhada dos méritos e deficiências de cada modelo de termodifusão desenvolvidos para estimar o fator de termodifusão em misturas líquidas não ideais. Eslamian, Sabzi e Saghir (2010) apresentaram uma expressão para o cálculo do fator de termodifusão, α_T , em ligas binárias de metais líquidos. A expressão é composta por dois termos; o primeiro termo é responsável pelas interações termicamente acionadas entre os íons metálicos, um fenômeno semelhante ao das misturas binárias não iônicas, como os hidrocarbonetos; o segundo termo é chamado de contribuição eletrônica e é a difusão de massa devido a um campo elétrico interno que é induzido como resultado do gradiente térmico imposto. O modelo proposto é eficaz na previsão do sinal e magnitude do fator de termodifusão, se os pontos de fusão dos componentes da mistura estiverem próximos, como nas misturas $Sn - Bi$, $Sn - Zn$ e $Sn - Pb$. Isto se deve ao fato de que foi possível determinar as energias de ativação do fluxo viscoso para essas ligas na temperatura média da mistura, pois nessa temperatura média os dois componentes em estado puro estão na fase líquida devido à proximidade dos pontos de fusão. Por exemplo: a mistura $Au - Sn$ está na fase líquida na temperatura média $T_M = 550^\circ C$, enquanto o ponto de fusão de Au (ouro) é de $1064^\circ C$ e o ponto de fusão do Sn (estanho) é de $232^\circ C$. Com isso, a obtenção da energia de ativação do fluxo viscoso para a liga $Au - Sn$ se dá a uma temperatura ligeiramente superior ao ponto de fusão do componente Au , que é muito superior ao ponto de fusão do segundo componente, Sn , da mistura (ESLAMIAN; SABZI; SAGHIR, 2010).

2.3.4 A Influência do Efeito Soret

Dantzig e Rappaz consideram que, ((DANTZIG; RAPPAZ, 2009), p. 139, tradução nossa), “o efeito Soret e seu recíproco, o efeito Dufour (onde os gradientes de composição levam à difusão de calor), podem ser importantes nos gases, mas não são significativos na maioria dos problemas de solidificação e, portanto, serão negligenciados.”

Segundo Platten e Legros (1984 apud NIELD; BEJAN et al., 2006, p. 43, tradução nossa) “o gradiente de fração de massa estabelecido sob o efeito Soret é muito pequeno. No entanto, tem uma influência desproporcionalmente grande na estabilidade hidrodinâmica em relação à sua contribuição para a flutuabilidade do fluido.” Já Feddersen (1873 apud WOJNAR, 2002, p. 94, tradução nossa) expressou sua opinião sobre a termodifusão ao final de seu trabalho: “Embora as forças evocadas pela termodifusão não sejam em grande parte muito grandes, não se pode presumir sem reservas que o fenômeno desempenha apenas um papel secundário na natureza, porque as condições para sua manifestação parecem ser amplamente difundidas.”

Reith e Müller-Plathe (2000), investigaram, através de simulações computacionais, o processo de difusão térmica em líquidos de modelo Lennard-Jones de dois componentes fora do equilíbrio. Eles concluíram que, para misturas líquidas mais densas, o tamanho do efeito de Soret depende das proporções dos três parâmetros do modelo: a massa, o diâmetro atômico e a força de interação. Recentemente, Rahman e Saghir (2014) propuseram uma revisão histórica detalhada dos trabalhos, enfocando diferentes aspectos do efeito Soret. Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2014) propuseram uma expressão para a estimativa do fator de termodifusão em ligas metálicas líquidas. A expressão pode ser facilmente usada, uma vez que requer propriedades que possam ser facilmente obtidas a partir das propriedades físicas dos constituintes da mistura, como viscosidade e volume molar. O fator de termodifusão estimado é então usado para estudar a convecção termo-solutal em um recinto preenchido com liga $Sn - Bi$ derretida, resolvendo as equações de transporte numericamente. Duas simulações foram realizadas, e os resultados mostram que no caso da solidificação direcional de baixo para cima, a distribuição de temperatura e concentração é linear, mas a segregação das espécies ocorre devido ao efeito da termodifusão. No caso da solidificação direcional de cima para baixo, o fluxo convectivo orientado por limites se desenvolve com um grande número de Rayleigh (Ra), onde um aumento no número Ra anula o efeito de termodifusão devido a dominância da convecção natural interna. Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2016), estudaram o efeito da termodifusão na transferência de calor, no fluxo de fluido e na solidificação de uma liga $Sn - 35\%pBi$. Eles utilizaram o método de elementos finitos para resolver as equações de transporte para investigar a transferência de calor e fluxo de fluido, na presença do efeito da termodifusão na solidificação direcional de baixo para cima, e mostraram que a presença da termodifusão modifica a taxa de transferência de massa e tem um efeito considerável nas distribuições de temperatura e velocidade. Também verificaram que a fração de fase sólida na zona pastosa aumenta

como consequência do efeito da termodifusão, obtendo uma diminuição de cerca de 5% no tempo de solidificação, em comparação com o caso sem o efeito da termodifusão.

Em 2017, Satheesh e Mohan analisaram numericamente um fluxo convectivo misto duplo-difusivo em estado estacionário bidimensional em uma cavidade quadrada com o efeito de Soret. Duas condições diferentes foram analisadas: (a) as paredes superior e inferior se movem com a mesma velocidade (U_0) para a direita e (b) a parede superior se move para a direita e a parede inferior se move para a esquerda com a mesma velocidade (U_0). Eles observaram que com o aumento no número de Richardson (Ri), o efeito de Soret desempenha um papel essencial na difusão de concentração. Lagra et al. (2018) investigaram analiticamente e numericamente a convecção térmica termosolutal dentro de uma camada fluida superficial sujeita à gradientes verticais de temperatura e soluto na presença do efeito Soret.

Tendo em vista que a termodifusão é um fenômeno físico presente na difusão das espécies químicas, um modelo de microsegregação com efeito de Soret é proposto. No capítulo 3 apresentamos os aspectos físicos do problema em estudo e a modelagem matemática para avaliar a relevância deste fenômeno para a microsegregação. O modelo de Gulliver-Scheil é usado em comparação.

3 Modelo Analítico para Microssegregação com Efeito Soret

O modelo de microssegregação de Gulliver-Scheil, (SCHEIL, 1942) permite quantificar o perfil de concentração de soluto no sólido formado no processo de solidificação. Nesse modelo, Scheil assumiu a homogeneização completa do líquido e que o movimento de soluto por difusão no sólido é suficientemente pequena a ponto de poder ser negligenciado. Essa hipótese, em que se considera difusão completa de soluto no líquido, é bastante razoável devido ao pequeno tamanho do volume de controle do sistema considerado. Nesse modelo, a linearização das linhas *liquidus* e *solidus* no diagrama de fases é adotada e, desta forma, o coeficiente de partição, $k_0 = \frac{C_s}{C_\ell}$, é constante durante todo o processo de solidificação. A equação de Gulliver-Scheil expressa a fração de sólido, g_s , em função da temperatura do diagrama de equilíbrio de fases na forma

$$g_s = 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{k_0 - 1}}, \quad (3.1)$$

onde k_0 é o coeficiente de partição definido como a razão entre a fração de massa do soluto *solidus* e *liquidus* na temperatura T , T_0 é a temperatura *liquidus* correspondente à fração de massa nominal C_0 (inicial) do soluto na liga e T_f é a temperatura de fusão.

Outro modelo bastante utilizado na análise da redistribuição de soluto de forma simples é a regra da alavanca, onde a fração de sólido, g_s , em função da temperatura do diagrama de equilíbrio de fases é descrita na forma

$$g_s = \frac{1}{1 - k_0} \left(\frac{T - T_0}{T - T_f} \right). \quad (3.2)$$

O presente modelo baseia-se nas mesmas suposições que aquelas introduzidas na análise de Scheil, exceto pelo fluxo de soluto através da fronteira do volume de controle devido ao gradiente de temperatura, como veremos neste capítulo.

A primeira etapa do desenvolvimento do nosso modelo consiste na análise física do problema material, a fim de se determinar as variáveis de interesse e propor suposições e hipóteses simplificadoras que viabilizem sua modelagem matemática. A representação simbólica do problema físico, segundo as hipóteses assumidas, é feita por meio da modelagem matemática, para o fim de avaliar o modelo de microssegregação com o efeito Soret.

3.1 Modelagem Física

O sistema termodinâmico adotado para construção do modelo em estudo localiza-se entre os braços de dendritas secundários tipo planar, na qual foi idealizada de forma que o volume de controle (V) corresponda a uma região retangular com dimensão lateral sendo metade do espaçamento entre do braço das dendritas secundárias, λ_2 , como mostrado na figura (11). A interface sólido/líquido, $x^*(t)$, se move com o tempo conforme a solidificação prossegue.

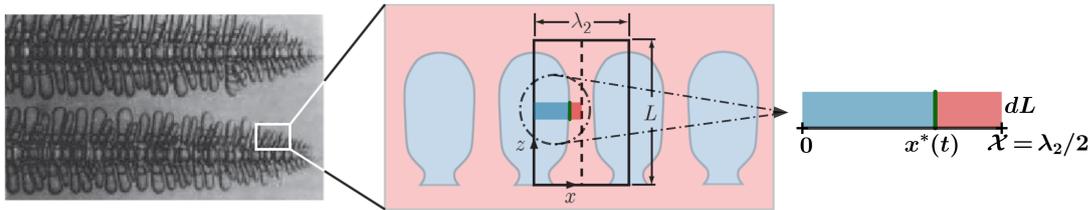


Figura 11 – Volume de Controle entre o espaçamento de uma estrutura de braços de dendritas secundárias em forma retangular durante a solidificação.

Fonte: Adaptado de Dantzig e Rappaz (2009, p. 396)

Para a desenvolvimento do presente modelo, são consideradas as seguintes hipóteses:

H01 - Qualquer variação na terceira dimensão será negligenciada, por considerarmos a região dos braços secundários de dendrita do tipo planar;

Essa hipótese pode ser constatada através do estudo realizado por Gibbs et al. (2016) onde os autores utilizaram radiografias de raios X para estudar a taxa de fragmentação de dendritas em uma liga binária $Sn - Bi$ durante a solidificação direcional no mesmo sentido e em sentido contrário da gravidade. Uma liga de $Sn - Bi$, com composição inicial de $C_0 = 39,5\%$ de Bi foi fundida de forma que a homogeneidade da liga fosse garantida. Após a fundição final, a liga foi laminada e cortada para se obter uma amostra com dimensão final de $30mm$ de altura, $11mm$ de largura e de apenas $100\mu m$ ($0,1mm$) de espessura. Em seguida, para cada experiência, a amostra foi colocada em um cadinho formado por duas chapas de Nitreto de Boro distanciamento entra as chapas de apenas $0,1mm$ ($100\mu m$). O crescimento das dendritas na terceira dimensão é inibido devido ao distanciamento entre as duas chapas de Nitreto de Boro, ocorrendo assim o crescimento dendrítico tipo planar. A figura (10), página 43, ilustra os dois experimentos realizados por Gibbs et al. (2016) mostrando um crescimento dendrítico tipo planar.

H02 - Assumimos simetria em torno do eixo $\lambda_2/2$ e assim o volume de controle consiste em uma região retangular, $dL \times \mathcal{X}$, com comprimento $\mathcal{X} = \lambda_2/2 \ll L$, contendo sólido e líquido. Onde λ_2 nada mais é do que a distância entre duas dendritas secundárias. Isso torna o problema unidimensional;

Observe geometricamente, através da figura (12), que o eixo $\mathcal{X} = \lambda_2/2$ divide a região interdendrítica em duas regiões R_E e R_D . Devido a escala do volume de controle estabelecido a diferença entre as temperaturas das regiões R_E e R_D é desprezível, ou seja, $T_{R_E} \cong T_{R_D}$ e conseqüentemente a quantidade de soluto segregado na interface sólido/líquido da região R_E é igual a quantidade de soluto segregado na interface sólido/líquido da região R_D , isto é, $C_{\ell R_E}^* = C_{\ell R_D}^*$. Como o coeficiente de difusão é o mesmo em ambas as regiões de fase líquida, a distribuição de soluto nas regiões de fase líquida, $R_{E\ell}$ e $R_{D\ell}$, são iguais.

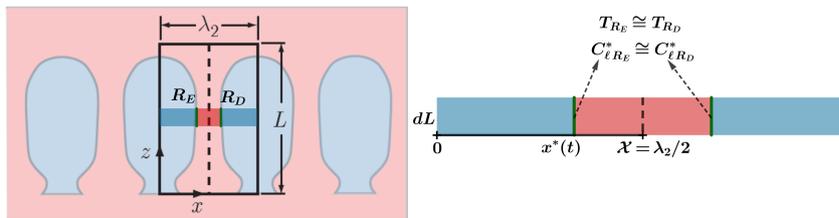


Figura 12 – Ilustração geométrica da simetria estabelecida em torno do eixo $\lambda_2/2$.

H03 - Na escala do volume escolhido, a interface sólido/líquido pode ser considerada plana, com $0 \leq x^*(t) \leq \mathcal{X} = \lambda_2/2$;

Isso se deve ao fato de que o volume de controle foi estabelecido geometricamente de forma que a largura dL é pequena o suficiente para que a curvatura $\bar{\kappa}$ da interface seja nula, isto é, a interface é planar.

H04 - A difusão de soluto no sólido é nula, isto é, $D_s = 0$;

A ordem de grandeza do coeficiente de difusão no sólido é de $10^{-4} - 10^{-3}$ menor do que o coeficiente de difusão no líquido, podendo ser negligenciada ou não. No presente estudo, optamos por negligenciar a difusão no sólido, isto é, $D_s = 0$. No modelo de Brody-Flemings (BRODY, 1965), o coeficiente de difusão no sólido não é negligenciado e assim $D_s \neq 0$.

H05 - A difusão do soluto no líquido, no volume de controle, é rápida o suficiente para se ter uma concentração uniforme na região líquida;

De acordo com Kurz e Fisher (1992) o comprimento da camada limite de difusão é $\delta_c = 2D_\ell/\vec{v}^*$, onde D_ℓ é o coeficiente de difusão no líquido e \vec{v}^* é a velocidade

de avanço da interface. Na escala estabelecida para o volume de controle, a ordem de grandeza do coeficiente de difusão no líquido, D_ℓ , é alto o suficiente e a velocidade de avanço da interface, \vec{v}^* , é baixa o suficiente para que o comprimento da camada limite de difusão δ_c seja muito maior que o comprimento \mathcal{X} do volume de controle, isto é, $\delta_c \gg \mathcal{X}$, com isso, não haverá gradiente de concentração na região de fase líquida (KURZ; FISHER, 1992).¹

H06 - Há equilíbrio local na interface sólido/líquido e $C_s^*(t) = k_0 C_\ell^*(t)$;

Essa hipótese nos permite a utilização do diagrama de equilíbrio de fases da liga binária para determinação da concentração de soluto em função da temperatura sem a influência da curvatura da interface, ver figura (7), página 39.

H07 - Existem apenas dois componentes e as densidades de ambas as fases são iguais e constantes para que as frações de massa e volume sejam coincidentes; Conforme Dantzig e Rappaz (2009), a fração de volume das fases sólida e líquida pode ser descritas da forma

$$g_s = \frac{V_s}{V} = \frac{f_s/\rho_s}{f_s/\rho_s + f_\ell/\rho_\ell} = \frac{\rho_\ell f_s}{\rho_\ell f_s + \rho_s f_\ell}$$

$$g_\ell = \frac{V_\ell}{V} = \frac{f_\ell/\rho_\ell}{f_s/\rho_s + f_\ell/\rho_\ell} = \frac{\rho_s f_\ell}{\rho_\ell f_s + \rho_s f_\ell}$$

onde $f_s = m_s/m$ e $f_\ell = m_\ell/m$ representam as frações de massa do sólido e do líquido, respectivamente, $\rho_s = m_s/V_s$ e $\rho_\ell = m_\ell/V_\ell$ representam as densidades das fases sólida e líquida, respectivamente.² Observe que para $\rho_s = \rho_\ell$ teremos $g_s = f_s$ e $g_\ell = f_\ell$.

H08 - O transporte macroscópico de soluto devido à convecção é desprezado;

Não levaremos em consideração no presente modelo o transporte de soluto devido a convecção, mas sim o transporte de soluto devido a termodifusão.

H09 - Pode haver fluxo de soluto através da fronteira devido ao efeito da termodifusão (efeito Soret), onde o potencial térmico é aquele entre a temperatura do sistema e o da vizinhança.

Esta hipótese torna nosso sistema termodinâmico aberto, ao contrário do modelo de Gulliver-Scheil.

¹ Para um estudo mais detalhado sobre camada limite de difusão, ver (KURZ; FISHER, 1992), Cap. 6.

² Para um estudo mais detalhado, ver (DANTZIG; RAPPAZ, 2009), Cap. 3.

H10 - O fluxo de soluto por termodifusão ocorrerá apenas pela porção líquida devido ao gradiente térmico mensurável entre o sistema e a vizinhança.

Como estamos admitindo difusão nula no sólido ($D_s = 0$), nenhum fluxo ocorrerá pela porção de sólido, mas sim pela porção de líquido. Considere uma vizinhança \mathcal{V} contendo nosso volume de controle, mas pequena o suficiente para se ter homogeneidade na concentração de soluto na região de fase líquida \mathcal{V}_ℓ de \mathcal{V} . Como \mathcal{V}_ℓ contém a porção de líquido do volume de controle, ver figura (13), tem-se que $\vec{\nabla}C = 0$, isto é, não haverá gradiente de concentração entre a região de líquido da vizinhança e a região de líquido do volume de controle. No entanto, haverá um gradiente de temperatura estabelecida entre a vizinhança \mathcal{V} e o sistema, ou seja, $\vec{\nabla}T \neq 0$, ocasionando um fluxo de soluto através da fronteira da região de fase líquida do volume de controle apenas por termodifusão.

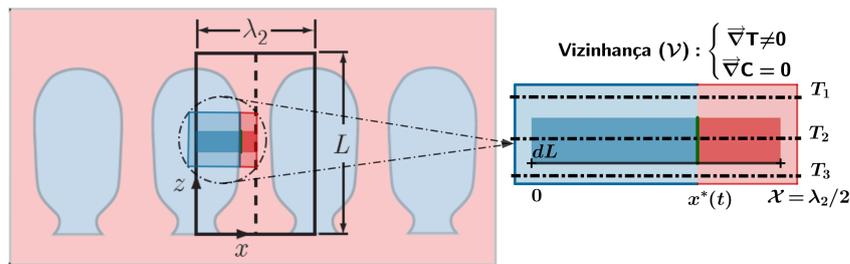


Figura 13 – Ilustração geométrica de uma vizinhança \mathcal{V} do volume de controle.

As hipóteses H01 à H08 são semelhantes a hipóteses estabelecidas por Scheil. Excluindo as hipóteses H09 e H10 e considerando \mathcal{X} fixo, a conservação de soluto é constante e igual a composição inicial da liga, $\bar{C} = C_0$, no volume de controle e é expressa da forma

$$\int_0^{x^*(t)} C_s(x, t) dx + \int_{x^*(t)}^{\mathcal{X}} C_\ell(x, t) dx = \mathcal{X}C_0. \quad (3.3)$$

Geometricamente, a equação (3.3) representa a concentração média no volume de controle, que permanece constante devido ao fato de as suposições adotadas por Scheil tornarem o sistema fechado. A figura (14) ilustra geometricamente a distribuição da concentração com base no modelo de Gulliver-Scheil.

No presente modelo as hipóteses H01 à H10 serão consideradas. Porém, diferente do modelo de Gulliver-Scheil, o volume de controle não será mais considerado um sistema fechado. Será considerado um fluxo termodifusivo através da fronteira devido ao gradiente térmico ao longo da zona pastosa. Neste caso, a concentração média de

soluto pode variar no tempo: $\bar{C}(t) \neq C_0$ para $t > 0$. A partir da próxima seção um novo modelo matemático é proposto baseado nestas premissas.

