



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
Mestrado – Doutorado

ESTUDO DO EFEITO TERMODINÂMICO DA PRESSÃO NA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Diego Vilar da Silva

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para
obtenção do grau de Doutor.

DIEGO VILAR DA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO TERMODINÂMICO DA PRESSÃO NA
SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM – da Universidade Federal da Paraíba, na área de processos de fabricação, para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Professor Dr. Rodinei Medeiros Gomes

João Pessoa – Paraíba

Dezembro, 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586e Silva, Diego Vilar da.

ESTUDO DO EFEITO TERMODINÂMICO DA PRESSÃO NA
SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO / Diego Vilar da
Silva. - João Pessoa, 2019.
80 f. : il.

Orientação: Rodinei Medeiros Gomes.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Solidificação sob pressão. 2. Nucleação. 3. Refino
de estruturas. 4. Termodinâmica. I. Rodinei Medeiros
Gomes. II. Título.

UFPB/BC

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Rodinei Medeiros Gomes pela orientação, pelo apoio e confiança sem a qual não teria sido possível a conclusão do trabalho.

Ao Professor José Hilton Ferreira da Silva pela sua contribuição técnica que foi fundamental para a própria idealização do projeto, e pelo apoio e confiança, sem os quais esse trabalho teria sido abandonado.

À minha noiva Mirian Marques Vieira, pelo apoio moral ao longo dos momentos mais difíceis.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica PPGEM/UFPB, pela dedicação e contribuição à minha formação e a esse trabalho.

À Universidade Federal da Paraíba e a CAPES pelo apoio financeiro sem o qual este trabalho não seria possível.

Aos amigos e a todos que de uma forma ou de outra, contribuíram para o sucesso deste trabalho.

ESTUDO DO EFEITO TERMODINÂMICO DA PRESSÃO NA SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO

por

DIEGO VILAR DA SILVA

Tese aprovada em 16 de dezembro de 2019



Prof. Dr. RODINEI MEDEIROS GOMES
Orientador - UFPB

Danielle Guedes de Lima Cavalcante
Profa. Dra. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE
Examinadora Interna - UFPB

Kelly Cristiane Gomes
Profa. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
Examinadora Interna - UFPB



Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE DOS PASSOS
Examinador Externo – UFPB

Nilmário Galvão Guedes
Prof. Dr. NILMÁRIO GALDINO GUEDES
Examinador Externo - IFPB

RESUMO

A idealização do uso da pressão na fundição foi originalmente introduzida em uma patente britânica em 1819 e citada em um relatório em 1878, entretanto o primeiro experimento científico sobre o assunto só foi realizado na Alemanha em 1931, desde então esta prática se desenvolveu rapidamente em todo o mundo. Entre os artigos publicados sobre a fundição sob pressão estão relatados diversos efeitos onde alguns são benéficos e podem ser explorados pela indústria como, o refino dos grãos, rearranjo da macroestrutura, refino da microestrutura, eliminação de porosidade, e outros efeitos que prejudicam as propriedades da peça, e devem ser minimizados ou eliminados como defeito de shrinkage e de segregação. Entretanto a grande maioria dos trabalhos publicados sobre a fundição sob pressão não proporcionam uma explicação satisfatória para esses efeitos se limitando apenas à descrição dos mesmos, seguida por uma explicação qualitativa e superficial. O presente trabalho apresenta a formulação de um modelo teórico qualitativo e quantitativo que a descrever a influência termodinâmica da pressão na solidificação de modo a explicar os efeitos relatados na literatura. Para isso foi discutido o efeito da pressão na energia livre de Gibbs, que é o potencial termodinâmico usado para descrever a teoria clássica da solidificação de materiais metálicos. Partindo desse modelo foi possível demonstrar que a pressão produz um efeito equivalente ao super-resfriamento durante a nucleação dos grãos e cristais, o que produz uma diminuição na energia de ativação estimulando a nucleação e, portanto causando o refino das estruturas. Foi possível demonstrar também que a pressão exerce um efeito equivalente ao gradiente de temperatura no que diz respeito à estabilidade da interface sólido/líquido, desestimulando a formação de dendritas no crescimento colunar, e estimulando a formação das mesmas no crescimento equiaxial.

Palavras-chave: Solidificação sob pressão, nucleação, refino de estruturas, termodinâmica.

STUDY OF THERMODYNAMIC EFFECT OF PRESSURE IN ALUMINUM ALLOY SOLIDIFICATION

ABSTRACT

The idealization of the use of die casting pressure was originally introduced in a British patent in 1819 and cited in a report in 1878 however the first scientific experiment on the subject was not conducted until 1931, since then this practice has developed rapidly around the world. Among the articles published on die casting under pressure are reported several effects which some are beneficial and can be explored by industry such as grain refining, macrostructure rearrangement, microstructure refining, porosity elimination, and other effects that damage the properties of the casting, and therefore should be minimized or eliminated as a shrinkage and segregation defect. However, the vast majority of published works on die casting under pressure does not provide a satisfactory explanation for these effects but are limited to their description followed by a qualitative and superficial explanation. This paper aims to formulate a qualitative and quantitative theoretical model that describes the influence of pressure on solidification in order to explain the effects reported in the literature. In order to do it so the effect of pressure was accounted on Gibbs free energy, which is the thermodynamic potential used to describe the classic theory of solidification of metallic materials. From this model it was possible to demonstrate that the pressure produces an effect equivalent to undercooling during grain and crystal nucleation, which produces a decrease in activation energy stimulating nucleation and, therefore, refining the structures. It was also shown that pressure exerts an effect equivalent to the temperature gradient with regarding stability of the solid/liquid interface, discouraging dendrite formation in columnar growth, and stimulating dendrite formation in equiaxial growth.

Keywords: Solidification under pressure, nucleation, structure refining, thermodynamics.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	13
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	13
1.2 OBJETIVO GERAL	15
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
CAPÍTULO II – CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA.....	17
2.1 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	17
2.2 POTENCIAL DE GIBBS	19
2.3 ESTABILIDADE	20
2.4 TRANSFORMAÇÕES DE FASE	24
2.4.1 TRANSIÇÕES DE FASE EM SISTEMAS DE MULTICOMPONENTES – LEI DAS FASES DE GIBBS	25
2.4.2 COEXISTÊNCIA DE FASES – EQUAÇÃO DE CLAUSIUS-CLAPEYRON	27
CAPÍTULO III – TEORIA CLÁSSICA DA NUCLEAÇÃO.....	31
3.1 INTRODUÇÃO.....	31
3.2 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA	33
CAPÍTULO IV – INSTABILIDADE MORFOLÓGICA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO.....	40
4.1 INTRODUÇÃO.....	40
4.2 INSTABILIDADE DA INTERFACE EM SUBSTÂNCIAS PURAS	41
4.3 ACÚMULO DE SOLUTO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO	42
4.4 INSTABILIDADE DA INTERFACE EM LIGAS	44
4.5 ANÁLISE DAS PERTURBAÇÕES	48
CAPÍTULO V – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA SOLIDIFICAÇÃO.....	52
5.1 INTRODUÇÃO.....	52
5.2 EFEITO DA PRESSÃO NA NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA	52
CAPÍTULO VI – DISCURSÃO DOS RESULTADOS.....	61
6.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NOS PARÂMETROS TÉRMICOS E ESTRUTURAIS.....	61
6.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA INSTABILIDADE DA INTERFACE.....	68
CONCLUSÕES.....	74
BIBLIOGRAFIA	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Para uma relação fundamental côncava como a mostrada, a entropia média aumenta com a transferência de energia entre dois subsistemas; tal sistema é instável (CALLEN, 1985).....	21
Figura 2.2 A relação fundamental básica ABCDEFG é instável. A relação estável é ABHFG. Os pontos na linha reta BHF correspondem a combinações não homogêneas das duas fases em B e F (CALLEN, 1985).....	22
Figura 2.3 Potencial termodinâmico com múltiplos mínimos (CALLEN, 1985).....	24
Figura 2.4 Variação esquemática do potencial de Gibbs com o volume para varias temperaturas $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$. A temperatura T_4 é a temperatura de transição. A fase de maior densidade é estável abaixo da temperatura de transição (CALLEN, 1985).....	25
Figura 2.5 Temperatura de fusão do alumínio em função da pressão (JOZSEF, 2009).....	30
Figura 3.1: Perfis típicos de trajetória térmica da solidificação dendrítica equiaxial (KURTZ, 1989).....	32
Figura 3.2 Representação esquemática da variação da energia livre de Gibbs/unidade de volume com a temperatura à pressão constante para um elemento puro.....	34
Figura 3.3 (a) Evolução das energias livres associadas á superfície e ao volume de um embrião ou núcleo esférico em função do raio (b) Evolução da variação total de energia livre do embrião ou núcleo.....	38
Figura 4.1 Evolução inicial de uma interface (a) Estável e (b) Instável (KURTZ, 1989).....	40
Figura 4.2 Solidificação colunar e equiaxial de uma substância pura (KURTZ, 1989).....	41
Figura 4.3 Representação esquemática da distribuição de soluto na região da interface sólido/líquido (KURTZ, 1989).....	43
Figura 4.4 Super-resfriamento constitucional em ligas (KURTZ, 1989).....	45
Figura 4.5 Condições para super-resfriamento constitucional na interface e estruturas resultantes (KURTZ, 1989).....	46
Figura 4.6 Representação esquemática das perturbações na interface solido/líquido (KURTZ, 1989).....	49
Figura 5.1 Superfície representando o espaço $p - V - T$ (HÄNSTRÖM, 2000).....	55
Figura 6.1: Influência da pressão na nucleação homogênea.....	61
Figura 6.2: Representação esquemática da nucleação heterogênea.....	62
Figura 6.3: Representação esquemática do efeito da pressão em combinação com a nucleação heterogênea	63
Figura 6.4: Influência da pressão no super-resfriamento e na taxa de nucleação da liga de alumínio A356 (HAN, XIAORAN, <i>et al.</i> , 2012)	64
Figura 6.5 Curva típica da função $\eta(\Delta p, \Delta T_0)$ para Δp em Megapascal, conforme equação (6.2).....	65

Figura 6.6: Espaçamento dendrítico secundário da liga de alumínio LM13(MALEKI, SHAFYEI e NIROUMAND, 2009).....	66
Figura 6.7 Diâmetro médio do grão em função da pressão para a liga de alumínio A1350 (OBIEKEA, AKU e YAWAS, 2012).....	66
Figura 6.8 Diâmetro médio do grão em função da pressão para as ligas de alumínio Al-Zn 1%, Al-Zn 3% e Al-Zn 5% (LIMA, 2014)	67
Figura 6.9 Espaçamento secundário como função do tempo de solidificação (KATTAMIS e FLEMINGS, 1965)	71
Figura 6.10 Variação do espaçamento dendrítico secundário em função da variação da pressão para as ligas Al-1%Zn e Al-5%Zn (SILVA, 2015)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Resumo das condições de estabilidade em metais puros e ligas (KURTZ, 1989).....	48
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