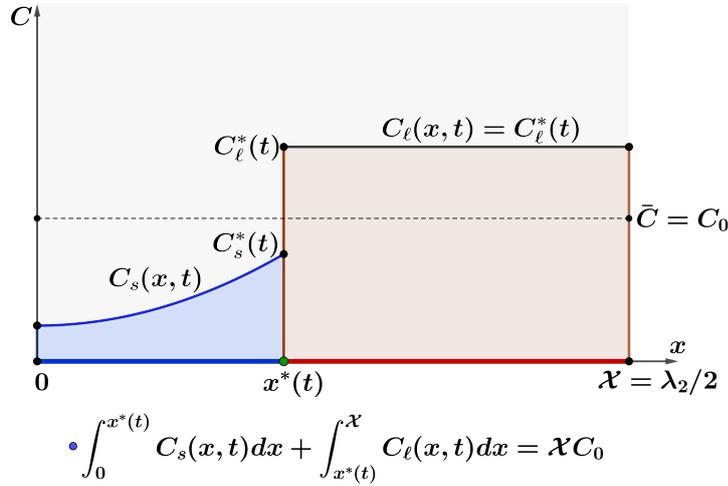


Figura 14 – Ilustração geométrica da distribuição da concentração com base no modelo de Gulliver-Scheil.

3.2 Modelagem Matemática

3.2.1 Balanço de Solute Unidimensional no Instante t

Com a inclusão da hipótese H09 o sistema se torna aberto, devido ao fluxo de soluto prescrito na fronteira em razão do efeito Soret, num instante t . Desta forma, a conservação de soluto no volume de controle é expressa da seguinte forma

$$\int_0^{x^*(t)} C_s(x, t) dx + \int_{x^*(t)}^{\mathcal{X}(t)} C_l(x, t) dx = \mathcal{X}(t) \bar{C}(t), \quad (3.4)$$

onde \bar{C} é a composição total de soluto em todo o volume de controle, $0 \leq x \leq \mathcal{X}(t)$, com \bar{C} variando com o tempo. O limite de integração x^* é a localização da interface sólido-líquido.

A composição é considerada uniforme na região líquida (hipótese H05) e é igual à composição da interface C_l^* , resultando

$$\int_0^{x^*} C_s dx + (\mathcal{X} - x^*) C_l^* = \mathcal{X} \bar{C}. \quad (3.5)$$

Para simplificar a escrita, nesta equação omite-se a notação de função de (x, t) . Doravante será feito também $(\mathcal{X} - x^*) = x_\ell^*$. Dividindo a equação anterior por \mathcal{X} e

reconhecendo que $g_\ell = \frac{x_\ell^*}{\mathcal{X}}$, tem-se

$$\frac{1}{\mathcal{X}} \int_0^{x^*} C_s dx + g_\ell C_\ell^* = \bar{C}. \quad (3.6)$$

Diferenciando a equação anterior em relação ao tempo,

$$\left(\int_0^{x^*} C_s dx \right) \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\mathcal{X}} \right) + \left(\frac{1}{\mathcal{X}} \right)_t C_s^* \frac{dx^*}{dt} + \left(\frac{1}{\mathcal{X}} \right)_t \int_0^{x^*} \frac{\partial C_s}{\partial t} dx + g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \frac{d\bar{C}}{dt}. \quad (3.7)$$

O subíndice t indica um valor no instante t , $C_s^* = C_s(x^*, t)$ e $\frac{dx}{dt} \Big|_{x^*} = \frac{dx^*}{dt}$. Considerando que $g_s = \left(\frac{1}{\mathcal{X}} \right)_t x \Big|_{x^*} = \left(\frac{1}{\mathcal{X}} \right)_t x^*$ e $\left(\frac{1}{\mathcal{X}} \right)_t dx = dg_s$ tem-se

$$- \left(\frac{1}{\mathcal{X}} \right)^2 \left(\int_0^{x^*} C_s dx \right) \frac{d\mathcal{X}}{dt} + C_s^* \frac{dg_s}{dt} + \int_0^{g_s(x^*)} \frac{\partial C_s}{\partial t} dg_s + g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \dot{\bar{C}}, \quad (3.8)$$

onde foi feito $\dot{\bar{C}} = \frac{d\bar{C}}{dt}$. Trata-se de um termo que será considerado como uma geração de soluto. No presente trabalho, o eventual fluxo de soluto por termodifusão, que cruza a fronteira do volume de controle, figura (15), será introduzido na equação de balanço como um termo fonte $\dot{\bar{C}}$.

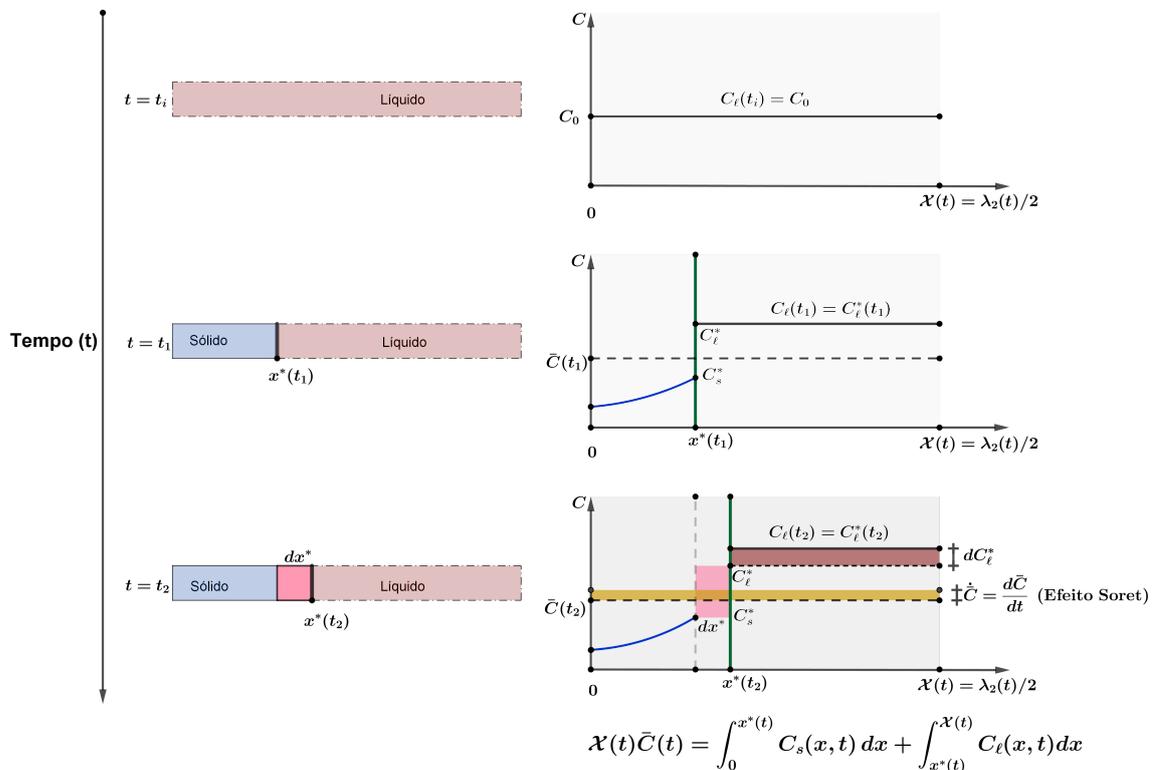


Figura 15 – Ilustração da redistribuição de soluto no elemento de volume no modelo de microsegregação com efeito Soret.

Usando o coeficiente de partição $k_0 = C_s^*/C_\ell^*$ e ainda $g_s = 1 - g_\ell$, resulta que $dg_s = -dg_\ell$. Assim,

$$-\left(\frac{1}{\mathcal{X}}\right)^2 \left(\int_0^{x^*} C_s dx\right) \frac{d\mathcal{X}}{dt} - \int_0^{(1-g_\ell)} \frac{\partial C_s}{\partial t} dg_\ell + g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + (1 - k_0) C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \dot{C}. \quad (3.9)$$

Note-se que \mathcal{X} não depende diretamente de x . Logo, pode-se fazer

$$-\frac{1}{\mathcal{X}} \left(\int_0^{g_s(x^*)} C_s dg_s\right) \frac{d\mathcal{X}}{dt} - \int_0^{(1-g_\ell)} \frac{\partial C_s}{\partial t} dg_\ell + g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + (1 - k_0) C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \dot{C}, \quad (3.10)$$

ou ainda,

$$\left(\int_0^{(1-g_\ell)} C_s dg_\ell\right) \frac{1}{\mathcal{X}} \frac{d\mathcal{X}}{dt} - \int_0^{(1-g_\ell)} \frac{\partial C_s}{\partial t} dg_\ell + g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + (1 - k_0) C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \dot{C}. \quad (3.11)$$

3.2.2 Balanço de Solute numa Microestrutura Fixa com Difusão Nula no Sólido

A difusão de soluto no sólido é governada por

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2}. \quad (3.12)$$

A difusão de soluto no sólido é muito menor do que no líquido. De fato, é comum que o coeficiente de difusão no líquido seja várias ordens maiores do que no sólido. Aproveitando este fato, considera-se $D_s \approx 0$, o que, de acordo com a equação acima, implica em $\frac{\partial C_s}{\partial t} \approx 0$. Isto nos permite desprezar a segunda parcela da equação (3.11), resultando em

$$\left(\int_0^{(1-g_\ell)} C_s dg_\ell\right) \frac{1}{\mathcal{X}} \frac{d\mathcal{X}}{dt} + g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + (1 - k_0) C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \dot{C}. \quad (3.13)$$

Se, além de desprezarmos a difusão no sólido, pudermos considerar que \mathcal{X} não varia com o tempo, a equação (3.13) resulta em

$$g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + (1 - k_0) C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \dot{C}. \quad (3.14)$$

3.2.3 Avaliação do Termo Fonte (\dot{C}) Devido à Termodifusão

Para analisarmos o fluxo de soluto através da fronteira S devido à termodifusão no intervalo de solidificação vamos assumir, de acordo com a equação (2.15), que o fluxo \vec{j} devido à termodifusão é dado por, (GROOT; MAZUR, 2013)

$$\vec{j} = -\rho C_A C_B D^T \vec{\nabla} T, \quad (3.15)$$

onde D^T é um coeficiente de termodifusão, cuja dimensão no Sistema Internacional de Unidades é $[D^T] = m^2 K^{-1} s^{-1}$, ρ é a massa específica e C_A e C_B são as frações mássicas dos elementos A e B , respectivamente, da mistura líquida binária. Note que $C_A C_B = C_B(1 - C_B)$. O vetor \vec{j} quantifica o fluxo de massa do soluto B por unidade de área e por tempo. Usando a expressão (2.14), em que $D^T = \frac{L_{1q}}{\rho C_A C_B T^2}$, temos

$$\vec{j} = -\rho C_A C_B \frac{L_{1q}}{\rho C_A C_B T^2} \vec{\nabla} T = -\frac{L_{1q}}{T^2} \vec{\nabla} T.$$

Definindo,

$$\mathcal{F} = \frac{L_{1q}}{T^2} \quad (3.16)$$

reescrevemos (3.15) na forma

$$\vec{j} = -\mathcal{F} \vec{\nabla} T. \quad (3.17)$$

A massa total do soluto B que cruza a fronteira S do volume V , do sistema da figura (11), por unidade de tempo, é

$$F_p = - \int_S \vec{j} \cdot \hat{n} dS. \quad (3.18)$$

Para considerar o fluxo de soluto por termodifusão através da fronteira como um termo fonte atuando em cada ponto do volume, pode ser feito

$$\dot{C} = \frac{1}{\rho V} F_p. \quad (3.19)$$

Note que V é o volume total (líquido mais sólido), pois \bar{C} é a concentração média em todo o volume. No entanto, consideramos que todo o fluxo termodifusivo ocorre através da fronteira líquida (hipótese H10). Por esta razão o limite de integração para o fluxo será $S = S_\ell$. Assim,

$$\dot{C} = -\frac{1}{\rho V} \int_{S_\ell} \vec{j} \cdot \hat{n} dS.$$

Usando a equação (3.17) obtemos,

$$\begin{aligned} \dot{C} &= -\frac{1}{\rho V} \int_{S_\ell} -\mathcal{F} \vec{\nabla} T \cdot \hat{n} dS = \\ &= \frac{1}{\rho V} \int_{S_\ell} \mathcal{F} \vec{\nabla} T \cdot \hat{n} dS. \end{aligned}$$

Aqui, deve-se notar que o volume de controle V é pequeno o suficiente para que \mathcal{F} e $\vec{\nabla} T$ possam sair da integral acima. Apesar disso, por conveniência, $\vec{\nabla} T$ será deixado na integral. De fato, o fluxo \vec{j} não é computado dentro do V , mas ocorre entre

o V e a vizinhança através de S . Também por esta razão foi possível considerar aqui o fluxo através da fronteira como um termo fonte. Assim,

$$\dot{C} = \frac{1}{\rho V} \mathcal{F} \int_{S_\ell} \vec{\nabla} T \cdot \hat{n} dS. \quad (3.20)$$

Da equação de condução de calor, tem-se que,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\alpha \vec{\nabla} T).$$

Integrando ambos os lados ao longo de um volume \mathcal{V} , cuja ordem de grandeza seja maior do que o sistema da figura (11),

$$\int_{\mathcal{V}} \frac{\partial T}{\partial t} d\mathcal{V} = \int_{\mathcal{V}} \vec{\nabla} \cdot (\alpha \vec{\nabla} T) d\mathcal{V}.$$

Aplicando o teorema da divergência, com S sendo a superfície de fronteira que contém o volume arbitrário \mathcal{V} :

$$\int_{\mathcal{V}} \frac{\partial T}{\partial t} d\mathcal{V} = \alpha \int_S \vec{\nabla} T \cdot \hat{n} dS. \quad (3.21)$$

Usando agora a equação (3.21), com $\mathcal{V} = V_\ell$ e $S = S_\ell$, a equação (3.20) pode ser reescrita na forma

$$\dot{C} = \frac{1}{\rho V} \mathcal{F} \int_{V_\ell} \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} dV \quad (3.22)$$

A difusividade térmica α é considerada uniforme em V , devido às dimensões deste último, isto é, o comprimento da camada limite da difusão térmica é maior do que o comprimento da região de líquido do volume de controle. Já a taxa de variação temporal da temperatura, $\frac{\partial T}{\partial t}$ é considerada constante por representar a taxa de resfriamento do sistema. Assim (3.22) fica da forma

$$\dot{C} = \frac{1}{\rho \alpha V} \mathcal{F} \int_{V_\ell} \frac{\partial T}{\partial t} dV = \frac{1}{\rho \alpha V} \mathcal{F} \frac{\partial T}{\partial t} (V_\ell).$$

Porém, $\frac{V_\ell}{V} = g_\ell$ e assim,

$$\dot{C} = g_\ell \frac{1}{\rho \alpha} \mathcal{F} \frac{\partial T}{\partial t} = g_\ell \mathcal{F}^c \frac{dT}{dt} \quad (3.23)$$

onde foi feito $\frac{1}{\rho \alpha} \mathcal{F} = \mathcal{F}^c$.

3.2.4 Termodifusão Como Termo Fonte no Balanço de Soluto

Nesta seção o resultado expresso pela equação (3.23) será usado no balanço de soluto para casos específicos.

Substituindo a equação (3.23) na equação (3.14) teremos

$$g_\ell \frac{dC_\ell^*}{dt} + (1 - k_0) C_\ell^* \frac{dg_\ell}{dt} = \mathcal{F}^c g_\ell \frac{dT}{dt}. \quad (3.24)$$

Fazendo a suposição usual de que a curva *liquidus* pode ser aproximada localmente por uma reta de coeficiente linear m_ℓ , obtêm-se

$$T - T_f = m_\ell C_\ell^* \quad \text{e} \quad \frac{dC_\ell^*}{dt} = \frac{1}{m_\ell} \frac{dT}{dt}.$$

Aqui, T_f é uma temperatura de referência para linearização da curva *liquidus*, para a qual a composição de soluto é nula. Eventualmente, T_f é a temperatura de fusão do solvente puro referente a projeção da linha *liquidus*.

Com essa linearização da linha *liquidus* reescrevemos (3.24) na forma

$$g_\ell \frac{1}{m_\ell} \frac{dT}{dt} + (1 - k_0) \frac{\Delta T}{m_\ell} \frac{dg_\ell}{dt} = \mathcal{F}^c g_\ell \frac{dT}{dt}$$

com $\Delta T = T - T_f$.

Rearranjando,

$$\frac{1}{g_\ell} \frac{dg_\ell}{dt} = \frac{1}{(k_0 - 1)} (1 - m_\ell \mathcal{F}^c) \frac{1}{\Delta T} \frac{dT}{dt}. \quad (3.25)$$

Usando a definição (3.16), teremos

$$\mathcal{F}^c = \frac{1}{\rho \alpha} \mathcal{F} = \frac{L_{1q}}{\rho \alpha} \frac{1}{T^2}. \quad (3.26)$$

Substituindo (3.26) na equação (3.25), obtemos

$$\frac{1}{g_\ell} \frac{dg_\ell}{dt} = \frac{1}{(k_0 - 1)} \left(\frac{1}{\Delta T} - \frac{m_\ell L_{1q}}{\rho \alpha} \frac{1}{T^2 \Delta T} \right) \frac{dT}{dt}. \quad (3.27)$$

A equação (3.27) é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem separável. Pode-se então fazer

$$\frac{1}{g_\ell} dg_\ell = A \left[\frac{1}{\Delta T} - B \frac{1}{T^2 \Delta T} \right] dT = A \left[\frac{1}{\Delta T} \right] dT - AB \left[\frac{1}{T^2 \Delta T} \right] dT, \quad (3.28)$$

onde $A = \frac{1}{(k_0 - 1)}$ e $B = \frac{m_\ell L_{1q}}{\rho \alpha}$.

Conforme a figura (15) o sistema está completamente líquido no instante em que a temperatura é a inicial T_0 . Com isso, as condições de contorno da E.D.O (3.28) são:

$$g_\ell = 1 \quad \Leftrightarrow \quad T = T_0$$

onde T_0 é a temperatura *liquidus* correspondente à concentração nominal (inicial) da liga, C_0 , isto é, $T_0 = m_\ell C_0 + T_f$.

Integrando ambos os lados da equação (3.28),

$$\int_1^{g_\ell} \frac{1}{g_\ell} dg_\ell = A \int_{T_0}^T \frac{1}{(T - T_f)} dT - AB \int_{T_0}^T \left[\frac{1}{T^2 (T - T_f)} \right] dT. \quad (3.29)$$

A integral do lado esquerdo e a primeira integral do lado direito da equação (3.29) podem ser resolvidas diretamente através das regras de integração. A segunda integral do lado direito, pode ser resolvida usando o seguinte resultado³ (STEWART, 2016),

$$\int \frac{1}{u^2 (a + bu)} du = -\frac{1}{au} + \frac{b}{a^2} \ln \left| \frac{a + bu}{u} \right| + C$$

fazendo $u = T$, $a = -T_f$ e $b = 1$.

Obtemos assim,

$$I_1 = \int_1^{g_\ell} \frac{1}{g_\ell} dg_\ell = \ln(g_\ell) - \ln(1) = \ln(g_\ell)$$

$$I_2 = A \int_{T_0}^T \frac{1}{T - T_f} dT = A [\ln |T - T_f| - \ln |T_0 - T_f|] = \ln \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{k_0 - 1}}$$

e

$$\begin{aligned} I_3 &= -AB \int_{T_0}^T \frac{1}{T^2 (T - T_f)} dT = -AB \left[\frac{1}{T_f T} + \frac{1}{T_f^2} \ln \left| \frac{T - T_f}{T} \right| \right] \Bigg|_{T_0}^T \\ &= -AB \left\{ \frac{1}{T_f} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{1}{T_f^2} \left[\ln \left| \frac{T - T_f}{T} \right| - \ln \left| \frac{T_0 - T_f}{T_0} \right| \right] \right\} \\ &= -\frac{AB}{T_f T_0} \left(\frac{T_0 - T}{T} \right) - \frac{AB}{T_f^2} \ln \left[\left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right) \frac{T_0}{T} \right] \\ &= \left(-\frac{m_\ell L_{1q}}{T_f T_0 (k_0 - 1) \rho \alpha} \right) \left(\frac{T_0 - T}{T} \right) + \ln \left[\left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right) \frac{T_0}{T} \right]^{-\frac{m_\ell L_{1q}}{T_f^2 (k_0 - 1) \rho \alpha}} \end{aligned}$$

Levando os resultados de I_1 , I_2 e I_3 em (3.29) tem-se

$$\ln(g_\ell) = \ln \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{k_0 - 1}} + \left(-\frac{m_\ell L_{1q}}{T_f T_0 (k_0 - 1) \rho \alpha} \right) \left(\frac{T_0 - T}{T} \right) + \ln \left[\left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right) \frac{T_0}{T} \right]^{-\frac{m_\ell L_{1q}}{T_f^2 (k_0 - 1) \rho \alpha}}$$

³ Ver equação 50, tabela de integrais da referência (STEWART, 2016).