A - Área

C_l – Concentração de soluto no líquido

C_0 – Concentração de soluto no sólido

cm – Centímetro

c_p – Capacidade calorífica a pressão constante

c_v – Capacidade calorífica a volume constante

D – Coeficiente de difusão

F – Graus de liberdade

f' - Força associada ao desenvolvimento da instabilidade

f_s – Fração de sólido

G – Energia livre

G_T – Gradiente de temperatura

G^0 – Energia livre de um sistema supondo que não há efeitos interfaciais

G_A – Energia livre por unidade de área

G_c – Gradiente de concentração

GPa – Gigapascal

g – Energia livre por unidade de volume

H – Entalpia

H_p – Influência da pressão na entalpia

J_s – Fluxo de soluto na fase sólida

J_l – Fluxo de soluto na fase líquida

J – Joule

K – Kelvin

K^* - Curvatura

k – Coeficiente de distribuição no equilíbrio

k_B – Constante de Boltzmann

L – Calor latente de fusão por unidade de volume

MPa – Megapascal

m – Inclinação da reta $T(C)$

N – Número de partículas

N_l – Número de átomos no estado líquido

N_n – Número de embriões

n – inclinação da reta de coexistência $T(p)$

P – Número de fases

p – Pressão

Q – Calor

Q_L – Calor latente de fusão

Q_{irr} – Calor trocado irreversivelmente

Q_{rev} – Calor trocado reversivelmente

$Q'_{\alpha \rightarrow \beta}$ – Quantidade de calor por número de partículas trocada na mudança de fase de α para β

q_e – Fluxo de calor externo

q_i – Fluxo de calor interno

r – Raio

r_c – Raio crítico

S – Entropia

s – Entropia por número de partículas

T – Temperatura

T^* - Temperatura da interface

T_f – Temperatura de Fusão

T_l – Temperatura liquidus

T_q – temperatura imposta pelo fluxo de calor interno

T_s – Temperatura solidus

t_f – Tempo de solidificação

U – Energia interna

V – Volume

V_A – Volume de um sistema por unidade de área

V_A^0 – Volume de um sistema por unidade de área, desconsiderando a variação provocada pela pressão interna imposta pela interface

V – Velocidade de crescimento da interface

X_j – Variável extensiva arbitrária

y – posição relativa

z – posição relativa

Letras Gregas

α – Coeficiente de dilatação linear

γ – Coeficiente de dilatação volumétrica

ΔC – Variação de concentração

ΔC^* Variação de concentração de equilíbrio

ΔG_c – Energia de ativação

ΔT – Super-resfriamento

δ – Espessura da camada de soluto na interface

ε – Amplitude de perturbação

κ_S – Compressibilidade isentrópica

κ_T – Compressibilidade isotérmica

λ – Comprimento de onda

λ_2 – Espaçamento dendrítico secundário

σ – Densidade de energia superficial

μ – Potencial Químico

φ – Diferença entre o gradiente de temperatura liquidus e de temperatura

ω – Frequência angular

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Partindo de um pequeno número de leis básicas e postulados, a termodinâmica leva a muitas consequências importantes de grande generalidade, a 1ª lei da termodinâmica, por exemplo, não passa da extensão do princípio da conservação da energia, levando em conta o calor como forma da energia. Com a 2ª lei da termodinâmica, aparece pela primeira vez na física a “seta do tempo”, ou seja, o fato de que existe uma direção espontânea de ocorrência dos fenômenos, que é geralmente irreversível (NUSSENZVEIG, 2014).

A associação entre o caráter unidirecional dos processos e a irreversibilidade é tão universal que a mesma é aceita como perfeitamente natural. Se um desses processos ocorresse espontaneamente no sentido inverso, seria com certeza surpreendente. Entretanto nenhum desses processos “no sentido errado” violaria a lei da conservação da energia. Assim, não são as mudanças de energia em um sistema fechado que determinam o sentido dos processos irreversíveis, esse sentido é determinado pela variação de entropia do sistema, cuja propriedade mais importante chamada de postulado da entropia diz que: Se um processo irreversível ocorre em um sistema fechado, a entropia do sistema sempre aumenta (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2009).

É fato experimental que um sistema isolado sempre tende a um estado em que nenhuma das variáveis macroscópicas que o caracteriza muda com o tempo. Quando ele atinge este estado diz-se que o mesmo está em equilíbrio térmico, o tempo necessário para que um sistema atinja o equilíbrio térmico pode ser extremamente grande. Embora o fato de que variáveis macroscópicas características do sistema permaneçam constantes no equilíbrio não significa que as condições sejam estáticas do ponto de vista microscópico, por exemplo, num gás em equilíbrio térmico as moléculas encontram-se constantemente em movimento desordenado, mas à medida que se aproxima da escala microscópica encontra-se flutuações das grandezas macroscópicas em torno de seus valores médios. Embora a termodinâmica clássica trate apenas de sistemas em equilíbrio térmico, desenvolvimentos recentes estão relacionados com a sua extensão a sistemas fora do equilíbrio (NUSSENZVEIG, 2014).

As transformações de fase também são descritas pela termodinâmica, as mesmas são governadas por flutuações térmicas e só podem ocorrer quando a probabilidade de transferência de átomos da fase de origem para a fase produto é maior de que o processo inverso. A solidificação é uma transformação de fase que é conhecida por qualquer pessoa, mesmo que o único contato com o fenômeno seja na produção de cubos de gelo. É relativamente despercebido que a fabricação de quase todos os objetos feitos pelo homem envolve a solidificação em algum ponto do processo. A discussão trazida nesse trabalho diz respeito principalmente à solidificação aplicada a metais e ligas, onde nesse caso a solidificação é geralmente acompanhada pela formação de cristais, um evento que é muito mais raro durante a solidificação de vidros cerâmicos ou polímeros. A importância da solidificação vem da sua principal aplicação prática que é a fundição, um método muito econômico de se formar componentes (KURTZ e FISHER, 1992).

A fundição é um dos mais antigos e o mais versátil processo de fabricação de componentes metálicos. Os diversos processos de fundição permitem produzir desde milhões de peças de pequeno tamanho até poucas peças pesando várias toneladas. Os metais tem tido um importante papel no desenvolvimento da civilização humana. Nesse desenvolvimento não houve um metal, além do aço, tão versátil como o alumínio, por causa de suas características intrínsecas únicas (MURAKAMI, 1985)

Para o caso dos metais a fundição é acompanhada por uma enorme diminuição na viscosidade, então em vez de gastar energia trabalhando um material com altas tensões, como um metal sólido durante um forjamento ou um processo similar, se torna necessário compensar apenas a tensão de cisalhamento do líquido que é essencialmente zero. Se as propriedades do fundido fossem mais fáceis de controlar a solidificação seria um processo ainda mais importante. Com relação a isso, a teoria da solidificação atua em um papel vital, já que forma a base para influenciar a microestrutura e, portanto aumentar a qualidade de produtos fundidos (KURTZ e FISHER, 1992).

No metal líquido flutuações aleatórias das variáveis de estado podem criar regiões cristalinas temporárias mesmo a temperaturas maiores que a do ponto de fusão, porém esses arranjos de átomos geralmente chamados de embriões não são estáveis, mesmo a uma temperatura abaixo do ponto de fusão, esses arranjos continuam metaestáveis devido a um aumento de energia associado com a formação da interface entre a fase líquida e a fase sólida, já que o estado estável é aquele que possui menos energia. Tendo acontecido a nucleação do embrião, é necessário que os átomos da fase líquida continuem se acoplando na fase sólida para que seja assegurado seu crescimento (GARCIA, 2011).

Pode-se dizer que a nucleação é o processo dominante no início da solidificação, e leva rapidamente à determinação do número final de grãos com cada núcleo formando um grão. As condições que levam à nucleação são, portanto da maior importância na determinação das características de qualquer microestrutura (KURTZ e FISHER, 1992). As propriedades mecânicas de uma liga metálica apresentam uma forte dependência com a estrutura e os defeitos produzidos durante a solidificação, tanto na escala macro como micro, e o que controla os parâmetros estruturais são as variáveis térmicas e a dinâmica do processo, que na prática são controladas pela composição da liga, e por parâmetros operacionais como temperatura de pré-aquecimento do molde, temperatura de vazamento, geometria do molde, mecanismo de resfriamento entre outros. Cada um desses parâmetros operacionais altera a forma como o sistema evolui até seu estado final de uma forma diferente, causando variações nos parâmetros estruturais da liga resultante.

Outro parâmetro operacional usado na fundição é a aplicação de pressão externa, segundo (ASTHANA, DRENCHEV e SOBCZAK, 2012) a aplicação de pressão promove um contato mais íntimo entre o metal e o molde, o que causa um aumento das taxas de solidificação e resfriamento, além de causar uma variação na temperatura de coexistência entre a fase sólida e líquida durante a solidificação da liga, entre outras variações nas propriedades do material. Dessa forma a aplicação da pressão durante a solidificação, caso usada corretamente, é capaz de refinar as estruturas de ligas metálicas tanto na escala macro como micro, melhorado assim as propriedades mecânicas como dureza e resistência. Esses atributos tornam a solidificação sob pressão um processo capaz de produzir componentes de alta qualidade para aplicações de peso crítico, como é o caso da indústria automobilística (THARUMARAJAH, 2008), (STALEY e LEGE, 1993).

A principal técnica de fundição por pressão é conhecida como squeeze casting, que consiste na aplicação de pressão sobre o fundido usando uma prensa posicionada em conjunto com um molde permanente. O conceito de squeeze casting foi originalmente introduzido em uma patente britânica em 1819 e imaginado pelo russo D. K. Chernov que o citou em um relatório de 1878. Entretanto, o primeiro experimento científico sobre o assunto só foi realizado em 1931 na Alemanha por V. G. Welter com uma liga Al-Si. Posteriormente detalhadas investigações foram efetuadas na Rússia para ligas de cobre e ferro relacionando-se as variáveis do processo até que, nos anos 60, os russos já possuíam 150 instalações industriais produzindo 200 componentes metálicos diferentes através de squeeze casting. Apenas em 1965 se iniciaram as atividades de pesquisa e desenvolvimento do processo nos Estados Unidos, Europa Ocidental e Japão, desde então estes países iniciaram a produção em escala industrial de ligas não-ferrosas através de squeeze casting. Atualmente, componentes de ferro fundido e aço inoxidável também são produzidos. O processo é de suma importância, dada a existência de muitos centros de pesquisa que estão ativamente explorando e desenvolvendo essa linha de pesquisa de fundição sob pressão (HU, 1998).

Na tecnologia de fundição a aplicação de pressão permite a transferência efetiva do fundido para o molde, assim como a modulação do processo de solidificação para se produzir novas estruturas e materiais. A pressão afeta a solidificação do fundido e a formação da estrutura de duas formas, por efeitos mecânicos relacionados com o fenômeno físico na escala macro, que são deformação plástica ou elástica, intensificação da transferência de calor entre o fundido e o molde, variação nas taxas de resfriamento e etc. E efeitos termodinâmicos assim como via fenômenos de transporte à escala micro como: mudanças no diagrama de fases, propriedades físicas, energia livre de Gibbs, tensão de superfície, coeficiente de difusão e etc (ASTHANA, DRENCHEV e SOBCZAK, 2012). A combinação de todos esses efeitos muda os perfis térmicos típicos de uma fundição por gravidade, portanto o entendimento teórico do processo de solidificação e evolução microestrutural durante a solidificação sob pressão é importante para a melhora do controle microestrutural, propriedades mecânicas e do processo em si (SHOUXUN, WANG, *et al.*, 2013).

As tecnologias de fundição convencionais que usam a pressão geralmente são baseadas em conhecimento puramente empírico, e não consideram modelos originados do entendimento das mudanças físicas causadas pela pressão. O entendimento de todo o fenômeno físico complexo que acompanha a solidificação sobre alta pressão é facilitada pelas descrições termodinâmicas e cinéticas (ASTHANA, DRENCHEV e SOBCZAK, 2012).