Observe que,

$$\frac{m_\ell L_{1q}}{T_f^2 \rho \alpha} = \frac{m_\ell C_{A_0} C_{B_0}}{\alpha} \frac{L_{1q}}{T_f^2 \rho C_{A_0} C_{B_0}} = (m_\ell C_{A_0} C_{B_0}) \frac{D^{T_f}}{\alpha}. \quad (3.31)$$

Analogamente,

$$\frac{m_\ell L_{1q}}{T_r^2 \rho \alpha} = \frac{m_\ell C_{A_0} C_{B_0}}{\alpha} \frac{L_{1q}}{T_r^2 \rho C_{A_0} C_{B_0}} = (m_\ell C_{A_0} C_{B_0}) \frac{D^{T_r}}{\alpha}. \quad (3.32)$$

Com isso, podemos reescrever a equação (3.30) obtendo o modelo de microsegregação com efeito Soret expresso na forma

$$g_\ell = \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \frac{(m_\ell C_{A_0} C_{B_0}) D^{T_f}}{-(k_0-1)\alpha}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{(m_\ell C_{A_0} C_{B_0}) D^{T_f}}{-(k_0-1)\alpha}} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{(m_\ell C_{A_0} C_{B_0}) D^{T_r}}{-(k_0-1)\alpha}}. \quad (3.33)$$

3.3 Um Parâmetro Adimensional para o Efeito Soret na Solidificação

Observando os expoentes da equação que descreve o modelo de microsegregação com efeito Soret, equação (3.33), definimos um parâmetro adimensional, denotado por \mathcal{H} , que correlaciona a termodifusão D^T , a transferência de calor α , a quantidade de soluto segregado devido a solidificação, representado por k_0 , e o potencial térmico representado por $m_\ell C_{B_0} \sim T_0 - T_f$, da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \frac{C_A C_B m_\ell D^T}{(1 - k_0) \alpha}. \quad (3.34)$$

O número adimensional \mathcal{H} também pode ser expresso envolvendo outros números adimensionais, como segue

$$\mathcal{H} = \frac{C_A C_B m_\ell S_T}{(1 - k_0) Le} = \frac{C_A C_B m_\ell S_T Pr}{(1 - k_0) Sc}, \quad (3.35)$$

onde $S_T = \frac{D^T}{D}$ é o coeficiente de Soret, $Le = \frac{\alpha}{D}$ é o número de Lewis, $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$ é o número de Prandtl e $Sc = \frac{\nu}{D}$ é o número de Schmidt.

Podemos reescrever a equação (3.33) envolvendo o parâmetro adimensional \mathcal{H} , na forma

$$g_\ell = \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\mathcal{H}_r}, \quad (3.36)$$

onde $\mathcal{H}_f = \frac{C_{A_0} C_{B_0} m_\ell D^{T_f}}{(1 - k_0) \alpha}$ e $\mathcal{H}_r = \frac{C_{A_0} C_{B_0} m_\ell D^{T_r}}{(1 - k_0) \alpha}$.

Em termos da fração de sólido, o modelo de microsegregação incluindo o efeito Soret é descrito pela equação

$$g_s = 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\mathcal{H}_r}. \quad (3.37)$$

Observe que, se desprezarmos o efeito Soret, isto é, se consideramos $S_T=0$, conseqüentemente $\mathcal{H}_f=0$ e $\mathcal{H}_r=0$, a equação (3.37) se reduz a equação de Gulliver-Scheil (3.1).

3.4 Comportamento da Curva de Microsegregação com Efeito Soret

Nesta seção, faremos uma análise sobre o comportamento da curva de microsegregação com efeito Soret. Para isso, considere as seguintes funções

$$E(T) = \left[\exp\left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\mathcal{H}_r} \quad \text{e} \quad F(T) = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\mathcal{H}_f}, \quad (3.38)$$

cujas derivadas com relação a temperatura são, respectivamente,

$$\frac{dE(T)}{dT} = -\mathcal{H}_r \left(\frac{T_0}{T^2} \right) \left[\exp\left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\mathcal{H}_r}$$

e

$$\frac{dF(T)}{dT} = -\mathcal{H}_f \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\mathcal{H}_f}.$$

Note que o sinal das derivadas $E'(T)$ e $F'(T)$, dependerá apenas do sinal do número adimensional \mathcal{H} , já que assumimos aqui que $\mathcal{H} \neq 0$, pois estamos levando em consideração o efeito da termodifusão.

Analisaremos o sinal do número adimensional \mathcal{H} para que possamos fazer um estudo sobre o comportamento da curva de microsegregação do modelo proposto.

3.4.1 Caso 1: $\mathcal{H} < 0$

Suponhamos que $\mathcal{H} < 0$. Logo, $E'(T) > 0$ e $F'(T) > 0$, $\forall T \in (T_e, T_0)$, onde T_e é a temperatura eutética representada na figura (16). Isso nos diz que as funções $E(T)$ e $F(T)$, definidas em (3.38), são funções crescentes no intervalo $[T_e, T_0]$, isto é,

$$E(T_e) \leq E(T) \leq E(T_0) \quad (3.39)$$

$$F(T_e) \leq F(T) \leq F(T_0). \quad (3.40)$$

Note que $G(T) = \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} > 0, \forall T \in [T_e, T_0]$. Utilizando as desigualdades (3.39) e (3.40) obtemos

$$G(T)F(T_e)E(T_e) \leq G(T)F(T)E(T) \leq G(T)F(T_0)E(T_0). \quad (3.41)$$

Mas $g_\ell = G(T)E(T)F(T)$ é o modelo de microsegregação com efeito Soret, equação (3.36), e a desigualdade (3.41) se torna

$$\left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T_e}\right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T_e} - 1\right)\right]^{\mathcal{H}_r} \leq g_\ell \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f}. \quad (3.42)$$

Como $0 \leq k_0 < 1$ e $\mathcal{H} < 0$, então $\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f \leq \frac{1}{(k_0-1)}$. Mas, $1 \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)}}$, $\forall T \in [T_e, T_0]$. Desta forma,

$$\left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)}}.$$

Desse modo, a desigualdade (3.42) é tal que

$$\left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T_e}\right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T_e} - 1\right)\right]^{\mathcal{H}_r} \leq \underbrace{g_\ell}_{\text{com Soret}} \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \leq \underbrace{g_\ell}_{\text{Scheil}}. \quad (3.43)$$

Em termos da fração de sólido $g_s = 1 - g_\ell$, a desigualdade anterior se torna

$$\underbrace{g_s}_{\text{Scheil}} \leq 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \leq \underbrace{g_s}_{\text{com Soret}} \leq 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T_e}\right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T_e} - 1\right)\right]^{\mathcal{H}_r}. \quad (3.44)$$

Portanto, para $\mathcal{H} < 0$, a curva de microsegregação g_s , obtida pelo modelo com efeito Soret, se encontra acima da curva de microsegregação gerada pelo modelo de Gulliver-Scheil. A figura (17), ilustra geometricamente a desigualdade (3.44).

3.4.2 Caso 2: $\mathcal{H} > 0$

Analogamente, suponhamos agora que $\mathcal{H} > 0$, que torna $E'(T) < 0$ e $F'(T) < 0$, $\forall T \in (T_e, T_0)$. Por consequência, as funções $E(T)$ e $F(T)$, definidas em (3.38), são funções decrescentes no intervalo $[T_e, T_0]$, isto é,

$$E(T_0) \leq E(T) \leq E(T_e) \quad (3.45)$$

$$F(T_0) \leq F(T) \leq F(T_e). \quad (3.46)$$

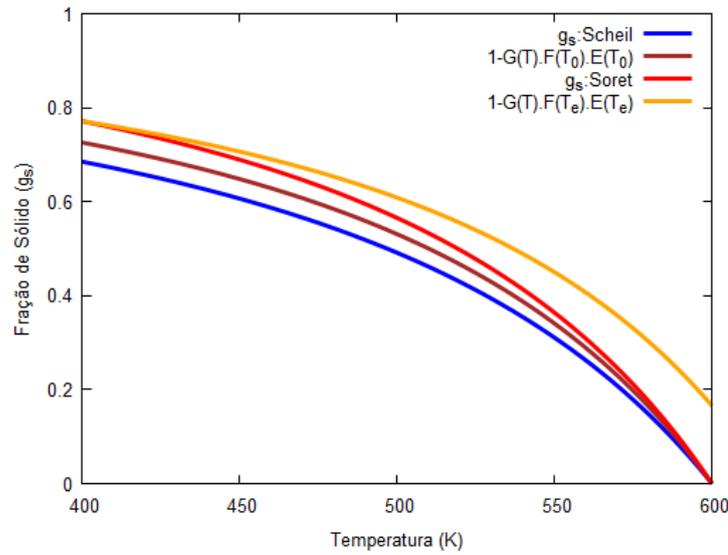


Figura 17 – Ilustração geométrica do comportamento da curva g_s de microsegregação do modelo com efeito Soret, no caso em que $\mathcal{H} < 0$. As curvas $1-G(T)F(T_0)E(T_0)$ e $1-G(T)F(T_e)E(T_e)$ são as expressões presentes na desigualdade (3.44).

Analogamente o que foi feito anteriormente, utilizamos as desigualdades (3.45) e (3.46) e o fato de que $G(T) = \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} > 0, \forall T \in [T_e, T_0]$, para obtermos

$$G(T)F(T_0)E(T_0) \leq G(T)F(T)E(T) \leq G(T)F(T_e)E(T_e). \quad (3.47)$$

Mas,

$$\left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)}} \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f}$$

já que $\frac{1}{(k_0-1)} \leq \frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f$ e $1 \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right), \forall T \in [T_e, T_0]$. Com esse resultado e a desigualdade (3.47) obtemos

$$\underbrace{g_\ell}_{\text{Scheil}} \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \leq \underbrace{g_\ell}_{\text{com Soret}} \leq \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T_e}\right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T_e} - 1\right)\right]^{\mathcal{H}_r}. \quad (3.48)$$

Em termos da fração de sólido $g_s = 1 - g_\ell$, a desigualdade acima se torna

$$1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T_e}\right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T_e} - 1\right)\right]^{\mathcal{H}_r} \leq \underbrace{g_s}_{\text{com Soret}} \leq 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f}\right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}_f} \leq \underbrace{g_s}_{\text{Scheil}}. \quad (3.49)$$

A desigualdade (3.49) mostra que a curva de microsegregação g_s , gerada pelo modelo com efeito Soret, está abaixo da curva de microsegregação gerada pelo modelo de Gulliver-Scheil, no caso em que $\mathcal{H} > 0$. A figura (18), ilustra geometricamente a desigualdade (3.49).

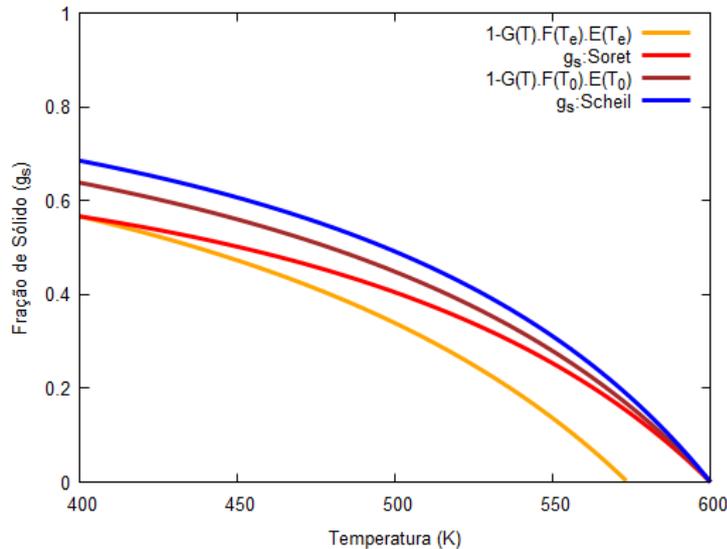


Figura 18 – Ilustração geométrica do comportamento da curva g_s de microsegregação do modelo com efeito Soret, no caso em que $\mathcal{H} > 0$. As curvas $1-G(T)F(T_e)E(T_e)$ e $1-G(T)F(T_0)E(T_0)$ são as expressões presentes na desigualdade (3.49).

3.5 Uma Aplicação do Modelo de Microsegregação com Efeito Soret

Apresentaremos aqui, uma aplicação do modelo de microsegregação com efeito Soret proposto, em comparação com o modelo de Gulliver-Scheil, com base nos dados do trabalho de Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2016). Estes autores aplicaram um método de elementos finitos para resolver as equações de transporte para a transferência de calor e o fluxo de fluido considerando o efeito da termodifusão na solidificação direcional de baixo para cima de uma liga binária fundida, em formato de uma haste. O sistema binário considerado neste estudo é $Sn-Bi$ composto por 65%pSn e 35%pBi submetido ao resfriamento na base, cujas principais propriedades físicas da liga são mostradas na tabela (1).

Para empregar o modelo de microsegregação de Gulliver-Scheil, bem como o modelo de microsegregação com efeito Soret, faremos uma aproximação linear para

Tabela 1 – Propriedades físicas da liga $Sn - Bi$.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Bi (% p)	C_0	35
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Bi (% p)	C_{eut}	57
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,89 \times 10^{-9}$
Coefficiente de Termodifusão ($m^2 s^{-1} K^{-1}$)	D^T	$4,697 \times 10^{-10}$

Fonte: Adaptado de Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2016).

as retas *liquidus* e *solidus*. A temperatura de fusão T_f , utilizada em ambos os modelos será aquela obtida da aproximação e não do valor físico. Considerando o diagrama de fases, figura (19), uma aproximação linear razoável localmente em torno do ponto (C_0, T_0) , com $C_0 = 35\%Bi$, seria como segue

$$T_\ell = -1,6314 C + 513,34 \quad (3.50)$$

$$T_s = -4,4280 C + 505,14. \quad (3.51)$$

As retas *liquidus* e *solidus* estão representada na figura (19) cujo ponto de intersecção entre as retas é $(C_f, T_f) = (-2,93\%Bi; 244,97^\circ C)$. O fato de C_f ser negativo não trás algum problema, pois se trata de uma construção geométrica e não uma composição real. Para o cálculo do coeficiente de partição, k_0 , devemos ser coerentes com a definição do modelo em que $k_0 = \frac{m_\ell}{m_s}$. Nesse estudo de caso em particular, temos $k_0 = 0,368$.

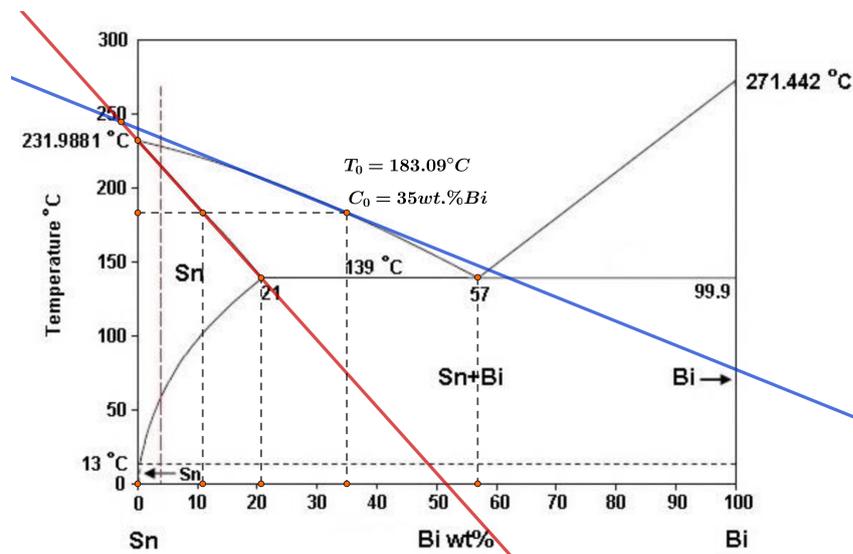


Figura 19 – Ilustração geométrica da retas *liquidus* e *solidus* para a liga $Sn - 35\%pBi$.

Fonte: Adaptado de Abdelaziz, Zahran e El-Rehim (2017).

Para empregar o nosso modelo de microsegregação com efeito Soret devemos determinar o valor do número adimensional \mathcal{H}_f . De acordo com as propriedades físicas descritas na tabela (1) teremos

$$\mathcal{H}_f = \frac{C_{A_0} C_{B_0} m_\ell D^T}{(1 - k_0) \alpha} = -1,053 \times 10^{-3}. \quad (3.52)$$

Por conveniência, sem perda de resultados, iremos assumir que $\mathcal{H}_r = \mathcal{H}_f$, na aplicação do modelo com efeito Soret dado pela equação (3.37), onde descreveremos aqui por comodidade

$$g_s = 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{(k_0 - 1)} + \mathcal{H}_f} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\mathcal{H}_f} \left[\exp\left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{\mathcal{H}_r}. \quad (3.53)$$

Com esses dados em mãos, podemos obter a relação entre a fração de sólido e a temperatura, $g_s(T)$, para o modelo de Gulliver-Scheil, equação (3.1) página 53, modelo com efeito Soret e a regra da alavanca. A figura (20) ilustra o gráfico das curvas da fração de sólido obtidas através dos modelos de microsegregação e nos mostra, geometricamente, que existe uma identificação entre o modelo de Gulliver-Scheil e o modelo com efeito Soret. Observe que na figura (20), a curva obtida pelo modelo com efeito Soret se superpõe a curva obtida pelo modelo de Gulliver-Scheil. Essa sobreposição entre as curvas é devido a desigualdade (3.44), página 68, que estabelece desigualdade entre as curvas da fração de sólido obtidas pelos respectivos modelos para o caso em que $\mathcal{H} \neq 0$.

A diferença entre as frações de sólido g_s , obtidas pelo modelo com efeito Soret e o modelo de Gulliver-Scheil, é mostrada através da figura (21). Note que a diferença é positiva, provando que a curva da fração de sólido obtida pelo modelo com efeito Soret está acima da curva do modelo de Gulliver-Scheil, conforme previsto através da desigualdade (3.44) para o caso em que $\mathcal{H} < 0$. Observe ainda, que a diferença máxima entre a fração de sólido do modelo com efeito Soret e a fração de sólido do modelo de Gulliver-Scheil é atingida na temperatura eutética, $T_{eut} = 412,15 K$, cujo valor é cerca de $3,35 \times 10^{-4}$, mostrando, neste caso, uma proximidade entre os modelo de Gulliver-Scheil e o modelo com efeito Soret.

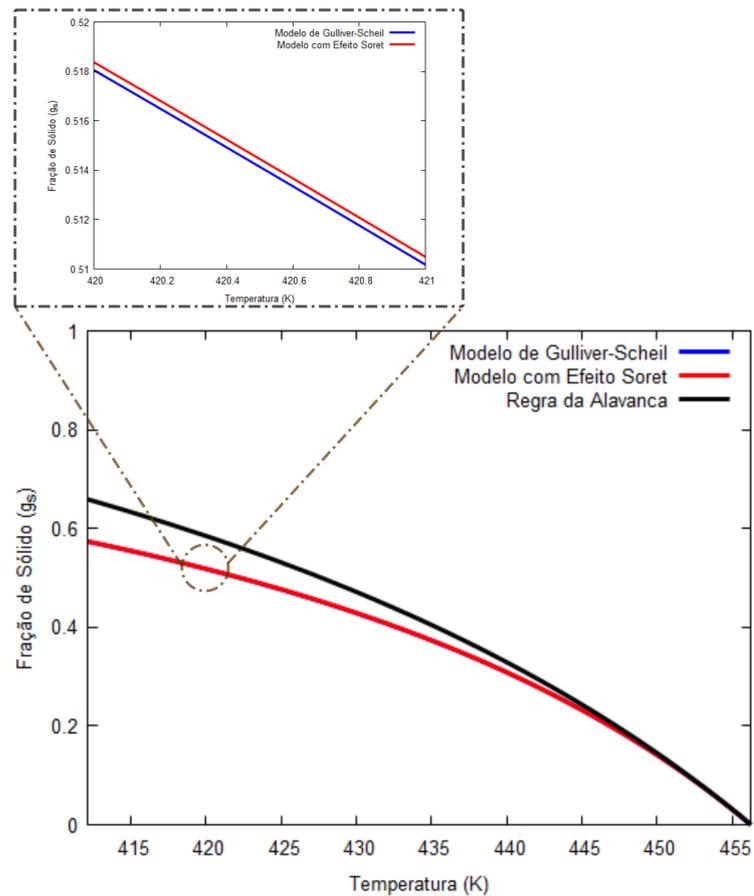


Figura 20 – Relação entre a fração de sólido e temperatura da liga $Sn - 35\%Pb$ para o modelo de Gulliver-Scheil, o modelo com efeito Soret e a regra da alavanca, respectivamente. O gráfico em destaque mostra uma ampliação de parte das curvas do modelo com efeito Soret e do modelo de Gulliver-Scheil.