Neste trabalho é construído um equacionamento que contabiliza e descreve o efeito termodinâmico da pressão na nucleação de ligas metálicas. O mesmo é feito considerando o efeito da pressão no potencial de Gibbs, que é o potencial usado para descrever a teoria clássica da nucleação.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é investigar a influência termodinâmica da pressão na solidificação de metais e ligas metálicas partindo de modelos teóricos, e formulando da termodinâmica clássica os efeitos termodinâmicos da pressão no

processo, e por fim comparar os efeitos previstos no modelo com resultados experimentais encontrados na literatura.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Partindo da análise cuidadosa das equações desenvolvidas nesse trabalho, e de resultados experimentais objetiva-se, por fim, especificamente:

- Revisar os conceitos de equilíbrio termodinâmico, estabilidade e transformação de fases;
- Revisar os conceitos da nucleação clássica;
- Determinar a influência da pressão na solidificação partindo do formalismo termodinâmico e da teoria clássica da solidificação;
- Investigar a extensão da influência da pressão ao longo das etapas da solidificação;
- Testar a aplicabilidade do modelo construído usando resultados experimentais publicados na literatura.

CAPÍTULO II – CONCEITOS FUNDAMENTAIS DA TERMODINÂMICA

2.1 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Os conceitos básicos da termodinâmica são muito gerais e, na maior parte, independentes de modelos físicos específicos, de modo que são aplicáveis em muitos campos da física e ciências técnicas.

Se as propriedades de um sistema são as mesmas em todas as partes este é chamado de homogêneo, entretanto se as propriedades mudam descontinuamente às margens de certa superfície o sistema é chamado heterogêneo. Pode-se chamar a parte homogênea de um sistema heterogêneo de fase, e a superfície de separação de contorno de fase. Um exemplo típico para tal sistema é uma panela fechada com água e vapor, nesse caso o contorno de fase é a superfície da água líquida e as fases são a fase gasosa (vapor) e a fase líquida (água). Em alguns casos as propriedades macroscópicas de um sistema dependem do tamanho e da forma do contorno de fase. No exemplo citado obtêm-se propriedades macroscópicas diferentes se a água está cobrindo o fundo da panela ou se está distribuída na forma de pequenas gotas (neblina) (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995).

As quantidades macroscópicas que descrevem o sistema são chamadas de quantidades de estado. Além da energia interna E , o volume V , o número de partículas N , a entropia S , a temperatura T , a pressão p , e o potencial químico μ , tais quantidades também incluem carga elétrica, momento de dipolo, índice de refração, viscosidade, composição química, tamanho do contorno da fase e etc. para descrever totalmente um sistema é suficiente escolher apenas algumas variáveis de estado, de forma que todas as outras assumem valores que dependem das variáveis escolhidas (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995).

A temperatura é uma variável de estado que é especialmente utilizada na termodinâmica, e sua definição é intimamente conectada com o conceito de equilíbrio térmico. Igualdade de temperatura entre dois corpos é a condição para equilíbrio térmico entre os dois. As quantidades de estado termodinâmicas são definidas (e medidas) apenas em equilíbrio. O estado de equilíbrio é definido como o estado macroscópico de um sistema fechado que é automaticamente alcançado após um período de tempo longo o suficiente. Entretanto é razoável falar de equilíbrio termodinâmico mesmo quando as variáveis de estado mudam vagarosamente (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995).

O conceito de temperatura também pode ser estendido a sistemas que não estão em equilíbrio térmico como um todo, isso é possível contanto que se possa dividir o sistema total em sistemas parciais aos quais se possa atribuir temperaturas locais, ou seja, nesse caso trata-se de temperatura dependente de posição. Nessas condições o sistema não está em equilíbrio global, mas sim em equilíbrio térmico local. As diferenças em temperatura, pressão e potencial químico nos sistemas parciais afetam o fluxo de calor (de partes mais quentes para mais frias), fluxo de partículas, e mudanças de volume (regiões de maior pressão expandem às custas de regiões de menor pressão). Entretanto é de importância crucial que os sistemas parciais escolhidos sejam grandes o

bastante para que uma descrição estatística seja razoável, resguardando no entanto, que em cada sistema parcial as quantidades de estado termodinâmico assumam valores constantes que não variam muito de um sistema para o outro (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995).

Um critério prático para o equilíbrio pode ser definido da seguinte forma; operacionalmente um sistema está em estado de equilíbrio se suas propriedades estão consistentemente descritas pela teoria da termodinâmica. Naturalmente o inverso pode ser afirmado também, ou seja, se a teoria da termodinâmica não descreve as propriedades de um sistema consistentemente, então o mesmo não está em equilíbrio. Os estados de equilíbrio definidos a rigor são praticamente inexistentes na natureza, de forma que se pode aplicar a termodinâmica a estados de metaequilíbrio, que são definidos como um estado onde o sistema já completou os processos relevantes da evolução espontânea e que pode ser descrito por um número razoavelmente pequeno de parâmetros (CALLEN, 1985).

Outra forma de se definir um estado de equilíbrio é usando o conceito de entropia, que é definido da seguinte forma:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (2.1)$$

Como a quantidade de calor trocada em processos irreversíveis é sempre menor que a trocada em processos reversíveis têm-se que:

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS \quad (2.2)$$

Em especial para sistemas isolados tem-se que $\delta Q_{rev} = 0$, portanto em um sistema isolado a entropia é constante no equilíbrio termodinâmico (devido à reversibilidade) e tem um extremo pois $dS = 0$, toda experiência confirma que este extremo é um máximo. Todo processo irreversível em um sistema isolado que leva ao equilíbrio está associado um aumento de entropia, até que a entropia assuma seu valor máximo no estado de equilíbrio. Esta declaração em si é uma formulação da segunda lei da termodinâmica que pode ser abreviada da seguinte forma, para sistemas em equilíbrio tem-se que (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$dS = 0 \quad S = S_{max} \quad (2.3)$$

E para processos irreversíveis têm-se:

$$dS > 0 \quad (2.4)$$

Em processos irreversíveis o sistema busca um novo estado de equilíbrio, durante este processo a entropia do sistema cresce até atingir seu máximo no equilíbrio, percebe-se que a entropia de um sistema também pode diminuir, caso o sistema troque calor com a vizinhança, porém para sistemas isolados $\delta Q = 0$ e a equação (2.3) é sempre correta. Dessa forma o estado de equilíbrio é definido como estado de máxima entropia, $dS = 0$ (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995).

2.2 POTENCIAL DE GIBBS

A entalpia livre também conhecida como potencial de Gibbs é definido como (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$G = U - TS + pV \quad (2.5)$$

Este potencial foi introduzido por J. W. Gibbs em (1875), e por essa razão é conhecido também como potencial de Gibbs. A forma diferencial do potencial de Gibbs é escrita como (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (2.6)$$

A forma diferencial da energia interna dU é dada pela seguinte equação:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (2.7)$$

E substituindo a equação (2.7) em (2.6) tem-se a forma diferencial do potencial de Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (2.8)$$

Suas equações de estado correspondentes são (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (2.9)$$

Como a equação (2.8) se trata de uma diferencial total tem-se que o potencial de Gibbs é função apenas de T , p e N , ou seja, $G = G(T, p, N)$. Usando a equação de Euler que é sempre satisfeita de forma geral, pode-se identificar o potencial de Gibbs de forma mais explícita. A equação de Euler para um sistema de apenas um tipo de

partícula que não troca nenhum outro tipo trabalho é dada por (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$U = TS - pV + \mu N \quad (2.10)$$

Então substituindo a equação (2.10) em (2.5) tem-se (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$G = U - TS + pV = \mu N \quad (2.11)$$

Então como se pode ver o potencial de Gibbs é descrito completamente apenas pela terceira das equações (2.9), além disso G é diretamente proporcional a N e a entalpia livre por partícula é idêntico ao potencial químico. Entretanto essas afirmações só são validas para sistemas com apenas um tipo de partícula, e que não trocam outras formas de energia com a vizinhança (como energia elétrica, por exemplo). A entalpia livre é especialmente conveniente para sistemas à temperatura e pressão constantes.

Assim como a entalpia, a entalpia livre é de grande importância para a química, se uma reação química acontece vagarosamente à pressão constante (pressão atmosférica) então o equilíbrio térmico prático é sempre mantido e T é constante. Nesse caso como em muitas células de combustível ou baterias, pode-se calcular o trabalho elétrico realizado pela bateria como a diferença entre as entalpias livres dos estados inicial e final (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995).

2.3 ESTABILIDADE

O principio de extremo básico da termodinâmica implica que $dS = 0$ e que $d^2S < 0$ a primeira dessas condições determina que a entropia seja um extremo, e a segunda determina que esse extremo em particular seja um máximo. A segunda dessas duas condições determina a estabilidade da condição de equilíbrio prevista. Considerações sobre estabilidade levam a alguns dos mais interessantes e importantes previsões da termodinâmica, as transições de fase em particular são consequências de instabilidade (CALLEN, 1985).

Considerando dois subsistemas idênticos, cada um com a equação fundamental $S = S(U, V, N)$, separados por uma parede totalmente restritiva. Suponha que a dependência de S com U seja qualitativamente representada pela Figura (2.1). Se uma quantidade de energia ΔU fosse removida do primeiro subsistema e transferida para o segundo a entropia total do sistema iria mudar de $2S(U, V, N)$ para $S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$. Com a forma da curva mostrada na figura a entropia resultante seria maior que a entropia inicial.

Então se a parede adiabática fosse removida de tal sistema para atingir o equilíbrio, a energia fluiria espontaneamente pela parede de modo que um subsistema iria aumentar sua energia e temperatura aos custos do outro. Mesmo dentro de um subsistema seria vantajoso para o sistema transferir energia de uma região para outra,

desenvolvendo heterogeneidades internas. Tal perda de homogeneidade é a indicação de uma mudança de fase (CALLEN, 1985).

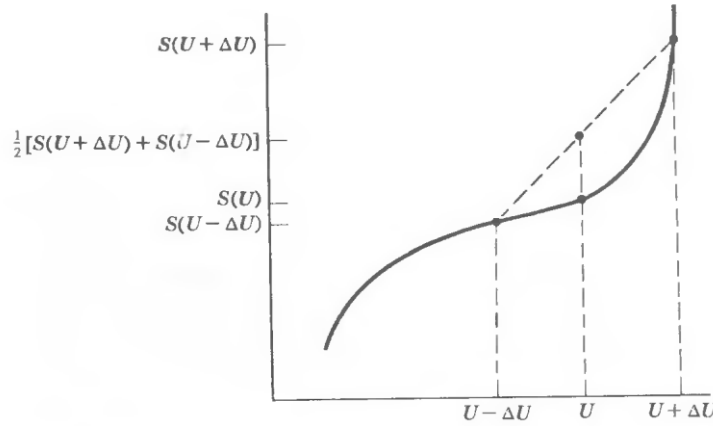


Figura 2.1 Para uma relação fundamental côncava como a mostrada, a entropia média aumenta com a transferência de energia entre dois subsistemas, tal sistema é instável (CALLEN, 1985).