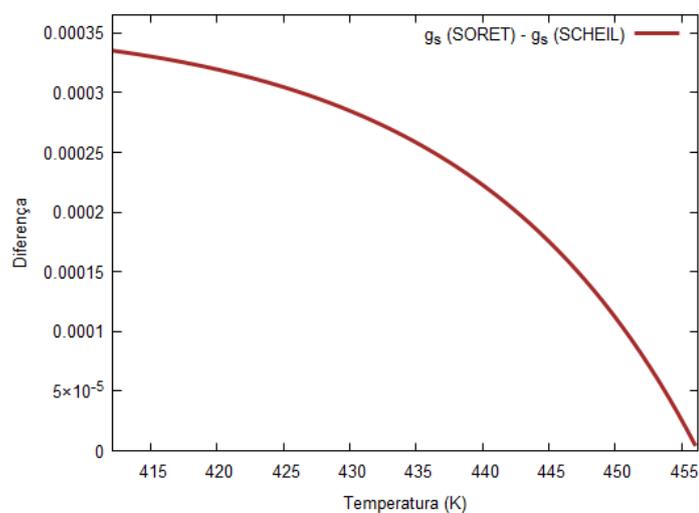


Figura 21 – Diferença entre as frações de sólido do modelo de Gulliver-Scheil e o modelo com efeito Soret para a liga $Sn - 35\%Pb$.

3.6 Modelo de Microsegregação com Efeito Soret Simplificado

Na engenharia, o mérito do modelo de Gulliver-Scheil e da regra da alavanca está na simplicidade algébrica em fornecer os limites superior e inferior da fração eutética, $g_{eut} = 1 - g_s$, respectivamente. Como já mencionamos anteriormente, a curva de solidificação concebida através do modelo de microsegregação com efeito Soret proposto neste trabalho, equação (3.37), página 67, se posiciona acima ou abaixo da curva estabelecida pelo modelo de Gulliver-Scheil. Na análise dessa característica do modelo com efeito Soret, empregamos a função

$$G(T) = \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}} > 0, \quad \forall T \in [T_e, T_0],$$

como ferramenta essencial para obtenção das desigualdades (3.44) e (3.49), páginas (68) e (69) respectivamente.

Propomos, nesta seção, um modelo de microsegregação que relaciona o efeito da termodifusão ao processo de microsegregação de forma algebricamente simples, comparado com o modelo com efeito Soret original e mais compatível com o modelo de Gulliver-Scheil em relação a simplicidade algébrica. Desta forma, o modelo de microsegregação com efeito Soret simplificado é expresso na forma

$$g_s = 1 - \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{(k_0-1)} + \mathcal{H}}. \quad (3.54)$$

Esta equação é resultado da expressão (3.37) onde os dois últimos termos são desprezados.

É relevante observar que assim como o modelo de microsegregação com efeito Soret original, para o caso em que $\mathcal{H}=0$, a equação (3.54) se reduz ao modelo de Gulliver-Scheil, equação (3.1), tornando o modelo de Gulliver-Scheil como caso particular também do modelo simplificado. As figuras (22) e (23) ilustram o comportamento da curva de solidificação do modelo com efeito Soret simplificado e mostram, geometricamente, as desigualdades (3.44) e (3.49), respectivamente.

Como aplicação, avaliemos as ligas binárias 50%atBi – 50%atPb e 50%atSn – 50%atPb, com parâmetros adimensionais $\mathcal{H} = 3,78 \times 10^{-5}$ e $\mathcal{H} = -2,92 \times 10^{-5}$, respectivamente, conforme apresentado na tabela 4, página 82. As figuras (24) e (25), ilustram o caminho de solidificação das respectivas ligas binárias. Observa-se, para ambos os casos, uma identificação entre o modelo de Gulliver-Scheil, modelo com efeito Soret

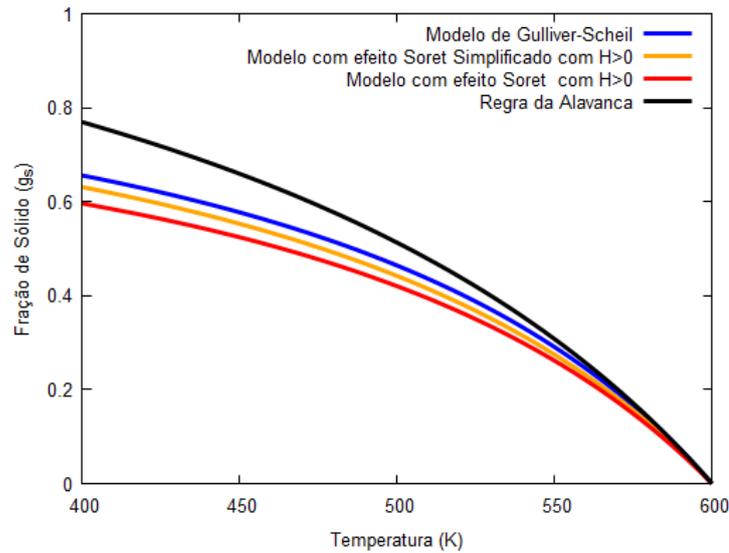


Figura 22 – Ilustração do comportamento da curva da fração de sólido definida pelo modelo com efeito Soret simplificado com $\mathcal{H} > 0$.

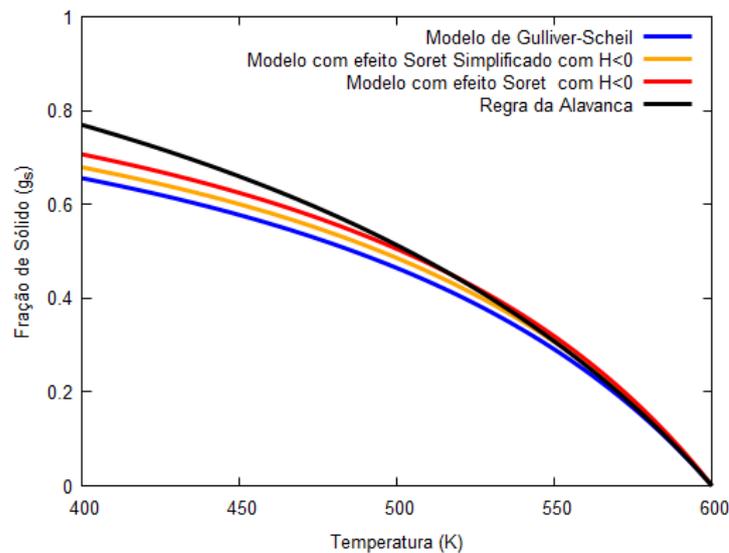


Figura 23 – Ilustração do comportamento da curva da fração de sólido definida pelo modelo com efeito Soret simplificado com $\mathcal{H} < 0$.

e o modelo simplificado devido a ordem de grandeza do parâmetro adimensional \mathcal{H} . Note que a curva obtida pelo modelo com efeito Soret se superpõe a curva obtida pelo modelo de Gulliver-Scheil e a curva do modelo simplificado. Essa sobreposição entre as curvas é devido as desigualdades (3.44) e (3.49), que estabelece diferença entre as curvas da fração de sólido obtidas pelos respectivos modelos para o caso em que $\mathcal{H} \neq 0$.

Resta-nos verificar, se o modelo com efeito Soret simplificado, equação (3.54), é uma boa aproximação do modelo com efeito Soret original. Para isso, considere a média

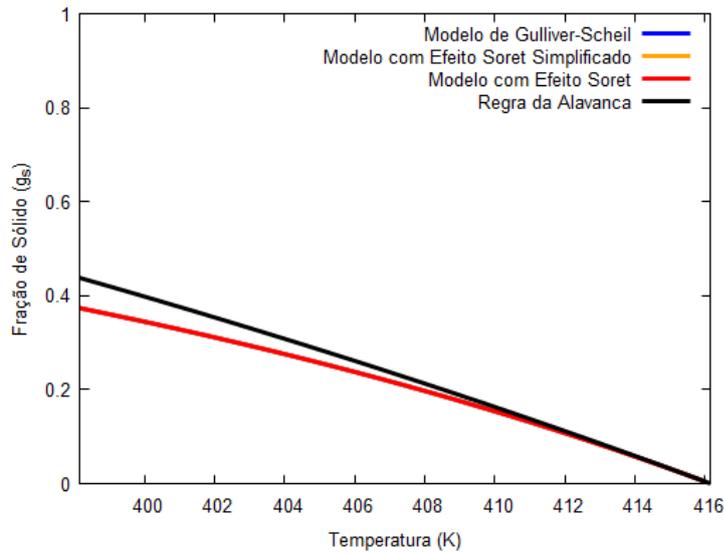


Figura 24 – Curva de solidificação da liga 50%atBi - 50%atPb, com $\mathcal{H} = 3,78 \times 10^{-5}$.

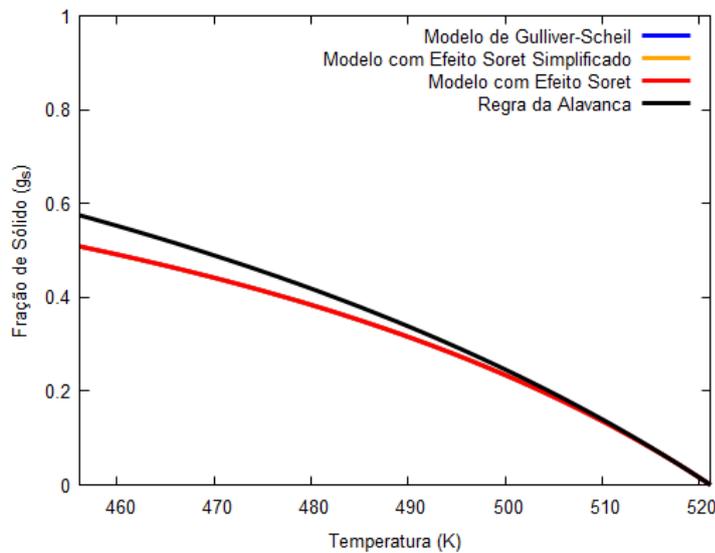


Figura 25 – Curva de solidificação da liga 50%atSn - 50%atPb, com $\mathcal{H} = -2,92 \times 10^{-5}$.

aritmética entre as frações de sólido referente ao modelo com efeito Soret, equação (3.37), e de Gulliver-Scheil, equação (3.54), que é representado pela expressão

$$Me(T) = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\frac{1}{(k_0 - 1)}} \left[1 + \left(\frac{T - T_f}{T_0 - T_f} \right)^{\mathcal{H}} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\mathcal{H}} \left(\exp \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right)^{\mathcal{H}} \right]. \quad (3.55)$$

Para as ligas 50%atBi - 50%atPb e 50%atSn - 50%atPb os resultados computacionais mostram que a diferença entre a fração de sólido obtida pelo modelo com efeito Soret e a fração de sólido estabelecida pela média é maior do que a diferença entre a fração de sólido do modelo com efeito Soret e a fração de sólido do modelo simplificado, evidenciando que a curva de microsegregação gerada pelo modelo simplificado está

mais próxima da curva de microsegregação do modelo com efeito Soret original. Desta forma, os resultados computacionais obtidos para as ligas binárias listada na tabela 4 reescrevem as desigualdades (3.44) e (3.49) da seguinte forma

$$\underbrace{g_s}_{\text{Scheil}} \leq \underbrace{g_s}_{\text{Média}} \leq \underbrace{g_s}_{\text{com Soret Simpl.}} \leq \underbrace{g_s}_{\text{com Soret}}, \quad \text{caso } \mathcal{H} < 0, \quad (3.56)$$

$$\underbrace{g_s}_{\text{com Soret}} \leq \underbrace{g_s}_{\text{com Soret Simpl.}} \leq \underbrace{g_s}_{\text{Média}} \leq \underbrace{g_s}_{\text{Scheil}}, \quad \text{caso } \mathcal{H} > 0. \quad (3.57)$$

As figuras (26) e (27), mostram graficamente a diferença entre as frações de sólido geradas pelos modelos para as ligas binária $50\%atBi - 50\%atPb$ e $50\%atSn - 50\%atPb$. Observe que a distância entre as curvas referentes ao modelo com efeito Soret e à média, $|g_s(\text{Soret}) - g_s(\text{Média})|$, é maior do que a distância entre as curvas referente ao modelo simplificado e a média, $|g_s(\text{Soret Simpl.}) - g_s(\text{Média})|$. Isso mostra, neste dois casos, que a curva de microsegregação gerada pelo o modelo simplificado está mais próxima da curva obtida pelo modelo com efeito Soret do que a curva referente ao modelo de Gulliver-Scheil. Observamos, através simulações computacionais realizadas, que as desigualdades (3.56) e (3.57) se aplicam para todas as ligas binárias listadas na tabela 4, cujos gráficos estão disponíveis no apêndice deste trabalho.

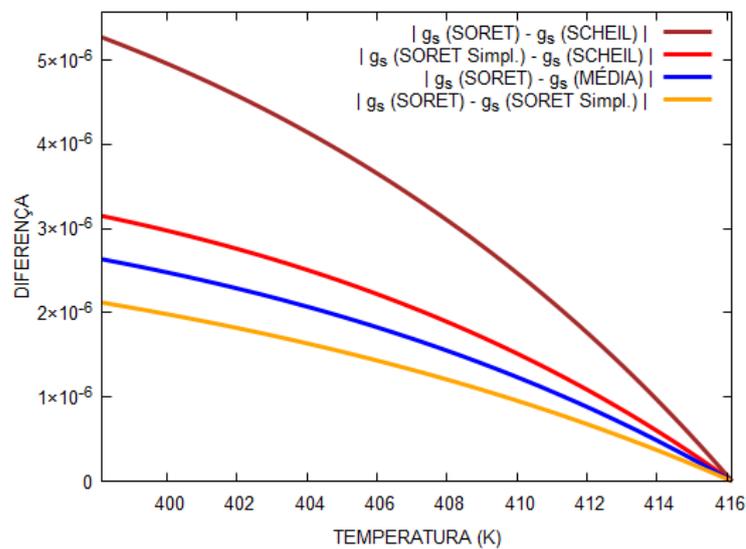


Figura 26 – Diferença entre as frações de sólido determinada pelos modelos para a liga $50\%atBi - 50\%atPb$.

Com o intuito de investigar as particularidades do modelo de microsegregação com efeito Soret, em comparação com o modelo de microsegregação de Gulliver-Scheil, discutiremos, no próxima capítulo, entre outros resultados, a ordem de grandeza do número adimensional \mathcal{H} para algumas ligas metálicas.

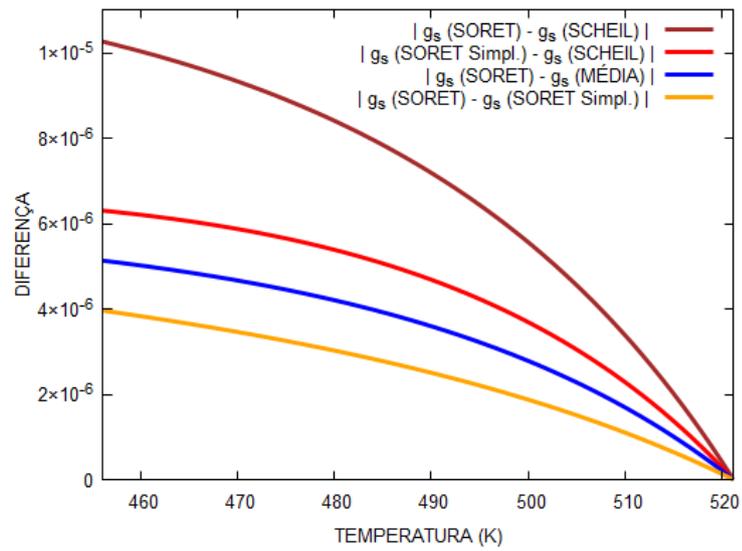


Figura 27 – Diferença entre as frações de sólido determinada pelos modelos para a liga 50%atSn - 50%atPb.

4 Resultados e Discussões

Discutiremos aqui os principais pontos que diferenciam os modelos de micro-segregação. Realizaremos uma análise de ordem de grandeza para o parâmetro adimensional \mathcal{H} para algumas ligas, bem como uma análise comparativa entre as frações eutética derivadas dos modelos com efeito Soret e de Gulliver-Scheil.

4.1 Estimativa de Ordem de Grandeza do Parâmetro \mathcal{H}

Como mostrado através da equação (3.35), página 66, o número adimensional \mathcal{H} pode ser expresso em função do coeficiente de Soret, $S_T = \frac{D^T}{D}$, e o número de Lewis, $Le = \frac{\alpha}{D}$, da seguinte forma

$$\mathcal{H} = \frac{C_A C_B m_\ell S_T}{(1 - k_0) Le}.$$

O número de Lewis, isto é, a razão entre a difusividade térmica α e difusividade de massa D , é da ordem de $10^3 \leq \mathcal{O}[Le] \leq 10^4$ para ligas de interesse, (YOO; VISKANTA, 1997). Para $m_\ell = \frac{\Delta T}{\Delta C}$, cuja unidade de medida é K (Kelvin), assumiremos que a ordem de grandeza da inclinação da reta *liquidus* é de $10^0 \leq \mathcal{O}[m_\ell] \leq 10^4$. Já o produto $C_A C_B$ atinge seu máximo quando $C_A = C_B = 0,50$, obtendo assim, um valor máximo de $C_A C_B = 0,25$ que é da ordem de grandeza de 10^{-1} . Assumiremos aqui para ligas de interesse que a ordem de grandeza do produto $C_A C_B$ é de $10^{-3} \leq \mathcal{O}[C_A C_B] \leq 10^{-1}$. Assim, a ordem de grandeza do produto $m_\ell C_A C_B$ é tal que $10^{-3} \leq \mathcal{O}[m_\ell C_A C_B] \leq 10^3$. Já para o termo $(1 - k_0)$, sabemos que $0 \leq k_0 \leq 1$ e desta forma, assumiremos que $10^{-3} \leq \mathcal{O}[1 - k_0] \leq 10^0$.

Com as estimativas de ordem de grandeza estabelecidas anteriormente, dada uma liga binária $A - B$ qualquer, podemos estimar a ordem de grandeza do número adimensional \mathcal{H} . De acordo com as regras de ordem de grandeza, se $c = a/b$, então $\mathcal{O}[c] = \mathcal{O}[a] \cdot (\mathcal{O}[b])^{-1}$. Com isso, \mathcal{H} possui ordem de grandeza de

$$10^{-7} \mathcal{O}[S_T] \leq \mathcal{O}[\mathcal{H}] \leq 10^3 \mathcal{O}[S_T]. \quad (4.1)$$

A força motriz principal para a difusão de espécies em uma mistura é a presença de uma distribuição não-uniforme destes elementos, ou, fundamentalmente, do gradiente de potencial químico dentro de uma solução ou mistura (GROOT; MAZUR,

2013). Portanto, para avaliar a relevância da termodifusão, é natural compará-lo à difusão. Conforme abordado na seção 2.3.3, página 48, uma quantidade característica na separação das espécies, em experiência de termodifusão utilizada na literatura é o *fator de termodifusão*, que de acordo com Groot e Mazur (2013) é expresso por

$$\alpha_T = \frac{D^T T}{D} = S_T T.$$

Fisicamente, sinal positivo de α_T indica que o primeiro componente de uma liga binária $A-B$ migra para o lado de maior temperatura. Existe na literatura diversos trabalhos com valores experimentais do fator de termodifusão α_T para diversas ligas de metais fundidos, como obtidos por: a:(WINTER; DRICKAMER, 1955); b:(THORNE; CHAPMAN; COWLING, 1952); c: (MALMEJAC; PRAIZEY, 1984); d:(PRAIZEY, 1989); e:(PRAIZEY; VAERENBERGH; GARANDET, 1995). Eslamian, Sabzi e Saghir (2010) derivaram uma expressão para o cálculo do fator de termodifusão α_T em ligas binárias de metais líquidos e compararam com os dados experimentais conforme pode ser visto através da tabela 2. Posteriormente, Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2014) apresentaram uma nova expressão para estimar o fator de termodifusão para algumas ligas metálicas obtendo uma melhor aproximação com os dados experimentais.

Tabela 2 – Fator de termodifusão em misturas selecionadas. Valores experimental ($\alpha_{T_{exp}}$) e calculado ($\alpha_{T_{cal}}$) segundo Eslamian, Sabzi e Saghir (2010). Sinal positivo de α_T indica que o primeiro componente se concentra no lado de maior temperatura. Valor do coeficiente de Soret $S_T = \alpha_T/T$ também são listadas.

Liga	$T_{média}(K)$	x_1 Fração Molar	$\alpha_{T_{exp}}$	$S_{T_{exp}}$	$\alpha_{T_{cal}}$	$S_{T_{cal}}$
<i>Sn - Bi</i>	568,15	0,50	0,100 ^a	$1,76 \times 10^{-4}$	0,396	$6,97 \times 10^{-4}$
<i>Sn - Cd</i>	568,15	0,50	0,350 ^a	$6,16 \times 10^{-4}$	0,263	$4,63 \times 10^{-4}$
<i>Sn - Zn</i>	648,15	0,50	4,100 ^a	$6,33 \times 10^{-3}$	3,085	$4,76 \times 10^{-3}$
<i>Sn - Pb</i>	568,15	0,50	1,900 ^a	$3,34 \times 10^{-3}$	1,143	$2,01 \times 10^{-3}$
<i>Sn - Pb</i>	723,15	0,50	0,830 ^a	$1,15 \times 10^{-3}$	0,685	$9,47 \times 10^{-4}$
<i>Sn - Ga</i>	568,15	0,50	0,180 ^a	$3,17 \times 10^{-4}$	-0,374	$-6,58 \times 10^{-4}$
<i>Bi - Pb</i>	568,15	0,50	1,130 ^a	$1,99 \times 10^{-3}$	0,072	$1,27 \times 10^{-4}$
<i>Sn - Hg</i>	568,15	0,50	-0,510 ^a	$-8,98 \times 10^{-4}$	-0,540	$-9,50 \times 10^{-4}$
<i>Co - Sn</i>	773,15	0,008	1,861 ^c	$2,41 \times 10^{-3}$	-4,085	$-5,28 \times 10^{-3}$
<i>Bi - Sn</i>	773,15	0,023	0,758 ^d	$9,80 \times 10^{-4}$	0,173	$2,24 \times 10^{-4}$
<i>Au - Sn</i>	823,15	0,0004	0,900 ^e	$1,09 \times 10^{-3}$	-1,072	$1,30 \times 10^{-3}$

a:(WINTER; DRICKAMER, 1955); c: (MALMEJAC; PRAIZEY, 1984); d:(PRAIZEY, 1989); e:(PRAIZEY; VAERENBERGH; GARANDET, 1995).

Fonte: Adaptado de Eslamian, Sabzi e Saghir (2010).

A tabela 3 elenca a faixa de ordem de grandeza em que o número adimensional \mathcal{H} pode assumir para cada liga binária descrita na tabela 2, com base nos dados

experimentais, de acordo com desigualdade (4.1). Com os dados listados na tabela 3, estimamos o intervalo de ordem de grandeza para o número adimensional \mathcal{H} , a saber

$$10^{-11} \leq \mathcal{O}[\mathcal{H}] \leq 10^1. \quad (4.2)$$

Tabela 3 – Intervalo de ordem de grandeza do número adimensional \mathcal{H} , para ligas binárias da tabela 2, de acordo com os dados experimentais.

Liga	$\mathcal{O}[S_{T_{exp}}]$	$\mathcal{O}[\mathcal{H}]$
<i>Sn - Bi</i>	10^{-4}	$10^{-11} - 10^{-1}$
<i>Sn - Cd</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$
<i>Sn - Zn</i>	10^{-2}	$10^{-9} - 10^1$
<i>Sn - Pb</i>	10^{-2}	$10^{-9} - 10^1$
<i>Sn - Pb</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$
<i>Sn - Ga</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$
<i>Bi - Pb</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$
<i>Sn - Hg</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$
<i>Co - Sn</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$
<i>Bi - Sn</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$
<i>Au - Sn</i>	10^{-3}	$10^{-10} - 10^0$

Diferente dos parâmetros α_T e S_T , o número adimensional \mathcal{H} incorpora características do processo de mudança de fase. Portanto, julgamos \mathcal{H} ser mais adequado a estes casos. Determinamos o valor do parâmetro adimensional \mathcal{H} para todas as ligas binárias listadas na tabela 2, com base nos dados experimentais. Os resultados estão listados na tabela 4. As propriedades físicas utilizadas para cada liga binária estão descritas no apêndice deste trabalho, bem como o diagrama de fases, a curva de solidificação e o gráfico que ilustra a diferença das frações de sólido gerada pelo modelo com efeito Soret e o de Gulliver-Scheil. Não foi possível determinar o valor do parâmetro \mathcal{H} para a liga $0,8\%atCo - Sn$ devido a falta de um diagrama de fases mais apropriado para essa composição. No entanto, determinamos o valor do parâmetro \mathcal{H} para as ligas $95\%atCo - Sn$ e $90\%atAu - Sn$ assumindo que o valor do coeficiente de Soret, das respectivas ligas, não variam para essas composições. Observe que para a liga $50\%atSn - Bi$ temos $\mathcal{H} = -1,006 \times 10^{-6}$, enquanto que para a liga $2,3\%atBi - Sn$ encontramos $\mathcal{H} = -3,28 \times 10^{-7}$, mas ambos os valores possuem a mesma ordem de grandeza, $\mathcal{O}[\mathcal{H}] = 10^{-6}$. Isto se deve ao fato de que a linha *liquidus* de ambas as composições possuem praticamente a mesma inclinação devido à proximidade das temperaturas de fusão do *Bi* e *Sn*. O mesmo não ocorre para as ligas $0,04\%atAu - Sn$ e $90\%atAu - Sn$, cujo os respectivos valores para o parâmetro \mathcal{H} são, $-4,94 \times 10^{-7}$ e $-2,06 \times 10^{-4}$.

Tabela 4 – Valor do parâmetro adimensional \mathcal{H} para diferentes ligas binárias com base nos dados experimentais da tabela 2.

Liga	$T_{\text{média}} (K)$	x_1 Fração Molar	$\alpha_{T_{\text{exp}}}$	$S_{T_{\text{exp}}}$	\mathcal{H}
<i>Sn - Bi</i>	568,15	0,50	0,100 ^a	$1,76 \times 10^{-4}$	$-1,006 \times 10^{-6}$
<i>Sn - Cd</i>	568,15	0,50	0,350 ^a	$6,16 \times 10^{-4}$	$-3,56 \times 10^{-6}$
<i>Sn - Zn</i>	648,15	0,50	4,100 ^a	$6,33 \times 10^{-3}$	$-3,04 \times 10^{-5}$
<i>Sn - Pb</i>	568,15	0,50	1,900 ^a	$3,34 \times 10^{-3}$	$-2,92 \times 10^{-5}$
<i>Sn - Pb</i>	723,15	0,50	0,830 ^a	$1,15 \times 10^{-3}$	$-1,006 \times 10^{-5}$
<i>Sn - Ga</i>	568,15	0,50	0,180 ^a	$3,17 \times 10^{-4}$	$-2,24 \times 10^{-6}$
<i>Bi - Pb</i>	568,15	0,50	1,130 ^a	$1,99 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-5}$
<i>Sn - Hg</i>	568,15	0,50	-0,510 ^a	$-8,98 \times 10^{-4}$	$2,49 \times 10^{-6}$
<i>Co - Sn</i>	773,15	0,008	1,861 ^c	$2,41 \times 10^{-3}$	—
<i>Bi - Sn</i>	773,15	0,023	0,758 ^d	$9,80 \times 10^{-4}$	$-3,28 \times 10^{-7}$
<i>Au - Sn</i>	823,15	0,0004	0,900 ^e	$1,09 \times 10^{-3}$	$-4,94 \times 10^{-7}$
<i>Au - Sn</i>	823,15	0,90	0,900 ^e	$1,09 \times 10^{-3}$	$-2,06 \times 10^{-4}$
<i>Co - Sn</i>	773,15	0,95	1,861 ^c	$2,41 \times 10^{-3}$	$-1,76 \times 10^{-5}$

4.2 Análise Comparativa Quantitativa

Estabelecido o intervalo de ordem de grandeza do número adimensional \mathcal{H} , o comportamento da curva da fração de sólido obtida pelo modelo de microsegregação com efeito Soret dependerá do sinal do número \mathcal{H} . Por sua vez, como o número de Lewis, $Le = \frac{\alpha}{D}$, é positivo, o sinal de \mathcal{H} dependerá apenas do sinal da inclinação da reta *liquidus*, m_ℓ , e do sinal do coeficiente de Soret, S_T .

Simulações computacionais de solidificação, para fins comparativos, foram realizadas para uma liga binária *A - B* qualquer, com temperatura de fusão de $T_f = 800K$, temperatura inicial de $T_0 = 600K$, temperatura eutética de $T_{eut} = 400K$ e coeficiente de partição $k_0 = 0,35$. As figuras (28) e (29), mostram as diferentes curvas de solidificação obtidas pelo modelo com efeito Soret para diferentes valores de \mathcal{H} , cuja ordem de grandeza pertence ao intervalo expresso em (4.2). Observa-se, geometricamente, que para valores de \mathcal{H} com ordem de grandeza $\mathcal{O}[\mathcal{H}] \leq 10^{-2}$, a influência do efeito Soret se mostra insignificante para modificar o perfil da curva de solidificação $g_s(T)$ determinada pelo modelo de Gulliver-Scheil. Mas para valores de \mathcal{H} cuja ordem de grandeza é de 10^{-1} , $\mathcal{O}[\mathcal{H}] = 10^{-1}$, a termodifusão se mostra relevante à medida que a curva $g_s(T)$ estabelecida pelo modelo proposto difere da de Gulliver-Scheil. Isto corrobora o fato de este termo não deve ser desprezado nos modelos de microsegregação.

Porém, esta análise se refere apenas aos efeitos da termodifusão em g_s . De fato, outros efeitos associados à termodifusão não são negligenciáveis, (JAFAR-SALEHI;

ESLAMIAN; SAGHIR, 2014). A análise apresentada aqui formaliza as conclusões sobre este efeito na microsegregação.

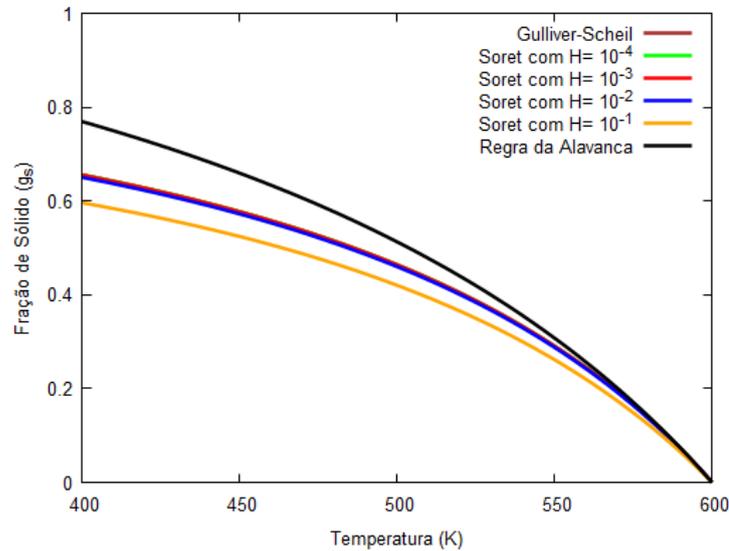


Figura 28 – Ilustração das curvas de solidificação definida pelo modelo de Gulliver-Scheil, modelo da regra da alavanca e o modelo com efeito Soret para diferentes valores de $\mathcal{H} > 0$.

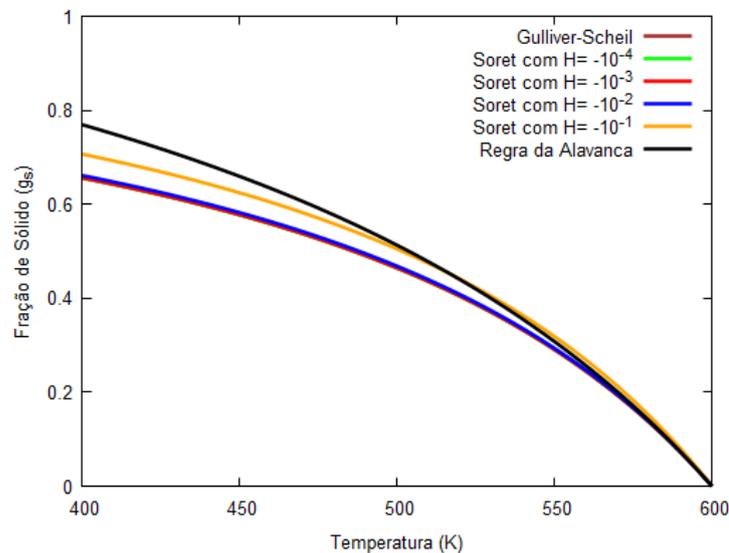


Figura 29 – Ilustração das curvas de solidificação definida pelo modelo de Gulliver-Scheil, modelo da regra da alavanca e o modelo com efeito Soret para diferentes valores de $\mathcal{H} < 0$.

Para o caso em que $\mathcal{H} > 0$, foi mostrado na seção (3.4.2), página 68, que o modelo com efeito Soret estabelece a curva da fração de sólido, g_s , abaixo da curva da fração de sólido definida pelo modelo de Gulliver-Scheil. Assim, o modelo de microsegregação com efeito Soret, para o caso em que $\mathcal{H} > 0$, pode ser empregado

para fornecer o limite superior da fração eutética $g_{eut} = 1 - g_s$, já que a fração eutética pode ser considerada como uma medida de microsegregação na solidificação de uma liga. A figura (30), mostra o comportamento da curva da fração de líquido definida pelo modelo de microsegregação com efeito Soret em comparação com o modelo de Gulliver-Scheil, para o caso em que $\mathcal{H} > 0$.

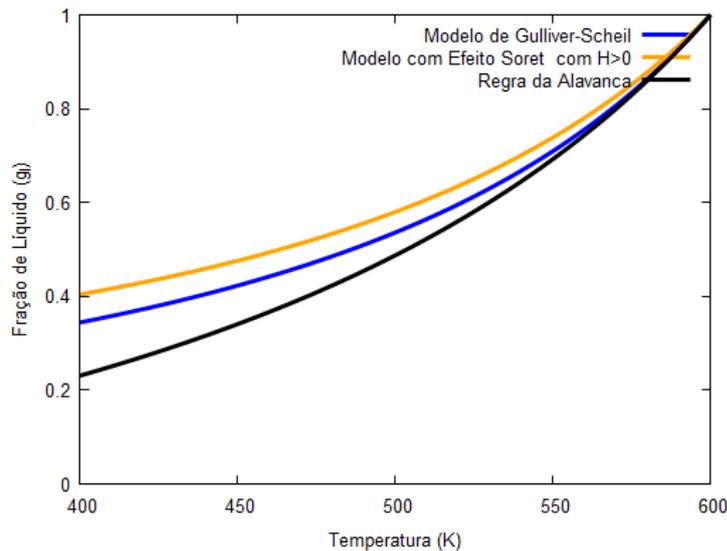


Figura 30 – Ilustração do comportamento da curva da fração de líquido definida pelo modelo com efeito Soret com $\mathcal{H} > 0$.

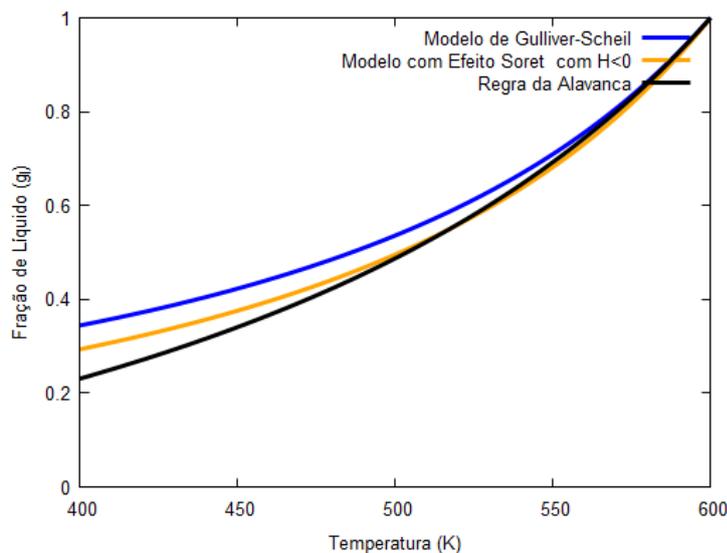


Figura 31 – Ilustração do comportamento da curva da fração de líquido definida pelo modelo com efeito Soret para $\mathcal{H} < 0$.

No caso em que $\mathcal{H} < 0$, a curva de fração de sólido definida pelo modelo com efeito Soret é posicionada acima da curva da fração de sólido de Gulliver-Scheil,

conforme demonstrado na seção (3.4.1), página 67. Uma ilustração geométrica da curva da fração de líquido, neste caso, é mostrada na figura (31). Em ambos os casos, o comportamento da curva de fração de líquido definida pelo modelo com efeito Soret é similar a curva da fração de líquido do modelo de Gulliver-Scheil, mas observa-se um desvio entre as curvas, caracterizando a diferença entre os modelos. Isto sugere que o efeito Soret, que é a única diferença entre os modelos, afeta de alguma forma a microsegregação. Resta entender, se essa influência do efeito Soret é relevante na microsegregação, em comparação com o modelo de Gulliver-Scheil.

Para fins comparativos, empregaremos o modelo de Gulliver-Scheil e o modelo com efeito Soret com o valor do parâmetro adimensional \mathcal{H} calculado para as ligas binárias listadas na tabela 4. Calculamos a fração de sólido eutético, isto é, $g_s(T_{eut})$, para ambos os modelos e tabulamos a diferença que pode ser observada através da tabela 5. Conforme previsto, para as ligas binárias listadas, a diferença entre as frações eutética mostra-se desprezível o que indica uma identificação das curvas de microsegregação de ambos os modelos. Para cada liga binária listada, o gráfico da diferença entre as frações de sólido eutético de ambos os modelos encontra-se no apêndice desse texto.

Tabela 5 – Diferença entre as frações de sólido eutético, $g_s(T_{eut})$, obtidas pelos modelo de microsegregação com efeito Soret e de Gulliver-Scheil.