Percebe-se pela Figura (2.1) que a condição de instabilidade é a concavidade da entropia:

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N) \text{ para todo } \Delta \quad (2.12)$$

Para $\Delta U \rightarrow 0$ essa condição pode ser escrita na forma diferencial:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \leq 0 \quad (2.13)$$

Entretanto essa forma diferencial é menos restritiva de que a forma da equação (2.12), que deve ser verdadeira para qualquer variação de energia ΔU e não só variações infinitesimais. Pode-se perceber também que as mesmas considerações se aplicam a transferências de volume:

$$S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \text{ para todo } \Delta \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} \leq 0 \quad (2.15)$$

A equação termodinâmica fundamental estável é obtida da “equação fundamental básica” (neste caso equação fundamental básica é uma relação que obedece

às equações de estado, mas não prevê mudanças de fase) pela construção mostrada na Figura 2.2, onde a equação fundamental termodinâmica é o envelope das tangentes que estão acima da curva (CALLEN, 1985):

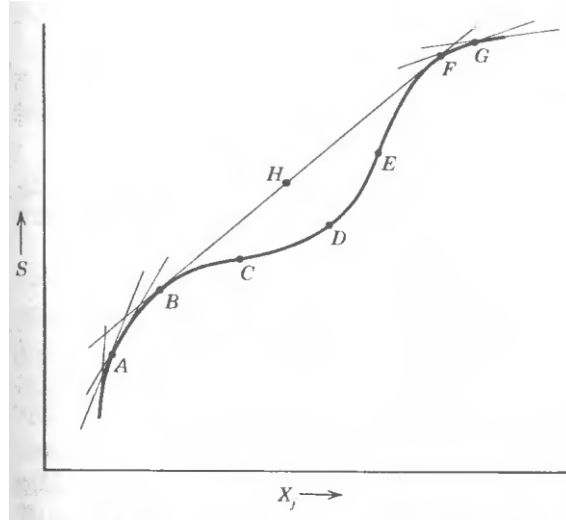


Figura 2.2 A relação fundamental básica ABCDEFG é instável. A relação estável é ABHFG. Os pontos na linha reta BHF correspondem a combinações não homogêneas das duas fases em B e F (CALLEN, 1985).

Na figura 2.2 a porção BCDEF da relação básica fundamental é instável, e deve ser substituída pela linha reta BHF. Deve-se considerar que apenas a porção CDE não satisfaz a forma diferencial (ou local) da condição de estabilidade, enquanto que a porção BCDEF viola a forma global. As porções da curva BC e EF são ditas “localmente estáveis” ou “globalmente instáveis” (CALLEN, 1985).

Em um subespaço $S - U - V$ tridimensional a condição global de estabilidade requer que a superfície da entropia esteja sempre abaixo dos planos tangentes, ou seja, para uma variação ΔU e ΔV :

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (2.16)$$

Expandindo esta condição em series de Taylor até a segunda ordem, obtém-se:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (2.17)$$

Em termos físicos a equação (2.17) mostra que as condições de estabilidade local asseguram que a não homogeneidade de U ou V separadamente não aumentam a entropia, assim como a não homogeneidade dos dois juntos também não aumenta a entropia. De forma análoga pode-se reescrever as condições de estabilidade em função

de outros potenciais termodinâmicos, de modo geral a entropia máxima é equivalente a energia mínima, em particular para a energia livre de Gibbs tem-se (CALLEN, 1985):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad (2.18)$$

Entre as implicações físicas consequentes das condições de estabilidade, pode-se deduzir uma delas facilmente partindo da equação (2.13):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} &= \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \\ \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T}\right)_{V,N} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} \end{aligned} \quad (2.19)$$

A volume constante $\partial U = \partial Q$, e usando a definição de capacidade calorífica a volume constante:

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \quad (2.20)$$

Pode-se substituir a equação (2.20) na equação (2.19) e em seguida aplicando a condição da equação (2.13) obtém-se:

$$-\frac{1}{NT^2 c_v} \leq 0 \quad (2.21)$$

Então a capacidade calorífica molar em um sistema estável deve ser positiva, ou seja, sempre que o sistema recebe calor sua temperatura deve aumentar, do contrário o sistema seria instável. As outras condições de estabilidade determinam restrições análogas em outras propriedades físicas, usando alguns conceitos termodinâmicos análogos à equação (2.18) pode-se demonstrar as seguintes condições para sistemas estáveis (CALLEN, 1985):

$$c_p \geq c_v \geq 0 \quad (2.22)$$

$$\kappa_T \geq \kappa_S \geq 0 \quad (2.23)$$

Então tanto a capacidade calorífica como a compressibilidade devem ser positivas em um sistema estável. Adição de calor tanto a pressão constante como a volume constante necessariamente aumentam a temperatura de um sistema estável, e a

diminuição de volume tanto isotermicamente, como isentropicamente necessariamente aumentam a pressão de um sistema estável. Se o critério de estabilidade não for satisfeito o sistema se divide em duas ou mais fases, com a energia livre de Gibbs por mol de cada componente igual em cada fase (CALLEN, 1985).

2.4 TRANSFORMAÇÕES DE FASE

As transformações de fase são associada com uma região linear na relação fundamental (tal como BHF na Figura 2.2), e cada uma pode ser vista como resultado de falha no critério de estabilidade na relação fundamental básica. Por meio de considerações qualitativas de flutuações em sistemas instáveis percebe-se que flutuações são profundamente influenciadas pelos detalhes da equação fundamental básica. Em contraste os valores médios dos parâmetros extensivos refletem apenas a relação fundamental estável. Considerações sobre a maneira com que a forma da relação fundamental básica influencia as flutuações termodinâmicas fornecem uma interpretação física dos conceitos de estabilidade (CALLEN, 1985).

Se o potencial de Gibbs tem a forma mostrada na Figura 2.3 onde X_j é o volume, o sistema é estável no menor mínimo, este mínimo corresponde a um volume consideravelmente maior que o mínimo secundário local. Flutuações no volume ocorrem continuamente e espontaneamente, e a inclinação da curva na Figura 2.3 representa um parâmetro intensivo, nesse caso a pressão, que age como uma força restauradora que leva o sistema de volta à homogeneidade.

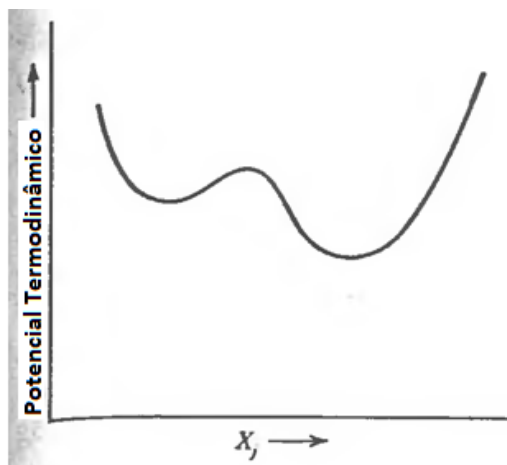


Figura 2.3 Potencial termodinâmico com múltiplos mínimos (CALLEN, 1985).

Ocasionalmente uma flutuação pode ser tão grande que leva o sistema a passar pelo máximo até a região de mínimo secundário, o sistema então se acomoda nessa região de mínimo secundário. Até que outra flutuação relativamente pequena e mais frequente é suficiente para ultrapassar a barreira mais rasa no mínimo secundário o que causa o sistema a retornar para seu estado estável. Se o mínimo secundário for separado do mínimo absoluto por uma barreira muito alta se torna improvável que uma flutuação

altere o estado do sistema, pois a probabilidade de ocorrer tais flutuações diminui exponencialmente com a altura da barreira.

Em sistemas sólidos onde as energias de interação são muito altas, não é incomum a existências de múltiplos mínimos com barreiras tão altas que as transições de um mínimo para outro sejam da ordem da idade do universo. Sistemas acomodados em tais mínimos metaestáveis estão efetivamente em equilíbrio estável, como se o mínimo mais profundo literalmente não existisse (CALLEN, 1985).

Considerando variações de temperatura no sistema descrito na Figura 2.3 a forma do potencial de Gibbs comportaria da forma descrita na Figura 2.4. À temperatura T_4 os dois mínimos se tornam iguais, e abaixo dessa temperatura o estado com menor volume se torna absolutamente estável, então T_4 é a temperatura da transição de fase (na pressão dada). Se o sistema for resfriado lentamente até a temperatura de transição o mesmo se encontra em um estado que era absolutamente estável, mas que agora é metaestável, até que cedo ou tarde alguma flutuação irá definir o verdadeiro estado estável (CALLEN, 1985).

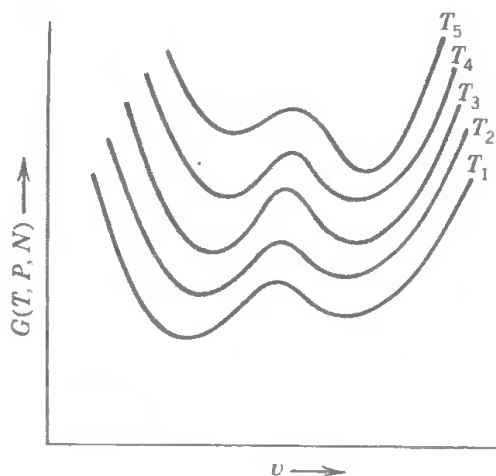


Figura 2.4 Variação esquemática do potencial de Gibbs com o volume para varias temperaturas $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$. A temperatura T_4 é a temperatura de transição. A fase de maior densidade é estável abaixo da temperatura de transição (CALLEN, 1985).

A variável X_j ou v nas Figuras 2.3 e 2.4 podem ser qualquer parâmetro extensivo. Em uma transição entre as fases paramagnético e ferromagnético X_j é o momento magnético, em transições de uma estrutura cristalina para outra o parâmetro relevante X_j é uma variável de simetria cristalina, mas todos se comportam da forma geral descrita na Figura 2.4 (CALLEN, 1985).

2.4.1 Transições de Fase em Sistemas de Multicomponentes – Lei das Fases de Gibbs

Se um sistema tem mais de duas fases o diagrama de fases pode ser bastante elaborado, em sistemas de multicomponentes o diagrama de fase bidimensional é substituído por um espaço multidimensional e as complexidades possíveis escalam rapidamente. Entretanto a complexidade permitida é severamente limitada pela “lei das fases de Gibbs”. Esta restrição na forma de vínculos de estabilidade de fases aplica-se tanto para sistemas de um só componente como para sistemas de vários componentes (CALLEN, 1985).

O critério de estabilidade aplica-se a sistemas de vários componentes assim como a sistemas de um só componente, é necessário apenas considerar os vários números de componentes como parâmetros extensivos, que são completamente análogos à entropia e volume. Especificamente para sistemas de um só componente a relação fundamental é da forma:

$$U = U(S, V, N) \quad (2.24)$$

E para sistemas de vários componentes a relação fundamental é:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_K) \quad (2.25)$$

Se o critério de estabilidade não for satisfeito em sistemas de multicomponentes ocorre uma transição de fase. Considerando que uma transição de fase ocorra de fato, tanto num sistema de uma componente ou num sistema de várias componentes, tem-se o problema de como tal sistema multifásico pode ser tratado dentro do formalismo da teoria termodinâmica. A solução é simples, basta considerar cada uma das fases como sistemas simples e o sistema todo como um sistema composto. A barreira entre os sistemas simples ou fases é então completamente não-restritiva e pode ser analisada por métodos apropriados a barreiras não restritivas (CALLEN, 1985).

Como exemplo considere um sistema mantido a temperatura T e pressão p e uma mistura de K componentes, é observado que o sistema possui P fases, dessa forma pode-se formular a primeira lei para cada fase denotando as quantidades de cada fase com o sobrescrito $i = 1, \dots, P$. Para mudanças reversíveis de estado tem-se (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995).

$$dU^{(i)} = T^{(i)}dS^{(i)} - p^{(i)}dV^{(i)} + \sum_{l=1}^K \mu_l^{(i)} dN_l^{(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, P \quad (2.26)$$

Outros termos também podem aparecer se efeitos elétricos ou magnéticos afetarem o sistema, porém esses mesmos termos tem forma análoga à equação (2.26) de forma que a mesma já é suficientemente geral. Nessa formulação da primeira lei a energia interna $U^{(i)}$ da fase i é função das variáveis de estado extensivas $S^{(i)}, V^{(i)}, N_1^{(i)}, N_2^{(i)}, \dots, N_K^{(i)}$, que são ao todo $K + 2$ variáveis independentes, então considerando as P fases tem-se $P(K + 2)$ variáveis independentes. Se o sistema total está em equilíbrio termodinâmico tem-se também as seguintes condições para as quantidades de estado intensivas (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$\begin{aligned}
T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(P)} && \text{Equilíbrio Térmico} \\
p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(P)} && \text{Equilíbrio Mecânico} \\
\mu^{(1)} &= \mu^{(2)} = \dots = \mu^{(P)} && \text{Equilíbrio Químico}
\end{aligned} \tag{2.27}$$

Cada linha possui $P - 1$ equações, então as equações (2.27) são um sistema de $(P - 1)(K + 2)$ equações, já que $T^{(i)}$, $p^{(i)}$ e $\mu^{(i)}$ são funções de $S^{(i)}$, $V^{(i)}$, e $N_l^{(i)}$ pode-se eliminar uma variável em cada equação, então só é necessário o seguinte número de variáveis independentes para se determinar o estado de equilíbrio do sistema total.

$$(K + 2)P - (K + 2)(P - 1) = K + 2 \tag{2.28}$$

Como se pode ver esse número não depende do número de fases. Porém tratando as fases como sistemas individuais ainda pode-se aplicar a equação de Gibbs-Duhem para eliminar mais uma variável em cada uma delas. A saber, a equação de Gibbs-Duhem descreve um vínculo entre as variáveis intensivas e é dada por:

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0 \tag{2.29}$$

Então pode-se ainda remover uma variável para cada fase, o que resulta na lei de fases de Gibbs dada por:

$$F = K + 2 - P \tag{2.30}$$

Onde F é o número de variáveis independentes do sistema, ou seja, o número de graus de liberdade. Essa perda de graus de liberdade com a coexistência das fases pode ser usada para explicar a substituição do caminho BCDEF pelo caminho BHF na Figura 2.2, pois com a instabilidade ocorre uma transformação de fase no sistema e durante a transformação as fases distintas do ponto B e do ponto F coexistem, fazendo o sistema perder um grau de liberdade, portanto a curva deve descrever um comportamento linear.

2.4.2 Coexistência de Fases – Equação de Clausius-Clapeyron

Durante uma mudança de fase deve sempre haver uma coexistência de fases no sistema, sendo uma a fase preexistente e a outra a nova fase em formação, durante esse processo pode-se perceber pela equação (2.30) que para um sistema composto por um só tipo de partícula ($K = 1$) essa condição indica que o sistema possui apenas um grau de liberdade durante esse processo, então o mesmo pode ser totalmente descrito por uma equação com apenas uma variável independente. Pode-se encontrar esta equação

considerando as seguintes condições de equilíbrio entre dois sistemas parciais que podem trocar energia, volume e matéria:

$$T_\alpha = T_\beta, \quad p_\alpha = p_\beta, \quad \mu_\alpha = \mu_\beta \quad (2.31)$$

Usando a equação de Gibbs-Duhem sabe-se que essas equações não são independentes, escrevendo μ em função de T e p pode-se obter a seguinte relação (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) \quad (2.32)$$

Que por sua vez descreve a relação entre T e p . Para uma mudança na temperatura dada por dT de acordo com a equação (2.32) a pressão deve sofrer uma variação dp para que seja mantido o equilíbrio, e para as variações correspondentes de μ_α e μ_β tem-se que (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$d\mu_\alpha(T, p) = d\mu_\beta(T, p) \quad (2.33)$$

Esta relação pode ser expressa usando a equação (2.29) e assume a seguinte forma (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$d\mu_\alpha(T, p) = -\frac{S_\alpha}{N_\alpha} dT + \frac{V_\alpha}{N_\alpha} dp \quad (2.34)$$

$$d\mu_\beta(T, p) = -\frac{S_\beta}{N_\beta} dT + \frac{V_\beta}{N_\beta} dp \quad (2.35)$$

Ou ainda fazendo $s = \frac{S}{N}$ e $v = \frac{V}{N}$ e substituindo as equações (2.34) e (2.35) em (2.33) obtém-se:

$$dp(v_\alpha - v_\beta) = dT(s_\alpha - s_\beta) \quad (2.36)$$

Ou seja, a dependência entre pressão e temperatura durante uma mudança de fase está diretamente relacionada com as descontinuidades na entropia molar e no volume molar das duas fases. Mas a diferença entre a entropia das fases α e β é dada por $S_\beta - S_\alpha = \Delta Q_{\alpha \rightarrow \beta} / T$. A uma dada temperatura de transformação essa diferença de entropia corresponde à quantidade de calor $\Delta Q_{\alpha \rightarrow \beta}$, necessária para a transformação de fase de todas as partículas do sistema. Essa quantidade a principio depende da quantidade de matéria do sistema, porém também pode ser escrita de forma normalizada

seja por numero de partículas ou numero de mols, por exemplo (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$s_{\beta} - s_{\alpha} = \frac{s_{\beta}}{N_{\beta}} - \frac{s_{\alpha}}{N_{\alpha}} = \frac{\Delta Q'_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} \quad (2.37)$$

Nesse caso $\Delta Q'_{\alpha \rightarrow \beta}$ é o calor necessário para passar um mol de partículas da fase α para a fase β . Essa quantidade pode ser função da pressão ou da temperatura, porém na maioria dos casos para variações não muito grandes esse calor de transformação pode ser considerado constante, de forma análoga os volumes por mol em cada fase em geral são funções da pressão e da temperatura. Substituindo a equação (2.36) em (2.37) obtém-se (GREINER, NEISE e STÖCKER, 1995):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q'_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(v_{\beta} - v_{\alpha})} \quad (2.38)$$

A equação (2.38) é conhecida como equação de Clausius-Clapeyron, e é uma forma geral de se obter a relação $p(T)$ em um sistema de coexistência de fases, embora o lado direito dessa equação nem sempre possa ser expresso como uma relação simples de T e de p .

Para o caso do alumínio a curva de coexistência das fases sólida e líquida no diagrama da temperatura e pressão, já foi calculada por vários métodos teóricos e experimentais, esses resultados podem ser encontrados em (JOZSEF, 2009) e estão dispostos na Figura (2.5) onde pode-se ver que com o aumento da pressão há um aumento na temperatura de coexistência das fases. Segundo a Figura (2.5) com um aumento na pressão de 0 GPa até 80 GPa a temperatura de coexistência das fases sólido e líquido do alumínio aumenta de 933 K para um valor próximo de 3650 K, pode-se perceber que esse aumento obedece uma curva suave, até os 80 GPa, passando dessa região não pode-se mais ter certeza do comportamento do diagrama.

Observando a Figura 2.5 pode-se determinar a relação entre a temperatura e a pressão para os primeiros 20 GPa considerando um aumento linear nessa região da curva fazendo uma simples análise geométrica. Sendo o ponto de fusão do alumínio a pressão atmosférica 933 K, e de acordo com a Figura 2.5 a 20 GPa essa temperatura é de 2007 K então a variação da temperatura com a pressão nessa faixa é dada por:

$$n = \frac{2007 - 933}{20 - 0} = 53,7 \text{ K/GPa} \quad (2.38)$$

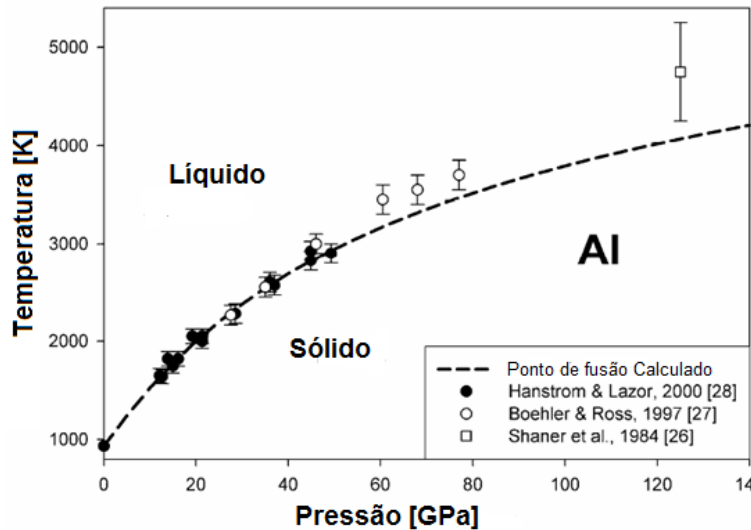


Figura 2.5 Temperatura de fusão do alumínio em função da pressão (JOZSEF, 2009).

De acordo com a equação (2.36) considerar um aumento linear na temperatura de coexistência na faixa de 0 a 20 GPa, significa considerar que a razão entre as descontinuidades na entropia molar e no volume molar, se mantém constantes ao longo desse intervalo.

Ainda assim é importante estar ciente que o que define o comportamento da curva de coexistência, é a equação fundamental do sistema, e que cada sistema pode demonstrar um comportamento ímpar. O que se observa é que o aumento da pressão favorece sempre a fase que possui o menor volume, para a maioria dos metais este seria o estado sólido, então com o aumento da pressão a temperatura de coexistência aumenta, sendo necessário assim mais calor para que a fase sólida seja liquefeita. Mas ao se considerar, por exemplo, um sistema formado apenas de água, observa-se que a fase sólida tem um volume específico menor que sua fase líquida, então com o aumento da pressão a temperatura de coexistência diminui sendo necessário então menos calor para que haja a mudança de fase. Outros exemplos de materiais que se comportam dessa forma incluem o silício (Si), bismuto (Bi) e o antimônio (Sb).

Por fim nesse capítulo foram revisados e explorados os conceitos de equilíbrio termodinâmico, de estabilidade e de transformação de fases.

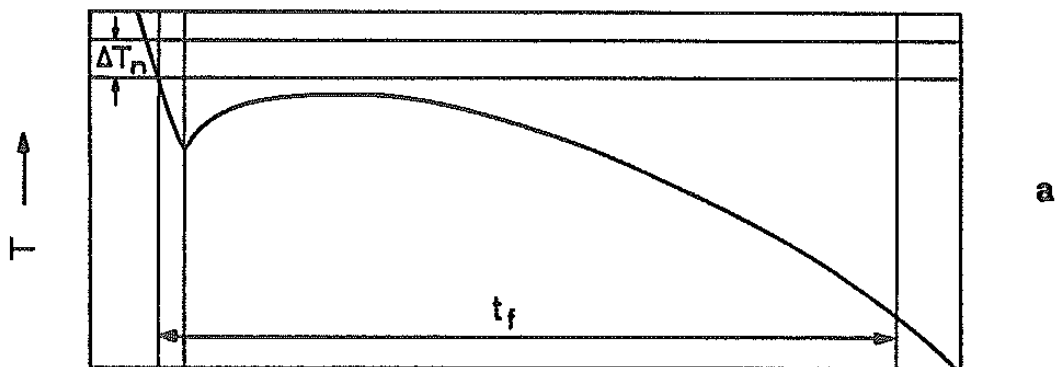
CAPÍTULO III – TEORIA CLÁSSICA DA NUCLEAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

O processo de nucleação envolve aglomerados de átomos tão pequenos que é inerentemente difícil de serem observados, consequentemente apenas a comparação cuidadosa entre modelos teóricos e resultados experimentais pode esclarecer os primeiros estágios da solidificação.