Liga	$T_{média}(K)$	x_1 Fração Molar	\mathcal{H}	$g_s(T_{eut}) - g_s(T_{eut})$ Soret Scheil
<i>Sn - Bi</i>	568,15	0,50	$-1,006 \times 10^{-6}$	$1,651 \times 10^{-7}$
<i>Sn - Cd</i>	568,15	0,50	$-3,56 \times 10^{-6}$	$1,086 \times 10^{-6}$
<i>Sn - Zn</i>	648,15	0,50	$-3,04 \times 10^{-5}$	$1,826 \times 10^{-5}$
<i>Sn - Pb</i>	568,15	0,50	$-2,92 \times 10^{-5}$	$1,027 \times 10^{-5}$
<i>Sn - Pb</i>	723,15	0,50	$-1,006 \times 10^{-5}$	$3,535 \times 10^{-6}$
<i>Sn - Ga</i>	568,15	0,50	$-2,24 \times 10^{-6}$	$1,466 \times 10^{-6}$
<i>Bi - Pb</i>	568,15	0,50	$3,78 \times 10^{-5}$	$-5,269 \times 10^{-6}$
<i>Sn - Hg</i>	568,15	0,50	$2,49 \times 10^{-6}$	$-1,056 \times 10^{-6}$
<i>Co - Sn</i>	773,15	0,008	—	—
<i>Bi - Sn</i>	773,15	0,023	$-3,28 \times 10^{-7}$	$5,573 \times 10^{-9}$
<i>Au - Sn</i>	823,15	0,0004	$-4,94 \times 10^{-7}$	$1,020 \times 10^{-7}$
<i>Au - Sn</i>	823,15	0,90	$-2,06 \times 10^{-4}$	$9,316 \times 10^{-5}$
<i>Co - Sn</i>	773,15	0,95	$-1,76 \times 10^{-5}$	$3,635 \times 10^{-6}$

Como já descrevemos anteriormente, à medida que a ordem de grandeza do parâmetro adimensional \mathcal{H} aumenta, o efeito da termodifusão mostra-se mais significativo, ver figuras (28) e (29). A tabela 6, mostra a diferença entre as frações de sólido na temperatura eutética de ambos os modelos, para diferentes valores de \mathcal{H} .

Observa-se que para o parâmetro adimensional \mathcal{H} com ordem de grandeza de 10^{-1} , a diferença entre as frações eutética de ambos os modelos se torna mais significativa.

Os resultados da tabela 5 mostram que o parâmetro \mathcal{H} de fato indica a relevância ou não da termodifusão na segregação de soluto. Para a fração de sólido as diferenças são irrelevantes para os casos apresentados. No entanto, este parâmetro poderá ser usado como indicador da intensidade da segregação associada à termodifusão nos casos em que a termodifusão têm-se mostrado não desprezível, como na potencialização de convecção natural de origem mássica (NIELD; BEJAN et al., 2006).

Tabela 6 – Diferença entre as frações de sólido eutético, $g_s(T_{eut})$, obtidas pelos modelo de microsegregação com efeito Soret e de Gulliver-Scheil, para diferentes valores de \mathcal{H} .

Liga	$T_{média}(K)$	x_1 Fração Molar	$g_s(T_{eut}) - g_s(T_{eut})$ Soret Scheil com $\mathcal{O}[\mathcal{H}]=10^{-2}$	$g_s(T_{eut}) - g_s(T_{eut})$ Soret Scheil com $\mathcal{O}[\mathcal{H}]=10^{-1}$
<i>Sn - Bi</i>	568,15	0,50	$1,639 \times 10^{-3}$	$1,625 \times 10^{-2}$
<i>Sn - Cd</i>	568,15	0,50	$3,044 \times 10^{-3}$	$2,989 \times 10^{-2}$
<i>Sn - Zn</i>	648,15	0,50	$5,967 \times 10^{-3}$	$5,645 \times 10^{-2}$
<i>Sn - Pb</i>	568,15	0,50	$3,500 \times 10^{-3}$	$3,390 \times 10^{-2}$
<i>Sn - Pb</i>	723,15	0,50	$3,500 \times 10^{-3}$	$3,390 \times 10^{-2}$
<i>Sn - Ga</i>	568,15	0,50	$6,492 \times 10^{-3}$	$6,064 \times 10^{-2}$
<i>Bi - Pb</i>	568,15	0,50	$-1,394 \times 10^{-3}$	$-1,408 \times 10^{-2}$
<i>Sn - Hg</i>	568,15	0,50	$-4,258 \times 10^{-3}$	$-4,409 \times 10^{-2}$
<i>Co - Sn</i>	773,15	0,008	—	—
<i>Bi - Sn</i>	773,15	0,023	$1,667 \times 10^{-4}$	$1,411 \times 10^{-3}$
<i>Au - Sn</i>	823,15	0,0004	$2,042 \times 10^{-3}$	$1,864 \times 10^{-2}$
<i>Au - Sn</i>	823,15	0,90	$4,478 \times 10^{-3}$	$4,147 \times 10^{-2}$
<i>Co - Sn</i>	773,15	0,95	$2,038 \times 10^{-3}$	$1,846 \times 10^{-2}$

5 Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Os trabalhos disponíveis na literatura que apresentam um modelo matemático de microsegregação durante a solidificação de uma liga binária não levam em consideração o efeito da termodifusão. Com base nas mesmas suposições de Gulliver-Scheil, e considerando o fluxo de soluto através da fronteira do sistema devido ao efeito da termodifusão, um modelo matemático de microsegregação com efeito Soret foi elaborado.

A previsão da redistribuição de soluto em nível microscópico durante a solidificação da liga é de interesse prático e dois modelos limitantes são bem estabelecidos na literatura: a regra da alavanca, em que considera-se mistura completa tanto no sólido quanto no líquido, e o modelo de Gulliver-Scheil, em que a mistura é completa apenas no líquido e sem difusão no sólido. O modelo de Gulliver-Scheil, o qual vem sendo utilizado como uma das referências teóricas mais importantes para modelos de estudos de microsegregação, torna-se um caso particular do modelo de microsegregação com efeito Soret proposto, no caso em que o coeficiente de Soret é nulo, $S_T = 0$. Um parâmetro adimensional \mathcal{H} foi definido em decorrência do modelo com efeito Soret e evidencia a influência da termodifusão na microsegregação. No caso em que $\mathcal{H} > 0$, o modelo com efeito Soret exprime sua curva de microsegregação, $g_\ell = 1 - g_s$, acima da curva concebida pelo modelo de Gulliver-Scheil, estabelecendo um novo limite superior para a redistribuição de soluto durante a solidificação, ampliando o limite superior da fração eutética no processo da microsegregação (ver figura (30), página 84). Já para o caso em que $\mathcal{H} < 0$, a curva de microsegregação determinada pelo modelo com efeito Soret encontra-se abaixo da curva concebida pelo modelo de Gulliver-Scheil, reduzindo a diferença entre os dois limites da redistribuição de soluto e estabelecendo o modelo com efeito Soret como o novo limite superior e a regra da alavanca como limite inferior (ver figura (31), página 84). Em outros termos, o efeito da termodifusão afeta a microsegregação de tal forma que poderá aumentar ou diminuir o limite superior da fração eutética estabelecida pelo modelo de Gulliver-Scheil.

Através de dados experimentais do fator de termodifusão para diversas ligas binárias, tabela 2, página 80, foi possível fazer uma estimativa da ordem de grandeza

do coeficiente de Soret, onde $10^{-4} \leq \mathcal{O}[S_T] \leq 10^{-2}$. Desta forma, uma análise de ordem de grandeza do parâmetro adimensional \mathcal{H} mostrou que $10^{-11} \leq 10^{-7}\mathcal{O}[S_T] \leq \mathcal{O}[\mathcal{H}] \leq 10^3\mathcal{O}[S_T] \leq 10^1$. Com os dados experimentais foi possível determinar o valor do parâmetro adimensional \mathcal{H} para as ligas binárias listadas na tabela 5. Esses resultados mostraram que a curva de microsegregação com efeito Soret se identifica, geometricamente, com a curva de microsegregação do modelo de Gulliver-Scheil para as ligas estudadas. Isto se deve à baixa ordem de grandeza do número \mathcal{H} calculado, onde $10^{-7} \leq \mathcal{O}[\mathcal{H}] \leq 10^{-4}$, para as liga binárias analisadas. No entanto, este parâmetro poderá ser usado como indicador da intensidade da segregação associada à termodifusão nos casos em que a termodifusão têm-se mostrado não desprezível, como na potencialização de convecção natural de origem mássica. Não obstante, observamos que para valores de \mathcal{H} em que $\mathcal{O}[\mathcal{H}] \sim 10^{-1}$, a termodifusão se mostra relevante para a fração de sólido já que a curva de microsegregação estabelecida pelo modelo com efeito Soret proposto difere da de Gulliver-Scheil de forma mais significativa.

Uma versão simplificada do modelo de microsegregação com efeito Soret foi desenvolvida, equação (3.54), página 74. Sua expressão é algebricamente semelhante ao modelo de Gulliver-Scheil, diferenciando-se apenas pelo parâmetro adimensional \mathcal{H} que representa a contribuição da termodifusão, tornando-se analiticamente aplicável para prever a microsegregação levando-se em conta o efeito Soret. Os resultados computacionais mostram que a curva de microsegregação gerada pelo modelo simplificado está mais próxima à curva de microsegregação do modelo com efeito Soret original do que a curva de microsegregação de Gulliver-Scheil.

Diante das discussões e dos resultados aqui apresentados, podemos concluir que o modelo matemático de microsegregação com efeito Soret proposto pode ser utilizado no estudo da redistribuição de soluto, por está mais adequado com os fenômenos físicos presentes no processo de solidificação de uma liga binária comparado com o modelo de Gulliver-Scheil. Além disso, possui os mesmos parâmetros que são necessários para aplicação do modelo de Gulliver-Scheil exceto pelo parâmetro \mathcal{H} que representa o efeito da termodifusão na solidificação, de fácil determinação.

5.2 Perspectivas para Trabalhos Futuros

No desenvolvimento deste trabalho, assumimos que para quase todos os casos de interesse, o transporte de calor e de soluto na escala da microestrutura é suficientemente rápida para que a temperatura e a composição líquida sejam consideradas

uniformes. No entanto, o transporte de soluto no sólido pode variar significativamente dependendo das condições locais de solidificação. O modelo de microsegregação com efeito Soret, proposto nesse trabalho, é aplicável à misturas completa apenas no líquido e sem difusão no sólido, levando em conta apenas o fluxo de soluto através da fronteira do sistema devido ao efeito Soret. Ainda assim, pretendemos examinar o comportamento intermediário, onde há uma quantidade limitada de difusão na fase sólida (difusão reversa) e incorporar o engrossamento dos braços dendríticos secundários que delimitam o nosso volume de controle.

Referências

- ABDELAZIZ, S. M.; ZAHRAN, H.; EL-REHIM, A. A. Microstructure and mechanical properties of tin-bismuth solder alloy reinforced by antimony oxide nanoparticles. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, IAET Publishing Company, v. 10, n. 1, p. 73, 2017. Citado na página 71.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Bismuth-tin binary phase diagram (1950 dunkerley f.j.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=542950&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado 3 vezes nas páginas 36, 100 e 108.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Cadmium-tin binary phase diagram (1990 dutkiewicz j.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=537095&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 101.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Tin-zinc binary phase diagram (1990 moser z.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=539536&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 102.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Lead-tin binary phase diagram (1969 tonkov e.y.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=540903&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado 2 vezes nas páginas 103 e 104.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Gallium-tin binary phase diagram (1992 anderson t.j.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=557630&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 105.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Bismuth-lead binary phase diagram (2002 maitre a.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=566533&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 106.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Mercury-tin binary phase diagram (2003 yen y.w.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=566546&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 107.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Gold-tin binary phase diagram (1981 vnuk f.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=542661&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 109.
- ASM Alloy Phase Diagram Database: Gold-tin binary phase diagram (1993 okamoto h.). 2006. Disponível em: <<https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?>>

dbKey=grantami_apd&record=558713&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 110.

ASM Alloy Phase Diagram Database: Cobalt-tin binary phase diagram (1971 panteleimonov I.a.). 2006. Disponível em: <https://matdata.asminternational.org/apd/datasheet.aspx?dbKey=grantami_apd&record=542834&locate=True>. Acesso em: 14/11/2019. Citado na página 111.

BATTLE, T. P.; PEHLKE, R. D. Mathematical modeling of microsegregation in binary metallic alloys. *Metallurgical Transactions B*, Springer, v. 21, n. 2, p. 357–375, 1990. Citado na página 24.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Springer, v. 27, n. 1, p. 101–113, 1996. Citado na página 30.

BOWER, T. F.; BRODY, H.; FLEMINGS, M. C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification. *AIME MET SOC TRANS*, v. 236, n. 5, p. 624–634, 1966. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 44.

BRODY, H. D. *Solute redistribution in dendritic solidification*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 55.

BRUSON, A.; GERL, M. Diffusion coefficients of sb 124, sn 113, ag 1 1 0 m, and au 195 in liquid copper. *Physical Review B*, APS, v. 19, n. 12, p. 6123, 1979. Citado na página 99.

BRUSON, A.; GERL, M. Diffusion coefficient of sn 113, sb 124, ag 1 1 0 m, and au 195 in liquid sn. *Physical Review B*, APS, v. 21, n. 12, p. 5447, 1980. Citado na página 99.

DANTZIG, J. A.; RAPPAZ, M. *Solidification*. [S.l.]: EPFL press, 2009. Citado 15 vezes nas páginas 24, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 40, 42, 44, 49, 54 e 56.

ESLAMIAN, M.; SABZI, F.; SAGHIR, M. Z. Modeling of thermodiffusion in liquid metal alloys. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 41, p. 13835–13848, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 19, 49 e 80.

ESLAMIAN, M.; SAGHIR, M. Z. A critical review of thermodiffusion models: Role and significance of the heat of transport and the activation energy of viscous flow. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, v. 34, n. 2, p. 97–131, 2009. Citado na página 49.

FEDDERSEN, W. Ueber thermodiffusion von gasen. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 224, n. 2, p. 302–311, 1873. Citado na página 50.

FERREIRA, R. A. H. *Simulação numerica da transferencia de calor e massa na solidificação de ligas binarias, considerando instabilidades morfologicas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 1996. Citado na página 23.

FLEMINGS, M. C. Solidification processing. *Metallurgical transactions*, Springer, v. 5, n. 10, p. 2121–2134, 1974. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 43.

GARCIA, A. *Solidificação: fundamentos e aplicações*. [S.l.]: Editora da UNICAMP, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 29, 30, 32 e 42.

GIBBS, J. W. et al. In situ x-ray observations of dendritic fragmentation during directional solidification of a sn-bi alloy. *JOM*, Springer, v. 68, n. 1, p. 170–177, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 41, 43 e 54.

GROOT, S. R. D.; MAZUR, P. *Non-equilibrium thermodynamics*. [S.l.]: Courier Corporation, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 26, 47, 48, 60 e 80.

GULLIVER, G. The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys. *J. Inst. Met*, v. 9, n. 1, p. 120–157, 1913. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 44.

HORVAY, G.; CAHN, J. Dendritic and spheroidal growth. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 9, n. 7, p. 695–705, 1961. Citado na página 42.

IVANTSOV, G. Temperature field around a spherical, cylindrical, and needle-shaped crystal, growing in a pre-cooled melt. *Temperature field around a spherical, cylindrical, and needle-shaped crystal, growing in a pre-cooled melt Transl. into ENGLISH of Temperaturnuye Pole Vokrug Sharoobraznogo Tsilindricheskogo i Igloobrazno go Kristalla Rastushchego v Pereokhlazhdennom Rasplave* "Doklady, Akademiya Nauk SSR, v. 58, 1947 p 567-569, 1985. Citado na página 42.

JAFAR-SALEHI, E.; ESLAMIAN, M.; SAGHIR, M. Effect of thermodiffusion on the fluid flow, heat transfer, and solidification of molten metal alloys. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Elsevier, v. 19, n. 1, p. 511–517, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 25, 50, 70, 71 e 99.

JAFAR-SALEHI, E.; ESLAMIAN, M.; SAGHIR, M. Z. Estimation of molecular and thermodiffusion coefficients for non-ideal molten metal alloys and its implication in solidification process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 92, n. 7, p. 1314–1324, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 50, 80 e 83.

KOBAYASHI, S. Solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase: a theoretical analysis. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 88, n. 1, p. 87–96, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.

KRAFT, T.; CHANG, Y. Discussion of effect of dendrite arm coarsening on microsegregation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer Boston, v. 29, n. 5, p. 2447–2450, 1998. Citado na página 24.

KURZ, W.; FISHER, D. Fundamentals of solidification, third editions. *Trans Tech Publications, Switzerland*, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 56.

LAGRA, A. et al. Analytical and numerical study of soret and dufour effects on double diffusive convection in a shallow horizontal binary fluid layer submitted to uniform fluxes of heat and mass. *Mathematical Problems in Engineering*, Hindawi, v. 2018, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 51.

LUDWIG, C. *Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösung*. [S.l.]: Aus der KK Hof- und Staatsdruckerei, in Commission bei W. Braumüller, Buchhändler des KK Hofes und der K. Akademie der Wissenschaften, 1856. Citado na página 46.

MALMEJAC, Y.; PRAIZEY, J. Thermomigration of cobalt in liquid tin. In: *Proc. Fifth European Symposium in Material Sciences under Microgravity (ESA SP-222)*. [S.l.: s.n.], 1984. p. 147–152. Citado na página 80.

- MEZA, E. S. et al. The effect of the growth rate on microsegregation: Experimental investigation in hypoeutectic al–fe and al–cu alloys directionally solidified. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 561, p. 193–200, 2013. Citado na página 23.
- MORTENSEN, A. On the influence of coarsening on microsegregation. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 20, n. 2, p. 247–253, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 45.
- MORTENSEN, A. On the rate of dendrite arm coarsening. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 22, n. 2, p. 569–574, 1991. Citado na página 24.
- NIELD, D. A.; BEJAN, A. et al. *Convection in porous media*. [S.l.]: Springer, 2006. v. 3. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 86.
- OGILVY, A.; KIRKWOOD, D. A model for the numerical computation of microsegregation in alloys. In: *Modelling the Flow and Solidification of Metals*. [S.l.]: Springer, 1987. p. 43–49. Citado na página 24.
- OHNAKA, I. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 26, n. 12, p. 1045–1051, 1986. Citado na página 44.
- OHNO, A. Solidificação dos metais. *Livraria Ciência e Tecnologia Editora Ltda., São Paulo*, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 40.
- PLATTEN, J. et al. Benchmark values for the solet, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 83, n. 17-18, p. 1965–1971, 2003. Citado na página 47.
- PLATTEN, J.; COSTESÈQUE, P. Charles solet. a short biography a. *The European Physical Journal E*, Springer, v. 15, n. 3, p. 235–239, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.
- PLATTEN, J. K. The solet effect: a review of recent experimental results. *Journal of applied mechanics*, American Society of Mechanical Engineers, v. 73, n. 1, p. 5–15, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 47.
- PLATTEN, J. K.; LEGROS, J. C. *Convection in liquids*. Springer, 1984. Citado na página 50.
- POLYAKOV, P. Study of the thermal diffusion behavior of simple binary mixtures. 2008. Citado na página 49.
- PRAIZEY, J.-P. Benefits of microgravity for measuring thermotransport coefficients in liquid metallic alloys. *International journal of heat and mass transfer*, Elsevier, v. 32, n. 12, p. 2385–2401, 1989. Citado na página 80.
- PRAIZEY, J. P.; VAERENBERGH, S. V.; GARANDET, J. Thermomigration experiment on board eureka. *Advances in Space Research*, Elsevier, v. 16, n. 7, p. 205–214, 1995. Citado na página 80.
- RAHMAN, M.; SAGHIR, M. Thermodiffusion or solet effect: Historical review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier, v. 73, p. 693–705, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 25, 46 e 50.

REITH, D.; MÜLLER-PLATHE, F. On the nature of thermal diffusion in binary lennard-jones liquids. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 112, n. 5, p. 2436–2443, 2000. Citado na página 50.

SAMARAS, S.; HAIDEMENOPOULOS, G. Modelling of microsegregation and homogenization of 6061 extrudable al-alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 194, n. 1-3, p. 63–73, 2007. Citado na página 24.

SATHEESH, A.; MOHAN, C. Computational investigation of double-diffusive mixed convective flow in an enclosed square cavity with solet effect. *Frontiers in Heat and Mass Transfer (FHMT)*, v. 8, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 51.

SCHEIL, E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 34, n. 3, p. 70–72, 1942. Citado 3 vezes nas páginas 24, 44 e 53.

STEWART, J. *CÁLCULO VOLUME 1-TRADUÇÃO DA 8ª EDIÇÃO NORTE-AMERICANA*. [S.l.]: Cengage Learning Edições Ltda., 2016. Citado na página 64.