Como exibido na Figura 3.1(a) a nucleação começa a certo grau de super-resfriamento $\Delta T = \Delta T_n$ que é pequeno para metais em situações práticas. O aumento do super-resfriamento causa um grande aumento na taxa de nucleação I , assim como a taxa de crescimento das dendritas V . Os pequenos grãos que começam a crescer não modificam muito a taxa de resfriamento imposta pelo fluxo externo de calor q_e mostrada na Figura 3.1(b), porém à medida que os grãos vão crescendo e liberando calor latente surge um fluxo interno de calor positivo que aumenta a temperatura do sistema assim como sua taxa de variação $\dot{T}$. A taxa de solidificação geral se aproxima de um valor máximo quando o fluxo interno de calor q_i , que é proporcional ao calor latente de fusão e à taxa volumétrica da transformação, $\dot{f}_s = \frac{df_s}{dt}$ é igual ao fluxo de calor externo q_e , como está ilustrado na Figura 3.1(c) nesse instante $\dot{T} = 0$ (KURTZ e FISHER, 1992).

Durante a solidificação da zona coquilhada (também conhecida como zona equiaxial externa), que é essencialmente controlada pela nucleação, a fração de volume sólido ainda é bem pequena. Depois de um tempo a temperatura do sistema tem aumentado para um valor acima da temperatura de nucleação devido à liberação de calor latente, e o segundo estágio do processo que é o crescimento inicia-se e é controlado pelo crescimento dos núcleos. O número de grãos presentes até então, representado por N na Figura 3.1(e) continua essencialmente constante e a solidificação procede primeiramente via crescimento das dendritas, e depois via alargamento dos ramos dendríticos assim que os grãos entram em contato uns com os outros (KURTZ e FISHER, 1992).



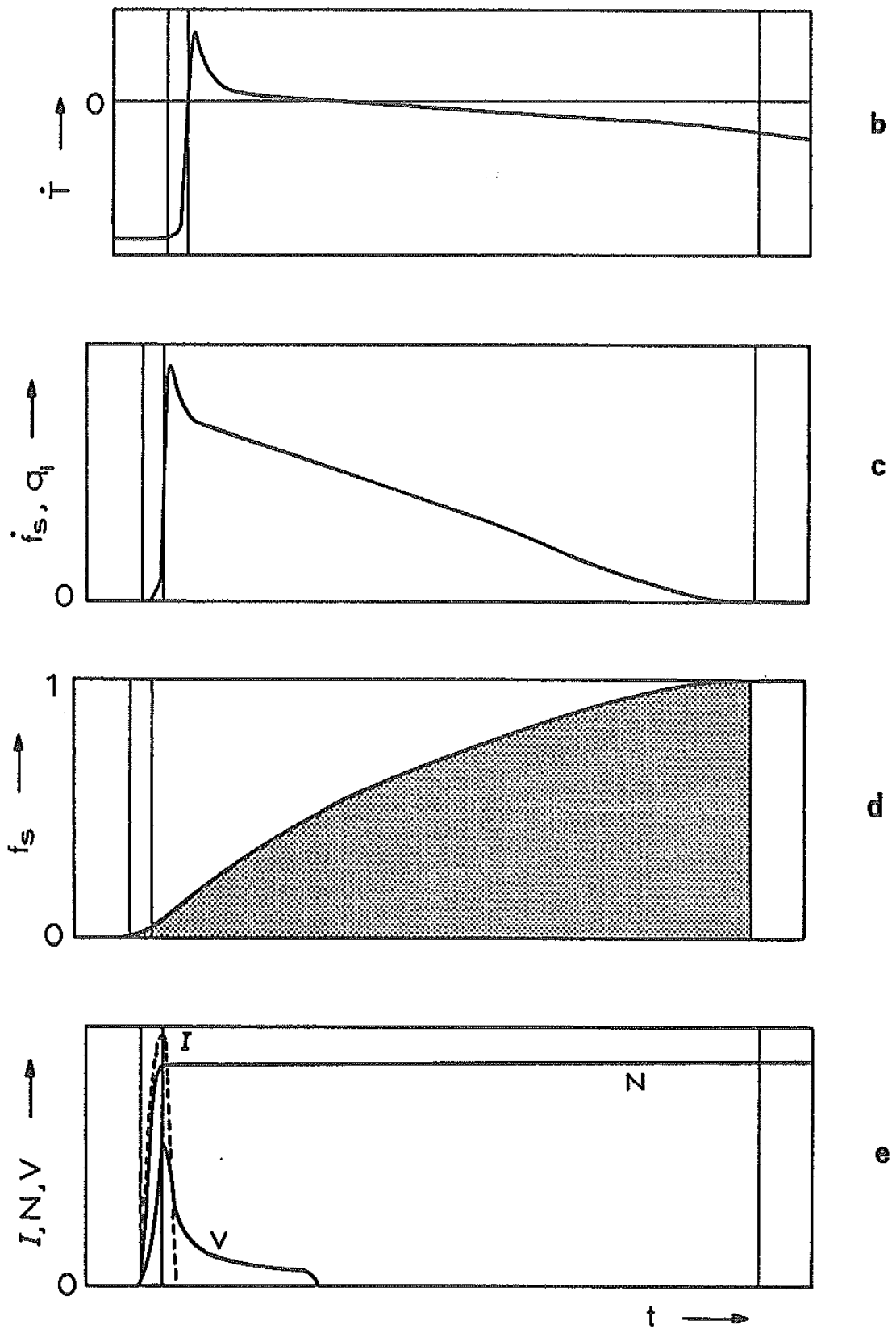


Figura 3.1: Perfis típicos de trajetória térmica da solidificação dendrítica equiaxial (KURTZ e FISHER, 1992).

Pode-se dizer que a nucleação é o processo dominante no início da solidificação, levando rapidamente à determinação do número final de grãos com cada núcleo formando um grão equiaxial. Nota-se também que mesmo no caso da solidificação de grãos colunares, estes se formam a partir de grãos equiaxiais externos (coquilhados), de modo que as condições que levam à nucleação são portanto da maior importância na determinação das características de qualquer microestrutura (KURTZ e FISHER, 1992).

O motivo ao qual a solidificação não pode ocorrer a qualquer super-resfriamento arbitrário é dado pela alta curvatura da interface associada ao cristal de dimensões atômicas, de modo que a curvatura diminui o ponto de fusão do cristal, portanto quanto maior a curvatura menor é o ponto de fusão. Isso ocorre porque o pequeno raio de curvatura cria uma diferença de pressão entre as duas fases, essa diferença de pressão pode ser obtida pela equação de Laplace-Young escrita como:

$$\Delta p = \sigma K \quad (3.1)$$

Onde σ é a densidade de energia superficial e K é a curvatura da interface. Esta equação descreve a diferença de pressão na interface entre dois fluidos estáticos que não se misturam. A curvatura K da equação (3.1) depende apenas do raio para uma interface esférica, de modo que quanto menor o raio maior a curvatura, dessa forma pode-se calcular uma variação de pressão da ordem de 100 MPa para um cristal de 1 nm, causando uma variação na temperatura de coexistência das fases sólido e líquido dada por ΔT_r (KURTZ e FISHER, 1992).

A pressão exercida pela curvatura provoca uma variação na temperatura de equilíbrio de fases dada por ΔT_r , essa temperatura está relacionada com o tamanho do cristal que permite o equilíbrio entre o cristal curvo e o líquido, caracterizado por um raio crítico r_c que para o caso de superfícies esféricas pode ser calculado considerando as condições de equilíbrio entre o cristal e o líquido.

3.2 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Na temperatura de fusão ou na temperatura liquidus, o metal líquido encontra-se atômica e desordenado e com uma energia interna maior que a do metal sólido. A partir do momento em que ocorre uma dissipação forçada ou não dessa energia interna, inicia-se o processo de solidificação que tenderá a arranjar os átomos na forma de rede cristalina.

De modo geral, a solidificação ocorre por um processo de nucleação e crescimento em que primeiramente se formam os núcleos dos cristais que então, pela adição de mais átomos crescem formando os grãos. A nucleação só ocorre quando a energia cinética de vários átomos do metal líquido atinge um valor suficientemente baixo para permitir que eles ocupem as posições de equilíbrio na rede cristalina, pode-se dizer que as condições que favorecem a ocorrência da nucleação dependem dos aspectos termodinâmicos e das condições cinéticas da transformação.

Quando o sólido é formado dentro do próprio líquido sem o auxílio de nenhum tipo de estimulante energético externo, diz-se que a nucleação é homogênea. No caso dos metais, pode ocorrer o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto

alcance, mesmo a temperaturas acima do ponto de fusão. Essas regiões constituem-se em embriões da fase sólida, estes não são estáveis e podem continuar instáveis mesmo a certo nível de temperatura abaixo do ponto de fusão (GARCIA, 2011).

Do ponto de vista termodinâmico, à pressão constante existe uma única temperatura na qual uma substância pura no estado líquido pode coexistir em equilíbrio com essa mesma substância sólida. Nessa temperatura as energias livres molares são iguais, conforme mostra a Figura 3.2:

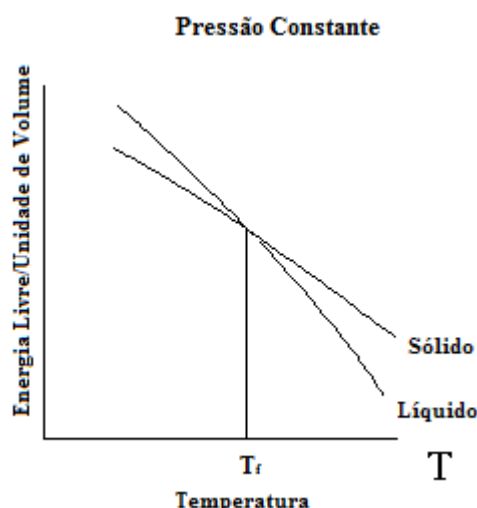


Figura 3.2 Representação esquemática da variação da energia livre de Gibbs/unidade de volume com a temperatura à pressão constante para um elemento puro.

Abaixo da temperatura de fusão, T_f , o sólido é a fase de menor energia, logo esta é a fase mais estável. Pode-se observar pela Figura 3.2 que um volume de líquido a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão perde energia livre e transforma-se em sólido, mas o líquido não se transforma necessariamente em sólido imediatamente abaixo da temperatura de fusão, pois quando um grupamento atômico arranja-se com ordenação cristalina para formar um embrião, forma-se também uma superfície que apresenta uma estrutura semelhante tanto ao sólido quanto ao líquido e que separa o sólido do líquido desordenado. Essa superfície configura uma terceira entidade que possui sua própria energia livre molar, e que deve ser levada em conta na determinação das condições de equilíbrio, de modo que quanto maior for o raio da interface maior será sua energia livre.

Essa condição sugere que a nucleação homogênea possa se dar por meio da formação de embriões esféricos, já que essa forma geométrica é a que apresenta a menor relação superfície/volume (GARCIA, 2011). Ainda em (GARCIA, 2011) encontra-se uma demonstração das equações do raio crítico e da energia de ativação. A seguir essa demonstração foi estendida e adaptada para manter a estrutura das grandezas termodinâmicas apresentadas e discutidas no Capítulo 2 desse trabalho. Nessas condições, a variação total da energia livre, ΔG , será dada por:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (3.2)$$

Onde ΔG_V é a variação de energia livre associada ao volume, e ΔG_S é a variação de energia livre associada à superfície. A variação ΔG_V para uma esfera de raio r é dada por:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3(g_S - g_L) \quad (3.3)$$

Onde g_L e g_S são respectivamente as energias livre por unidade de volume do líquido e do sólido. A energia livre de Gibbs definida pela equação (2.5) é dada por:

$$G = U - TS + pV \quad (3.4)$$

E a entalpia H é definida de forma semelhante como:

$$H = U + pV \quad (3.5)$$

Logo substituindo a equação (3.5) em (3.4) pode-se definir energia livre de Gibbs como:

$$G = H - TS \quad (3.6)$$

Então usando a equação (3.6) pode-se definir a variação de energia livre de Gibbs durante a transformação como sendo:

$$G_S - G_L = (H_S - H_L) - T_f(S_S - S_L) \quad (3.7)$$

Onde os subscritos S e L representam as fases sólida e líquida. A variação de entalpia é dada por:

$$dH = TdS + Vdp \quad (3.8)$$

Considerando que a transformação acontece a pressão constante temos que:

$$dH = TdS \quad (3.9)$$

Integrando dos dois lados da equação (3.9) obtém-se:

$$\Delta H = Q \quad (3.10)$$

E para o sistema em questão tem-se:

$$H_S - H_L = Q_L \quad (3.11)$$

Onde Q_L é o calor latente de fusão. A entropia do sistema definida pela equação (2.1) é dada por:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3.12)$$

Onde Q é o calor envolvido na transformação. Como nesse caso a temperatura se mantém constante, pode-se escrever a variação de entropia como:

$$\Delta S = \frac{Q_L}{T_f} \quad (3.13)$$

Agora substituindo os valores da variação de entalpia e variação de entropia das equações (3.11) e (3.13) na equação (3.7) obtém-se:

$$G_S - G_L = Q_L - T \left(\frac{Q_L}{T_f} \right) \quad (3.14)$$

Que pode ser escrito como:

$$G_S - G_L = Q_L \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \quad (3.15)$$

Dividindo a equação (3.15) por unidade de volume obtém-se:

$$g_S - g_L = L \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \quad (3.16)$$

Onde L é o calor latente de fusão por unidade de volume. E substituindo a equação (3.16) em (3.3) tem-se:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 L \left(1 - \frac{T}{T_f}\right)$$

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 L \left(\frac{T_f - T}{T_f}\right) \quad (3.17)$$

Ou ainda, definindo super-resfriamento ΔT como:

$$\Delta T = T_f - T \quad (3.18)$$

E agora substituindo (3.18) em (3.17) tem-se:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 L \frac{\Delta T}{T_f} \quad (3.19)$$

Com a formação da partícula sólida, estabelece-se uma interface sólido/líquido e consequentemente uma energia associada a essa interface. A variação de energia livre associada à superfície, ΔG_S , para o caso da geometria esférica, é dada por:

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \sigma_S \quad (3.20)$$

Onde σ_S é a densidade de energia superficial. Então a variação total da energia livre na formação de uma partícula esférica sólida de raio r , é dada pela soma dos dois termos ΔG_S e ΔG_V , ou seja, a soma das equações (3.19) e (3.20):

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 L \frac{\Delta T}{T_f} + 4\pi r^2 \sigma_S \quad (3.21)$$

Algebricamente é importante perceber que durante a solidificação o calor latente envolvido no processo é perdido pelo sistema e, portanto tem sinal negativo, o que significa que para um super-resfriamento positivo ($T_f > T$) a equação (3.19) tem sinal negativo e a equação (3.21) possui um extremo, que é atingido quando as equações (3.19) e (3.20) assumem valores iguais, que nesse caso em particular se trata de um máximo, por outro lado se $T \geq T_f$ o super-resfriamento por definição seria negativo ou zero, e a equação (3.21) não apresentaria esse máximo e cresceria indefinidamente. Portanto para que haja a solidificação é necessário sempre que $T < T_f$.

Os dois termos da equação (3.21) são mostrados na Figura 3.3(a) e a variação total da energia livre é mostrada na Figura 3.3(b), onde está ilustrado também o ponto máximo da energia livre:

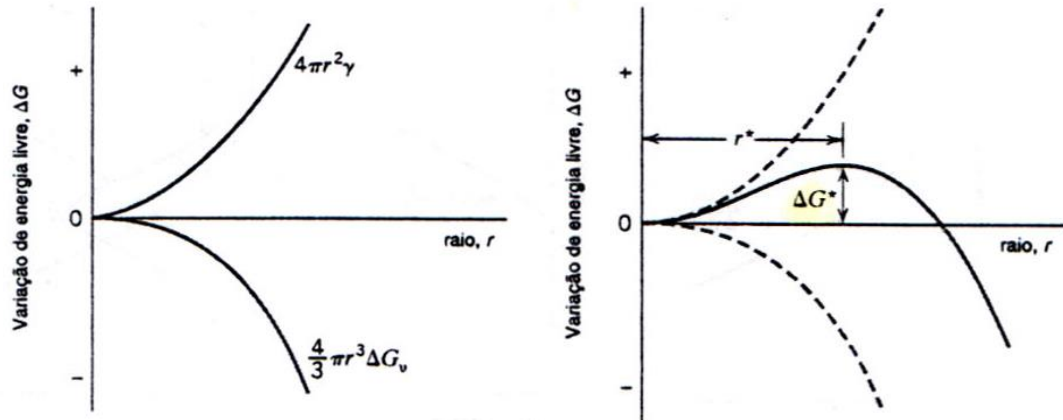


Figura 3.3 (a) Evolução das energias livres associadas á superfície e ao volume de um embrião ou núcleo esférico em função do raio (b) Evolução da variação total de energia livre do embrião ou núcleo.

Como o valor de σ_s é sempre positivo e com o crescimento do embrião a superfície também cresce, observa-se que ΔG_s cresce positivamente com r , por outro lado ΔG_v é sempre negativo e diminui com o aumento do raio. A soma dessas duas componentes de energia conduz a uma curva resultante que passa por um valor máximo, que é definido como a energia de ativação, que precisa ser alcançada para a formação de um núcleo estável de raio crítico. Esse ponto é determinado fazendo-se:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (3.22)$$

Ou seja:

$$\frac{4\pi\Delta T L}{T_f} r_c^2 + 8\pi\sigma_s r_c = 0 \quad (3.23)$$

Onde r_c é o raio crítico do núcleo, que pode ser escrito como:

$$r_c = \frac{2\sigma_s T_f}{|L|\Delta T} \quad (3.24)$$

E o valor máximo de ΔG pode ser determinado substituindo o raio crítico da equação (3.24) na equação (3.21):

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3\left(l\left|\frac{\Delta T}{T_f^2}\right|\right)^2} \quad (3.25)$$

Partículas que atingem um raio maior que o raio crítico tornam-se núcleos estáveis que têm condições de crescer dentro da fase líquida, enquanto aquelas com raio menor que o raio crítico retornam ao estado líquido. As equações (3.24) e (3.25) demonstram claramente a dependência de r_c e ΔG_c com o super-resfriamento ΔT . Na vizinhança do ponto de fusão, ou seja, quando o super-resfriamento tende a zero, o raio do núcleo crítico tende a infinito, e conseqüentemente não há um decréscimo na energia livre de volume suficiente para compensar o aumento em energia livre por conta da parcela associada à superfície. Por outro lado, à medida que o super-resfriamento aumenta, ocorre um maior estímulo à nucleação refletido nas diminuições do r_c e ΔG_c .

Por fim nesse capítulo foi revisada e explorada a teoria da nucleação clássica seguindo os conceitos e definições do formalismo termodinâmico.

CAPÍTULO IV – INSTABILIDADE MORFOLÓGICA DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

4.1 INTRODUÇÃO

As definições de estabilidade da termodinâmica clássica são inaplicáveis na determinação da morfologia de uma interface em crescimento, e as condições alternativas de equilíbrio termodinâmico ainda não fornecem uma alternativa totalmente aceitável. Portanto para se prosseguir com a análise teórica da morfologia de crescimento se tornou necessário o uso de um critério de estabilidade heurístico, ou seja, um processo simplificador que em face de questões difíceis envolve a substituição destas por outras de resolução mais fácil, a fim de encontrar respostas viáveis ainda que imperfeitas. A suposição mais simples a ser feita é de que a morfologia deve ser aquela que maximiza o crescimento, ou a que minimiza o super-resfriamento. Um método alternativo de se determinar a estabilidade de uma interface é induzindo perturbações teóricas na interface em crescimento e determinando o comportamento dessas perturbações, dessa forma a interface é dita instável se a perturbação se amplifica com o tempo como mostra a Figura 4.1(a), e estável se a perturbação se dissipa como mostra a Figura 4.1(b), na fundição de ligas metálicas a interface sólido-líquido geralmente é instável (KURTZ e FISHER, 1992).

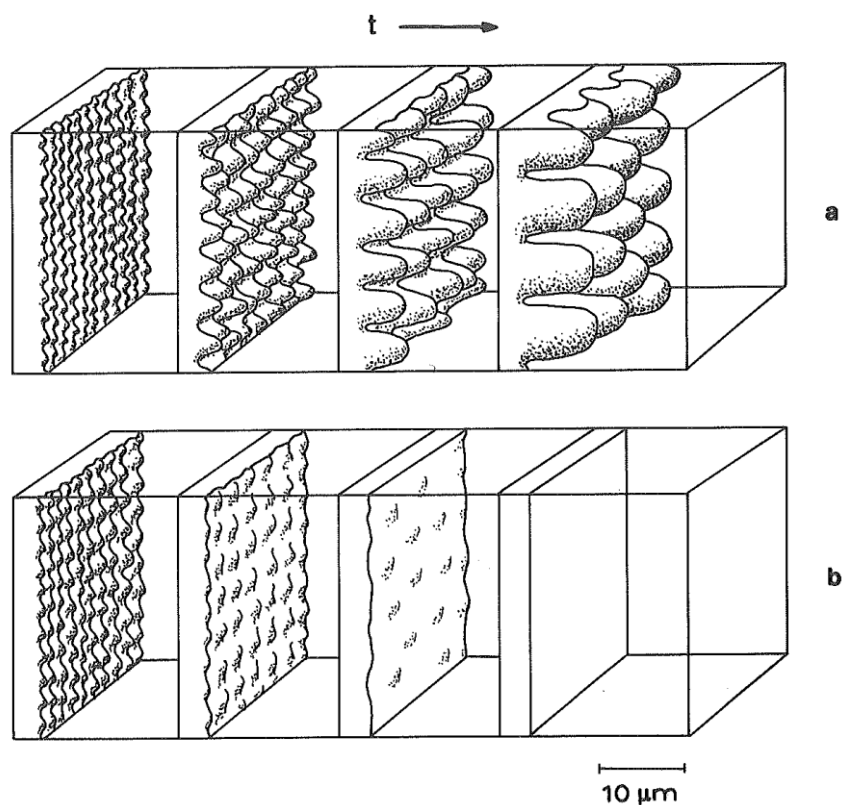


Figura 4.1 Evolução inicial de uma interface (a) Instável e (b) estável (KURTZ e FISHER, 1992).