SUNDARRAJ, S.; VOLLER, V. R. The binary alloy problem in an expanding domain: the microsegregation problem. *International journal of heat and mass transfer*, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 713–723, 1993. Citado na página 24.

THORNE, H.; CHAPMAN, S.; COWLING, T. *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge Univ. Press London, 1952. Citado na página 80.

VOLLER, V. R. A semi-analytical model of microsegregation in a binary alloy. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 197, n. 1-2, p. 325–332, 1999. Citado na página 24.

VOLLER, V. R. A model of microsegregation during binary alloy solidification. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier Limited, v. 43, n. 11, p. 2047–2052, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 44.

VOLLER, V. R.; BECKERMANN, C. A unified model of microsegregation and coarsening. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 30, n. 8, p. 2183–2189, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 44.

VOLLER, V. R.; SUNDARRAJ, S. Modelling of microsegregation. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 9, n. 6, p. 474–482, 1993. Citado na página 24.

WANG, C.; BECKERMANN, C. A unified solute diffusion model for columnar and equiaxed dendritic alloy solidification. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 171, n. 1-2, p. 199–211, 1993. Citado na página 24.

WINTER, F.; DRICKAMER, H. Thermal diffusion in liquid metals. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 59, n. 12, p. 1229–1230, 1955. Citado na página 80.

WOJNAR, R. Thermodiffusion and nonlinear heat equation. In: *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*. [S.l.]: Springer, 2002. p. 93–120. Citado na página 50.

YH, S.; KS, O.; EP, Y. An analytical model of microsegregation in alloy solidification. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 41, n. 2, p. 158–163, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 45.

YOO, H.; VISKANTA, R. Solute redistribution limit in coarsening dendrite arms during binary alloy solidification. *International journal of heat and mass transfer*, Elsevier, v. 40, n. 16, p. 3875–3882, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 24, 44 e 79.

ZHANG, X. et al. Modelling of the micro-segregation of twin-roll thin strip casting. *Journal of materials processing technology*, Elsevier, v. 162, p. 591–595, 2005. Citado na página 24.

Apêndices

APÊNDICE A – Propriedades Físicas das Ligas Binárias

Neste apêndice estão disponíveis para o leitor, todas as propriedades físicas utilizadas para determinação do parâmetro adimensional \mathcal{H} das ligas binárias listadas na tabela 4, página 4. A difusividade térmica $\alpha = 2,622 \times 10^{-5}$ foi utilizado no estudo de todas as ligas binárias, tendo como fonte o trabalho de Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2016), já que a maioria das ligas em estudo possuem o Sn como um de seus componentes. Já o coeficiente de difusão D , foram obtidos através dos trabalhos de Jafar-Salehi, Eslamian e Saghir (2016), Bruson e Gerl (1980) e Bruson e Gerl (1979). Com os valores de α e D , determinamos o número de Lewis, $Le = \frac{\alpha}{D}$, e juntamente com o coeficiente de Soret S_T , descrito na tabela 2, foi possível determinar os valores do parâmetro adimensional \mathcal{H} para as ligas em estudo. A temperatura de fusão, T_f , é a temperatura obtida da intersecção das retas *liquidus* e *solidus* e não do valor físico.

A.1 Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atBi

Tabela 7 – Propriedades físicas da liga 50%atSn -50%atBi.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Sn (%p)	C_0	36,23
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Sn (%p)	C_{eut}	43
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$1,76 \times 10^{-4}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,89 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-324,45 C + 544,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-5877,5 C + 544,15$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,0552
Temperatura de Fusão (K)	T_f	544,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	412,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	426,6
Temperatura Média (K)	T_M	568,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-1,006 \times 10^{-6}$

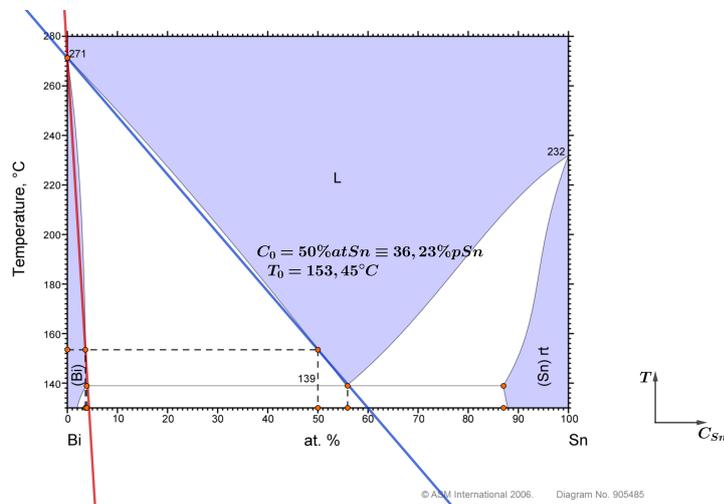


Figura 32 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Bi
Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006a).

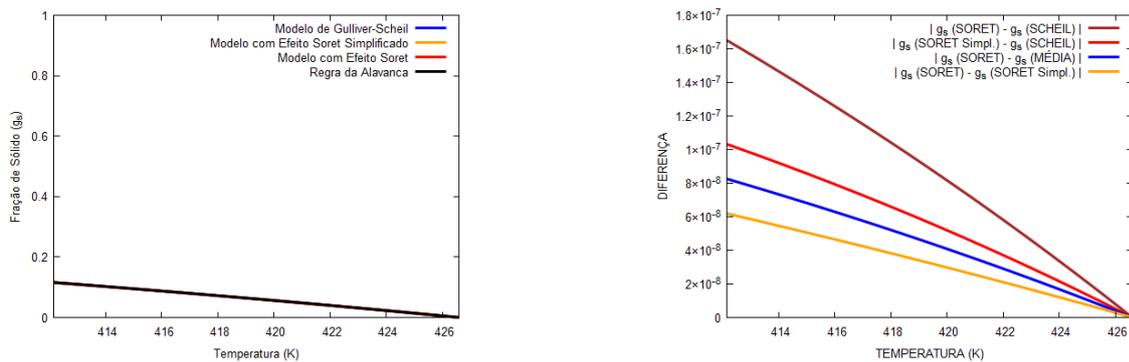
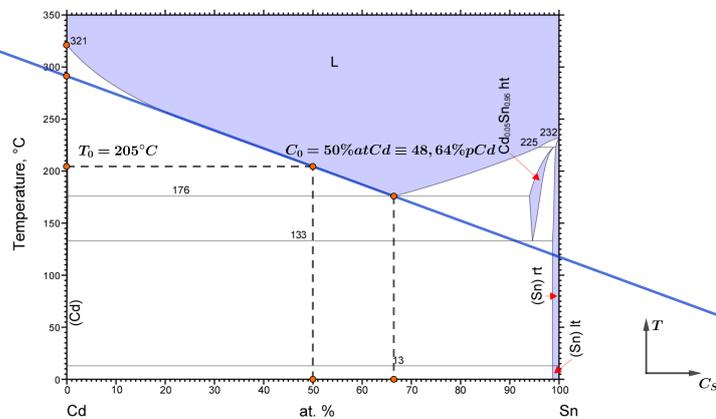


Figura 33 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atBi.

A.2 Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atCd

Tabela 8 – Propriedades físicas da liga 50%atSn - 50%atCd.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Sn (%p)	C_0	51,36
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Sn (%p)	C_{eut}	67,75
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$6,16 \times 10^{-4}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$3,4 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-176,94 C + 569,02$
Reta Solidus (K)	T_s	$-21641,79 C + 501,09$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,0082
Temperatura de Fusão (K)	T_f	569,58
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	449,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	478,15
Temperatura Média (K)	T_M	568,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-3,56 \times 10^{-6}$



© ASM International 2006. Diagram No. 900609

Figura 34 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Cd

Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006b).

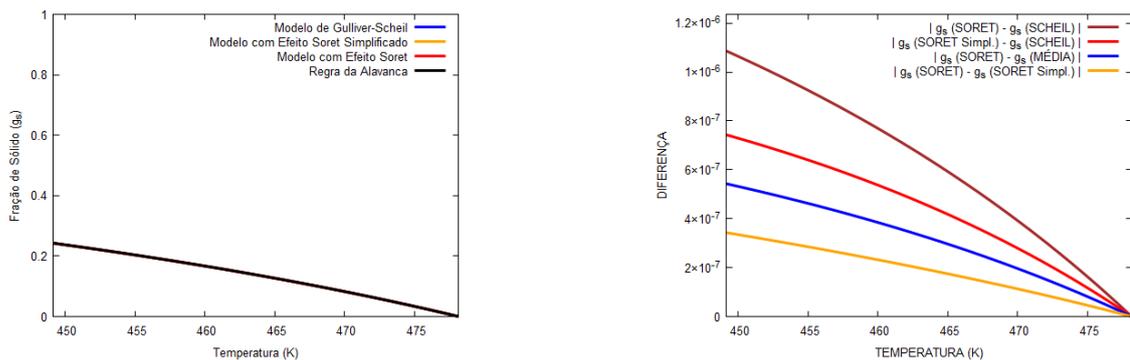
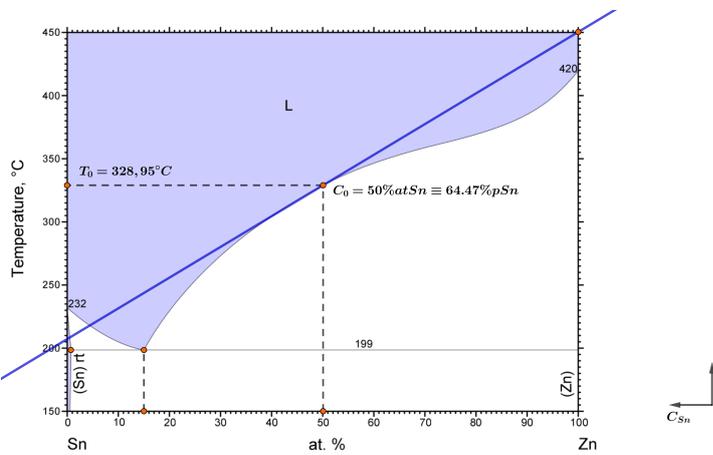


Figura 35 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atCd.

A.3 Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atZn

Tabela 9 – Propriedades físicas da liga 50%atSn - 50%atZn.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Sn (%p)	C_0	64,47
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Sn (%p)	C_{eut}	91,14
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$6,33 \times 10^{-3}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$2,92 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-187,76 C + 723,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-66878,45 C + 723,15$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,0028
Temperatura de Fusão (K)	T_f	723,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	472,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	602,1
Temperatura Média (K)	T_M	648,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-3,04 \times 10^{-5}$



© ASM International 2006. Diagram No. 902137

Figura 36 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Zn

Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006c).

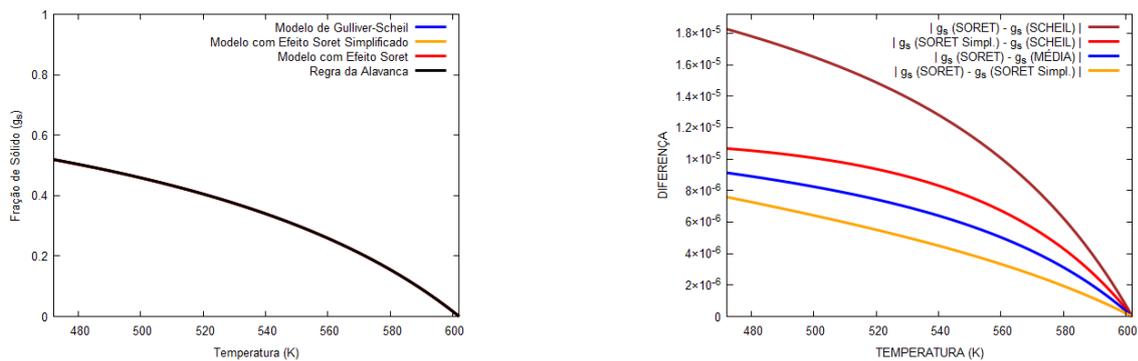


Figura 37 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atZn.

A.4 Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atPb- $T_M = 568,15K$

Tabela 10 – Propriedades físicas da liga 50%atSn - 50%atPb.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Sn (%p)	C_0	36,42
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Sn (%p)	C_{eut}	62
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$3,34 \times 10^{-3}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,89 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-324C + 639,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-848,31C + 639,15$
Coefficiente de Partição(-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,3819
Temperatura de Fusão (K)	T_f	639,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	456,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	521,15
Temperatura Média (K)	T_M	568,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-2,92 \times 10^{-5}$

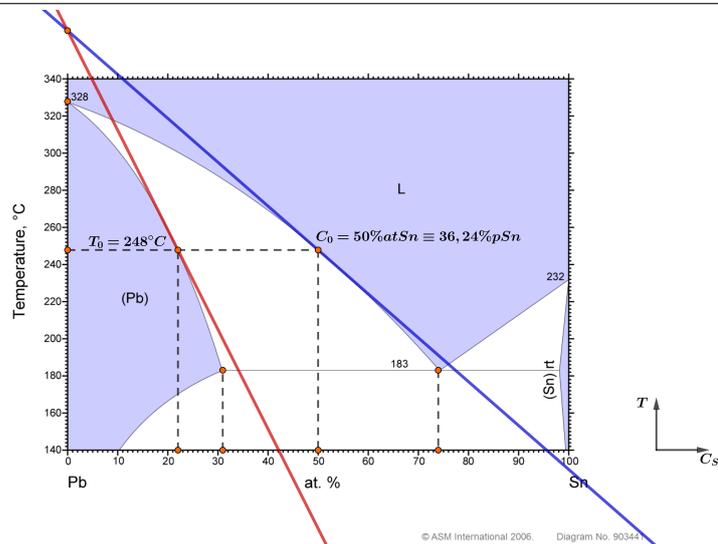


Figura 38 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Pb
Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006d).

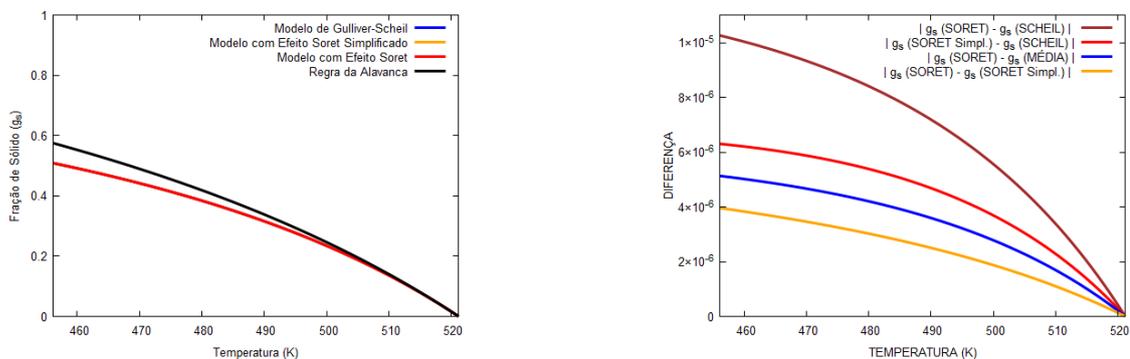


Figura 39 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atPb com temperatura média $T_M = 568,15$.

A.5 Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atPb- $T_M = 723,15K$

Tabela 11 – Propriedades físicas da liga 50%atSn - 50%atPb.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Sn (%p)	C_0	36,42
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Sn (%p)	C_{eut}	62
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$1,15 \times 10^{-3}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,89 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-324 C + 639,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-848,31 C + 639,15$
Coefficiente de Partição(-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,3819
Temperatura de Fusão (K)	T_f	639,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	456,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	521,15
Temperatura Média (K)	T_M	723,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-1,006 \times 10^{-5}$

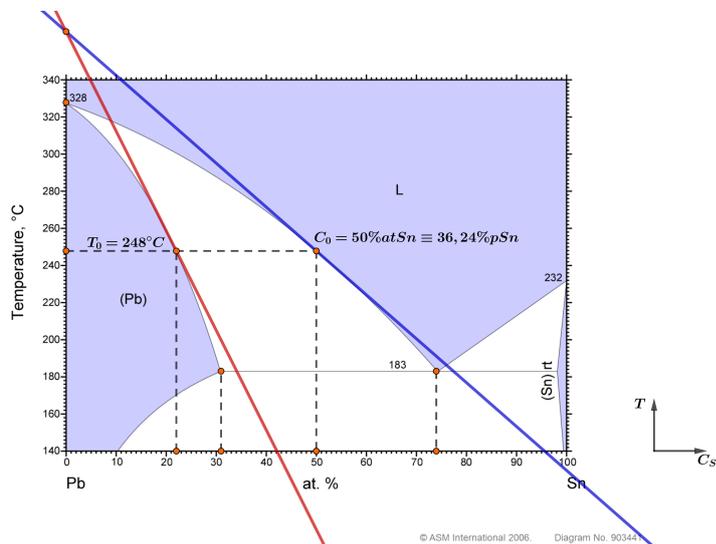


Figura 40 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Pb
Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006d).

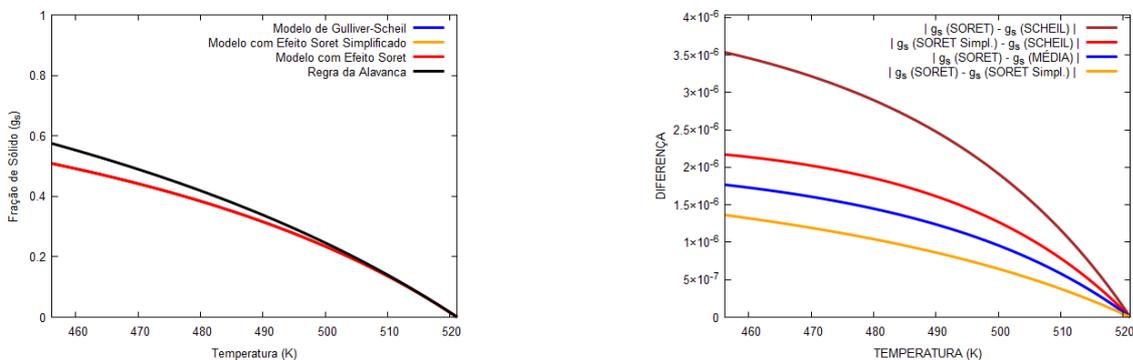


Figura 41 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atPb com temperatura média $T_M = 723,15$.

A.6 Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atGa

Tabela 12 – Propriedades físicas da liga 50%atSn - 50%atGa.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Ga (%p)	C_0	37
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Ga (%p)	C_{eut}	87,10
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$3,17 \times 10^{-4}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$2,92 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-262,16 C + 505,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-7033,33 C + 705,66$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,0373
Temperatura de Fusão (K)	T_f	497,39
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	294,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	408,15
Temperatura Média (K)	T_M	568,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-2,24 \times 10^{-6}$

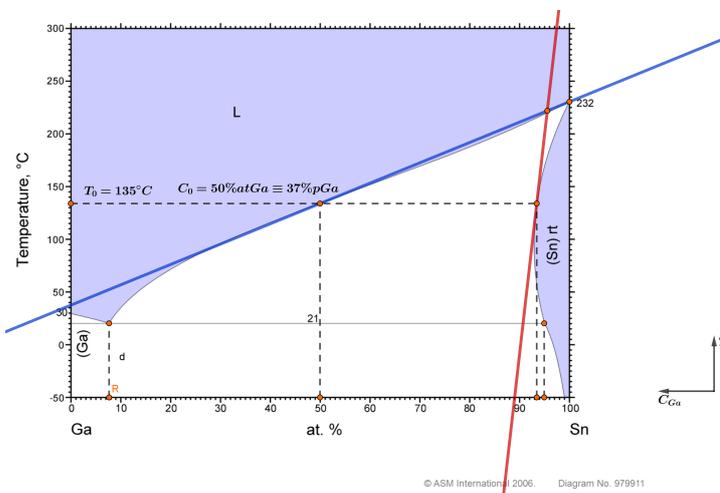


Figura 42 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Ga
Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006e).

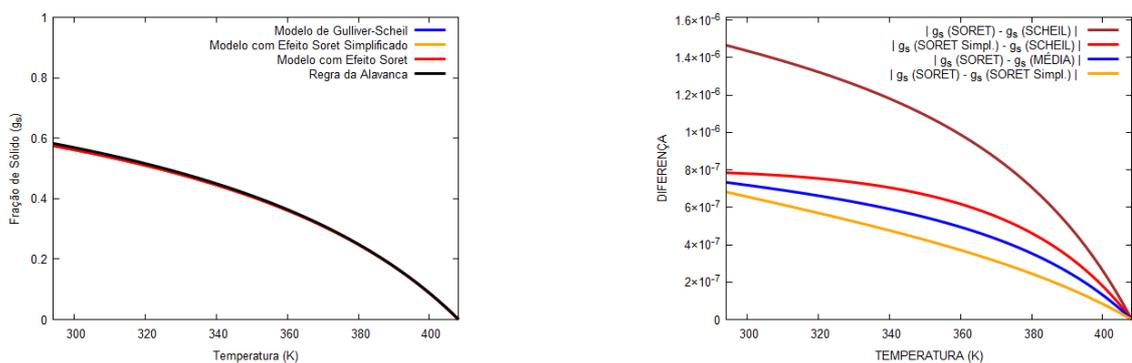


Figura 43 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atGa.

A.7 Propriedades Físicas da Liga 50%atBi - 50%atPb

Tabela 13 – Propriedades físicas da liga 50%atBi - 50%atPb.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Pb (%p)	C_0	49,79
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Pb (%p)	C_{eut}	43,79
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$1,99 \times 10^{-3}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,89 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$299,79 C + 266,89$
Reta Solidus (K)	T_s	$418,74 C + 157,37$
Coefficiente de Partição(-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,7159
Temperatura de Fusão (K)	T_f	542,89
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	398,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	416,15
Temperatura Média (K)	T_M	568,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$3,78 \times 10^{-5}$

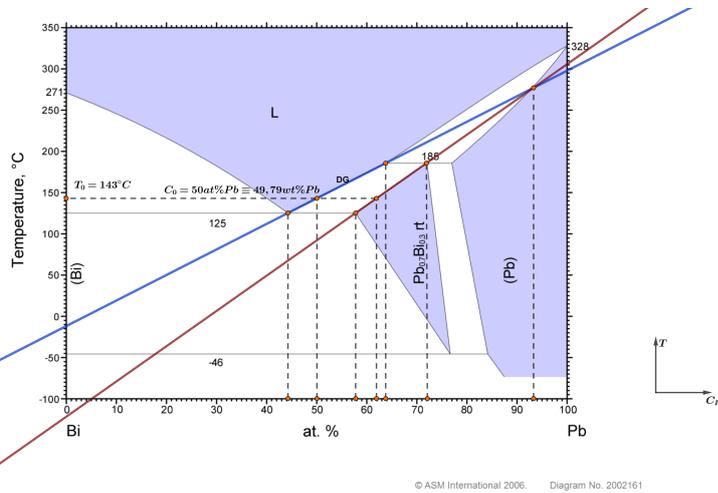


Figura 44 – Diagrama de fases da liga binária Bi - Pb
 Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006f).

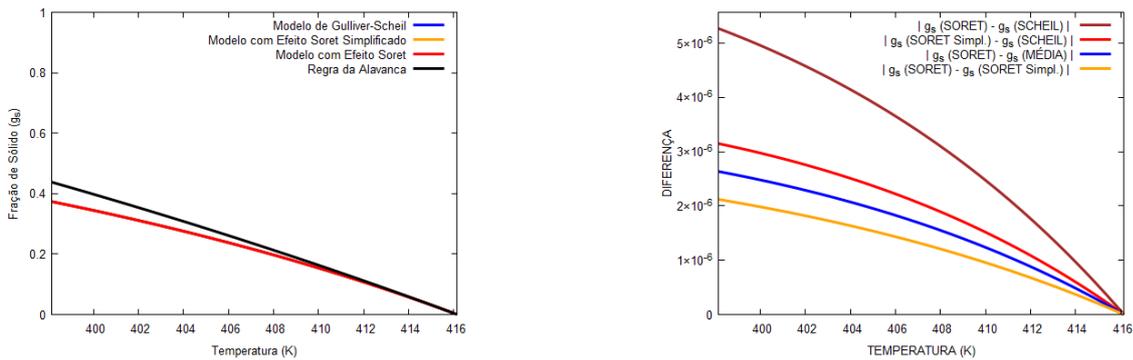


Figura 45 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atBi - 50%atPb.

A.8 Propriedades Físicas da Liga 50%atSn - 50%atHg

Tabela 14 – Propriedades físicas da liga 50%atSn - 50%atHg.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Hg (%p)	C_0	62,82
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Hg (%p)	C_{eut}	90,54
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$-8,98 \times 10^{-4}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,89 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-140,66 C + 500,51$
Reta Solidus (K)	T_s	$-964,01 C + 578,73$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,1459
Temperatura de Fusão (K)	T_f	487,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	363,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	412,15
Temperatura Média (K)	T_M	568,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$2,49 \times 10^{-6}$

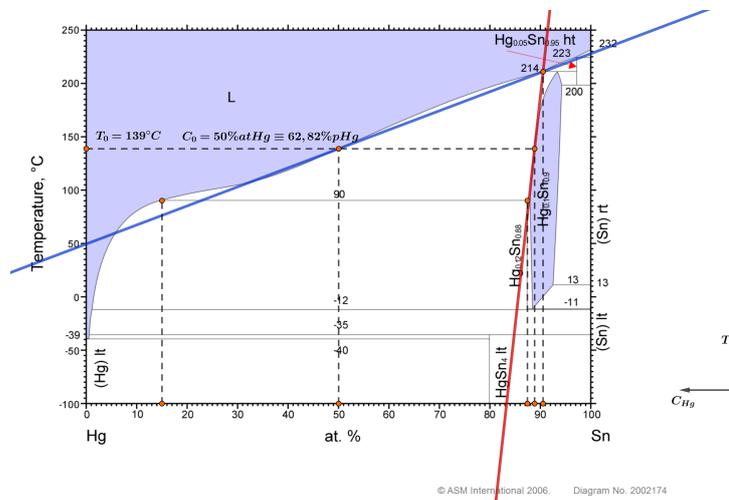


Figura 46 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Hg
 Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006g).

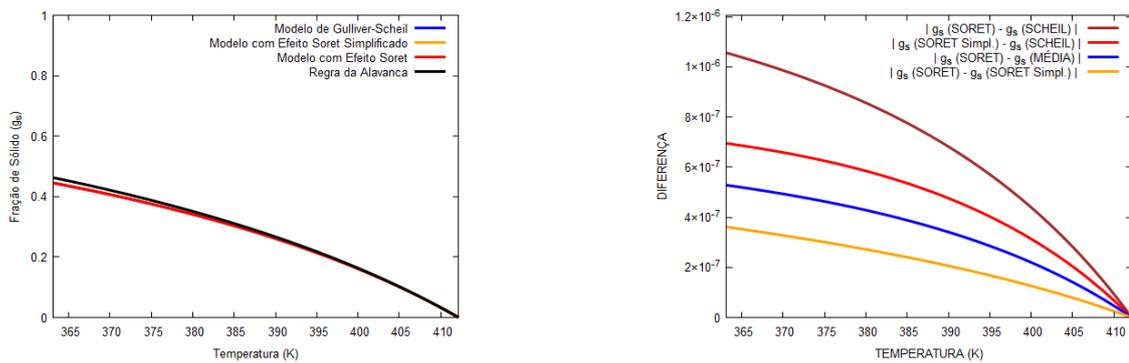


Figura 47 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 50%atSn - 50%atHg.

A.9 Propriedades Físicas da Liga 2,3%atBi - 97,7%atSn

Tabela 15 – Propriedades físicas da liga 2,3%atBi - 97,7%atSn.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Bi (%p)	C_0	3,98
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Bi (%p)	C_{eut}	57
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$9,8 \times 10^{-4}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,89 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-76,63 C + 505,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-207,48 C + 505,15$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,3693
Temperatura de Fusão (K)	T_f	505,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	412,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	502,1
Temperatura Média (K)	T_M	773,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-3,28 \times 10^{-7}$

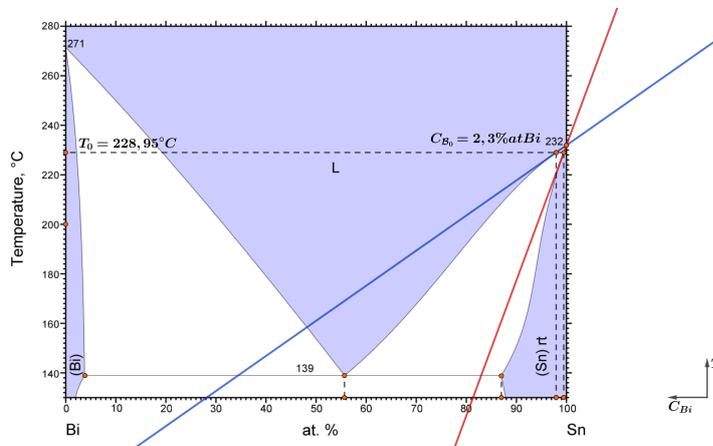


Figura 48 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Bi

Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006a).

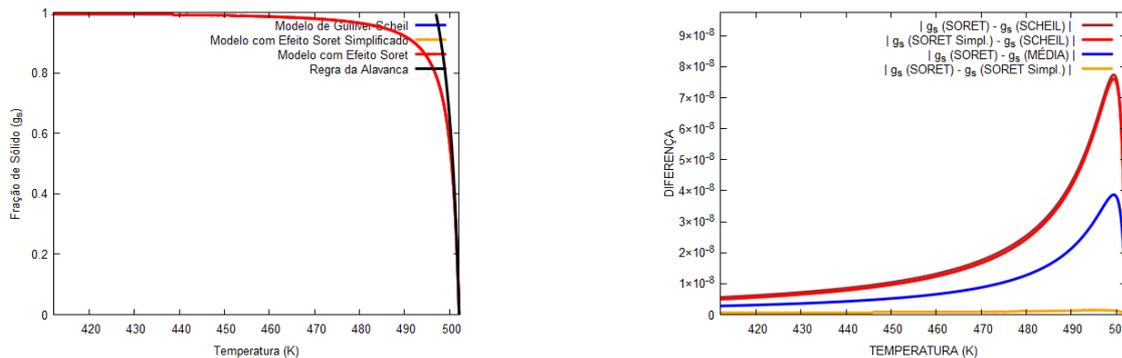
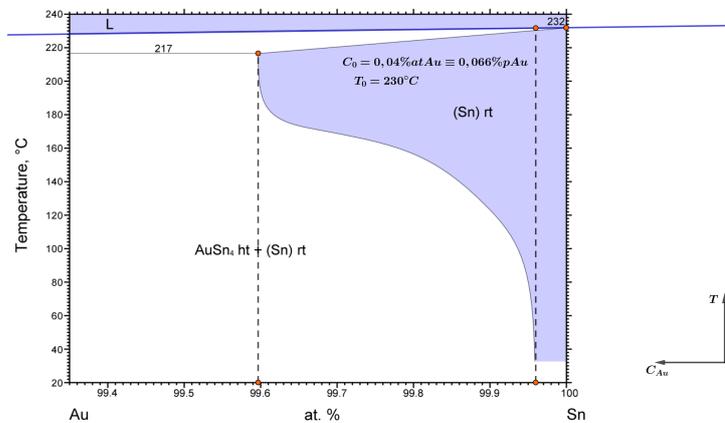


Figura 49 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 2,3%atBi - 97,7%atSn.

A.10 Propriedades Físicas da Liga 0,04%atAu - 99,96%atSn

Tabela 16 – Propriedades físicas da liga 0,04%atAu - 99,96%atSn.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Au (%p)	C_0	0,066
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Au (%p)	C_{eut}	10,04
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$1,09 \times 10^{-3}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$5,2 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-3030,30 C + 505,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-24096,39 C + 505,15$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,1258
Temperatura de Fusão (K)	T_f	505,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	490,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	503,15
Temperatura Média (K)	T_M	823,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-4,94 \times 10^{-7}$



© ASM International 2006. Diagram No. 905197

Figura 50 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Au

Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006h).

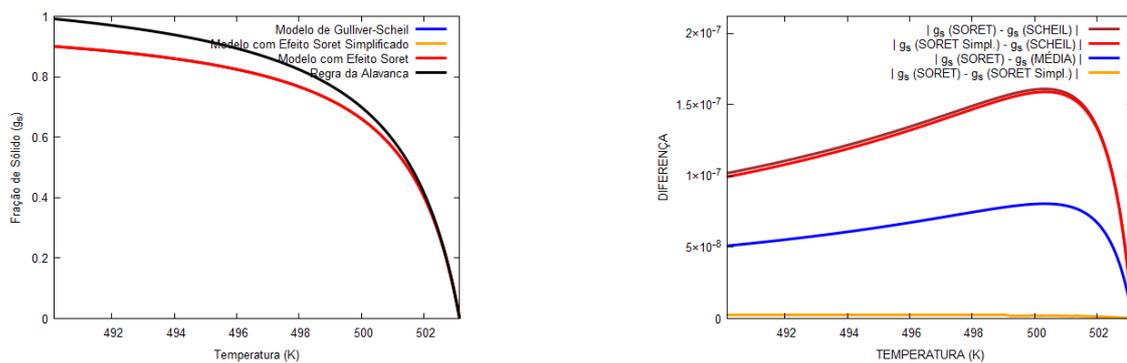


Figura 51 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 0,04%atAu - 99,96%atSn.

A.11 Propriedades Físicas da Liga 90%atAu - 10%atSn

Tabela 17 – Propriedades físicas da liga 90%atAu - 10%atSn.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Sn (%p)	C_0	6,28
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Sn (%p)	C_{eut}	14,24
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$1,09 \times 10^{-3}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$1,57 \times 10^{-8}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-3702,23 C + 1393,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-11923,08 C + 1393,15$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,3105
Temperatura de Fusão (K)	T_f	1393,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	805,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	1160,65
Temperatura Média (K)	T_M	823,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-2,06 \times 10^{-4}$

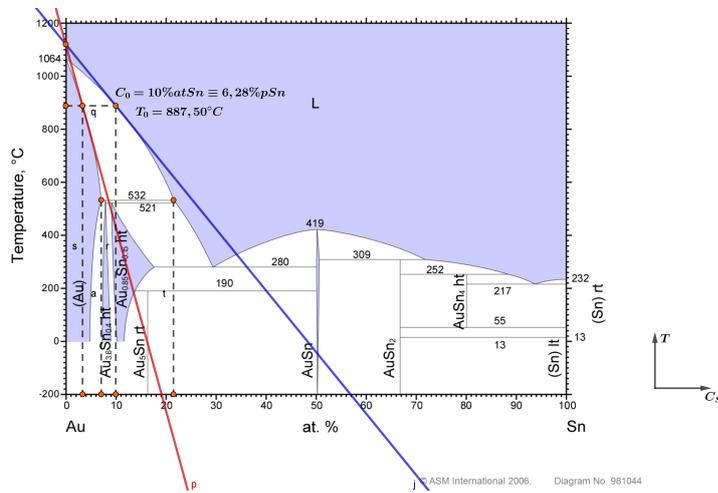


Figura 52 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Au
 Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006i).

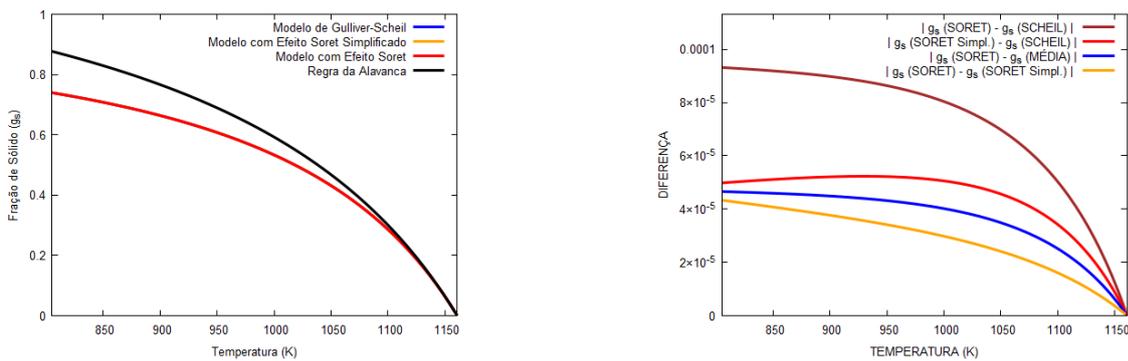


Figura 53 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 90%atAu - 10%atSn.

A.12 Propriedades Físicas da Liga 95%atCo - 5%atSn

Tabela 18 – Propriedades físicas da liga 95%atCo - 5%atSn.

Propriedade Física	Símbolo	Valor
Concentração Inicial para Sn (%p)	C_0	9,59
Difusividade Térmica ($m^2 s^{-1}$)	α	$2,622 \times 10^{-5}$
Concentração Eutética para Sn (%p)	C_{eut}	38,88
Coefficiente de Soret (K^{-1})	S_T	$2,41 \times 10^{-3}$
Coefficiente de Difusão ($m^2 s^{-1}$)	D	$3,5 \times 10^{-9}$
Reta Liquidus (K)	T_ℓ	$-500,52 C + 1771,15$
Reta Solidus (K)	T_s	$-2400 C + 1771,15$
Coefficiente de Partição (-)	$k_0 = m_\ell/m_s$	0,2085
Temperatura de Fusão (K)	T_f	1771,15
Temperatura Eutética (K)	T_{eut}	1453,15
Temperatura Inicial (K)	T_0	1723,15
Temperatura Média (K)	T_M	773,15
Parâmetro Adimensional (-)	\mathcal{H}	$-1,76 \times 10^{-5}$

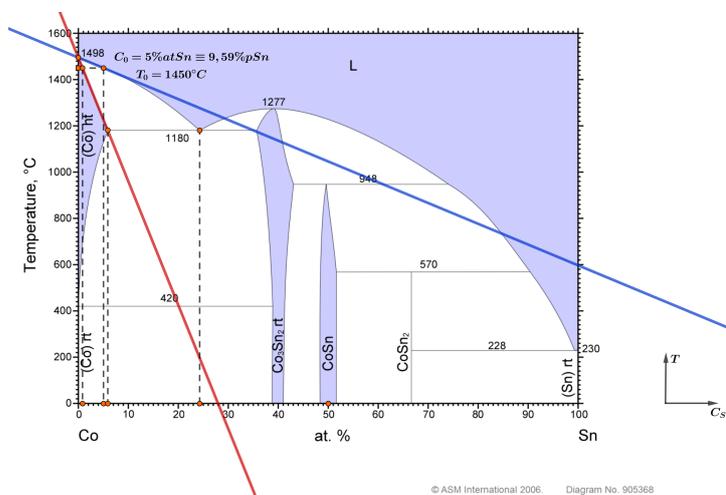


Figura 54 – Diagrama de fases da liga binária Sn - Au

Fonte: Adaptado de (ASM. . . , 2006j).

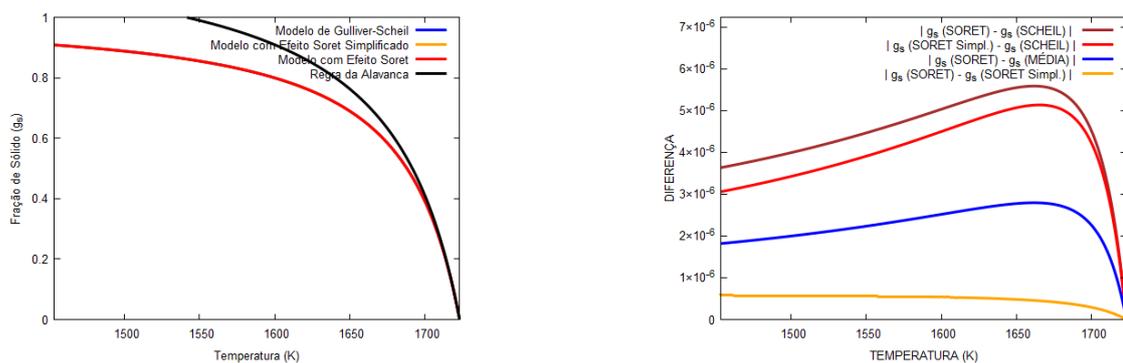


Figura 55 – Curva de solidificação (esquerda) e a diferença entre as frações de sólido (direita) para a liga 95%atCo - 5%atSn.