4.2 INSTABILIDADE DA INTERFACE EM SUBSTÂNCIAS PURAS

As condições que levam à instabilidade podem ser facilmente entendidas no caso da solidificação de uma substância pura, a Figura (4.2) ilustra de forma esquemática o desenvolvimento de uma perturbação durante o crescimento colunar e equiaxial. Durante o crescimento colunar de uma substância pura, a temperatura dada pelo fluxo de calor T_q aumenta na direção z . Nesse caso a interface se encontra na isoterma onde a temperatura T_q representada em (a) e imposta pelo fluxo de calor é igual à temperatura de fusão.

Em substâncias puras a estabilidade depende da direção do fluxo de calor, na solidificação da zona colunar a temperatura do líquido sempre é maior à frente da interface então $G_T > 0$ como mostra em (a), quando uma perturbação de amplitude ε se forma em uma interface inicialmente suave, observa-se analisando a região de pico A-A que o gradiente de temperatura no líquido (representado pela porção clara da parte inferior em (a)) aumenta, enquanto que o gradiente no sólido (representado pela parte escura do gráfico) diminui, com referência à interface plana representada pela linha pontilhada. Como o fluxo de calor é proporcional ao gradiente, mais calor flui na região dos picos a frente da interface, e menos calor flui na região sólida como resultado a ponta é refundida e a interface planar é estabilizada (KURTZ, 1989).

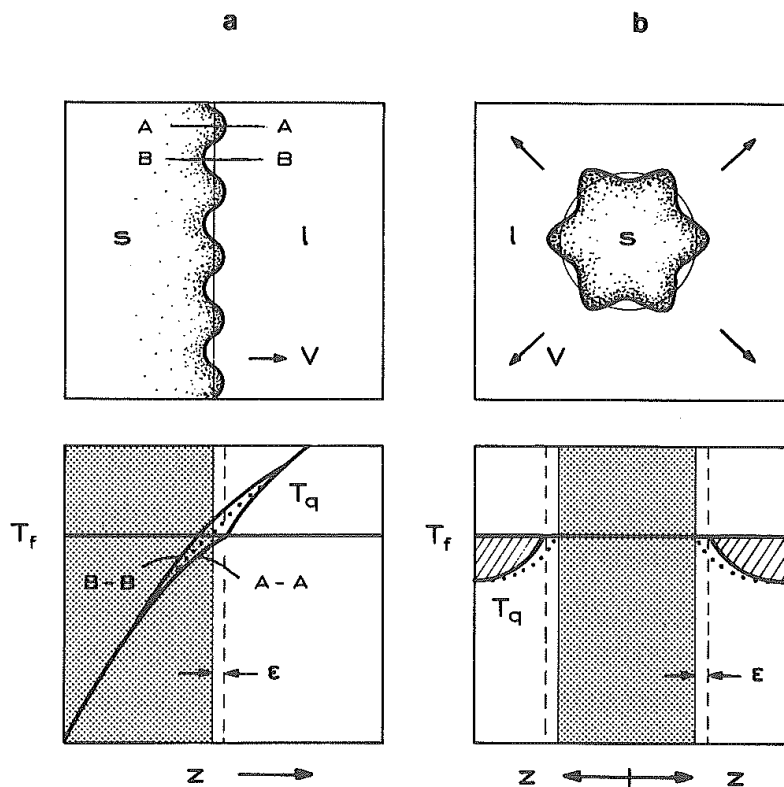


Figura 4.2 Solidificação colunar e equiaxial de uma substância pura (KURTZ e FISHER, 1992).

Na solidificação equiaxial a situação oposta é observada como mostra em (b), nesse caso os cristais crescem em uma região líquida super-resfriada e o calor latente produzido durante o crescimento também flui na direção z no sentido oposto ao do gradiente de temperatura no líquido, já que a temperatura diminui nessa direção. A perturbação que se forma na interface esférica faz com que o gradiente se torne mais acentuado, como mostra a linha contínua em comparação à linha pontilhada, permitindo que a ponta rejeite mais calor. Como resultado a taxa de crescimento local aumenta e a interface é sempre morfologicamente instável. Dessa forma pode-se concluir que a interface sólido/líquido de um metal puro sempre será estável se o gradiente de temperatura for positivo e instável se o gradiente for negativo (KURTZ e FISHER, 1992).

4.3 ACÚMULO DE SOLUTO EM UMA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO PLANA

Em ligas o critério de estabilidade da interface é mais complicado, por que a temperatura de equilíbrio de fusão varia à frente da interface sólido/líquido. A incorporação de um soluto a um solvente leva à formação de uma solução binária que pode ser caracterizada por meio de um coeficiente de distribuição de soluto. No caso de soluções que apresentam fases com estados de agregação sólido e líquido em equilíbrio a uma determinada temperatura, pode-se definir o coeficiente de distribuição no equilíbrio k , como a relação entre a concentração de soluto no sólido C_0 e a correspondente concentração de soluto no líquido C_l , ou seja, (GARCIA, 2011):

$$k = \frac{C_0}{C_l} \quad (4.1)$$

Durante a solidificação de uma liga, o soluto se acumula à frente da interface quando a concentração de soluto no líquido é maior que concentração de soluto no sólido, o que corresponde a um valor de k menor que a unidade. O excesso de soluto rejeitado pelo sólido irá se acumular em uma camada enriquecida à frente da interface. A camada na fronteira de difusão está ilustrada na Figura 4.3, ela se estabelece em um período transiente antes do período de crescimento constante. Em geral a taxa de rejeição de soluto na interface é proporcional à taxa de crescimento da interface, como está representada para V_1 e V_2 , sendo $V_2 > V_1$. Na situação de crescimento constante todas as concentrações são constantes com relação a um eixo de referencia que se move junto com a interface. A composição da região sólida dada por C_0 é igual à composição da região líquida afastada da interface onde o soluto é acumulado (KURTZ e FISHER, 1992).

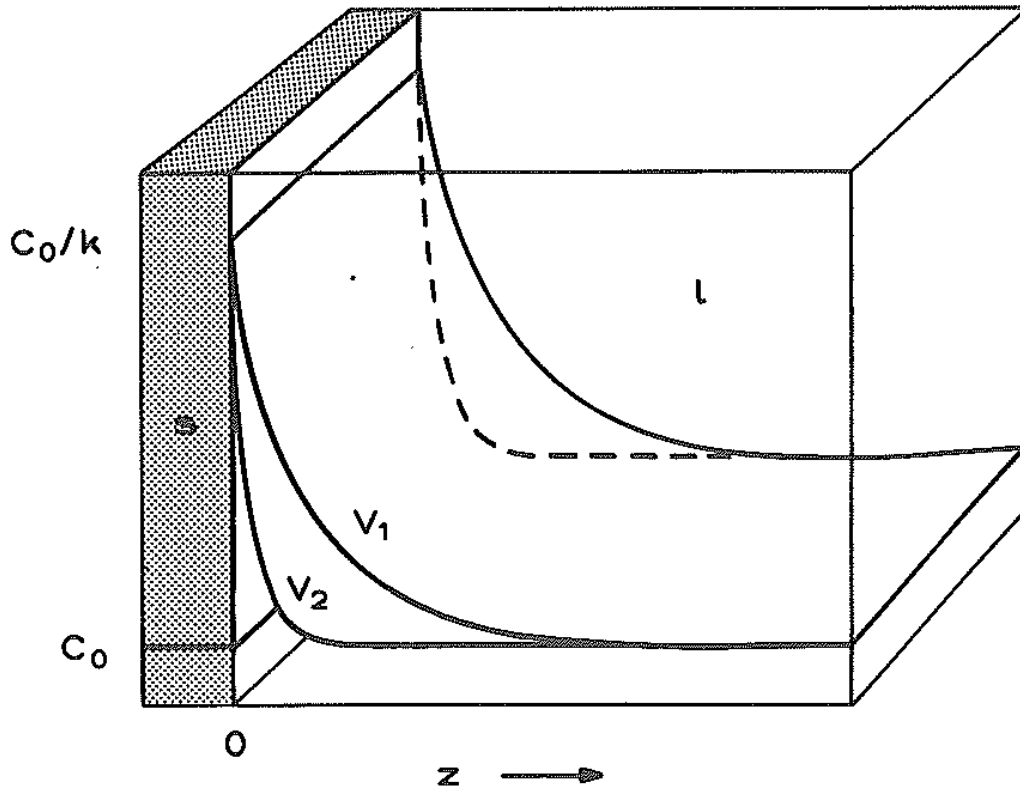


Figura 4.3 Representação esquemática da distribuição de soluto na região da interface sólido/líquido (KURTZ e FISHER, 1992).

A concentração de soluto na camada da interface diminui exponencialmente de $C_0/k = C_l$ até C_0 de acordo com a equação (KURTZ e FISHER, 1992):

$$C_l = C_0 + \Delta C_0 \exp\left(\frac{-Vz}{D}\right) \quad (4.2)$$

Onde $\Delta C_0 = \frac{1-k}{k}$, V é a velocidade de deslocamento da interface, z é a posição com relação à interface e D é o coeficiente de difusão. A espessura da camada de soluto na interface pode ser dada por (KURTZ e FISHER, 1992):

$$\delta_c = \frac{2D}{V} \quad (4.3)$$

O que mostra que a espessura da camada é inversamente proporcional à velocidade de crescimento. Um simples balanço de fluxo mostra que uma interface de área A rejeita J_s átomos por segundo (KURTZ, 1989):

$$J_s = A \left(\frac{dz}{dt}\right) (C_l - C_0) \quad (4.4)$$

Onde o termo $A \left(\frac{dz}{dt} \right)$, representa o volume de líquido que é transformado em sólido por unidade de tempo, e o segundo termo representa a diferença na concentração de soluto no líquido e no sólido na interface. Em condições de fluxo estático, o fluxo de rejeito de soluto resultante deve ser balanceado por um fluxo igual que retira soluto da interface por difusão. Dessa forma o fluxo no líquido para uma seção transversal A é (KURTZ e FISHER, 1992):

$$J_l = -AD \left(\frac{dC_l}{dz} \right) \quad (4.5)$$

Igualando os fluxos das equações (4.4) e (4.5) e usando $C_l = C_0/k$ para fluxo estático tem-se a equação de balanço do fluxo (KURTZ e FISHER, 1992):

$$G_c = \left(\frac{dC_l}{dz} \right)_{z=0} = - \left(\frac{V}{D} \right) \Delta C_0 \quad (4.6)$$

Que é justamente a derivada da equação (4.2) com relação a z , em $z = 0$. Substituindo a equação (4.3) em (4.6) observa-se que o gradiente de concentração também pode ser dado por:

$$G_c = \frac{-2\Delta C_0}{\delta_c} \quad (4.7)$$

4.4 INSTABILIDADE DA INTERFACE EM LIGAS

Então como discutido anteriormente existe uma mudança substancial na concentração de soluto à frente da interface, essa mudança afeta a temperatura de equilíbrio da solidificação T_l , à qual se relaciona com a composição como (KURTZ e FISHER, 1992):

$$T_l(C_0) = T_l + m_l(C_0 - C_l) \quad (4.8)$$

Onde $T_l(C_0)$ é a temperatura liquidus correspondente à composição inicial da liga, e m_l é a inclinação da curva liquidus no diagrama de fases. Essa relação é mostrada na Figura 4.4 assim como é ilustrada a parametrização da concentração em função da temperatura liquidus usando o diagrama de fases. Dessa forma a temperatura liquidus aumenta com o aumento da distância z , quando o valor de k é menor que a unidade, já que o valor de m_c é então negativo.

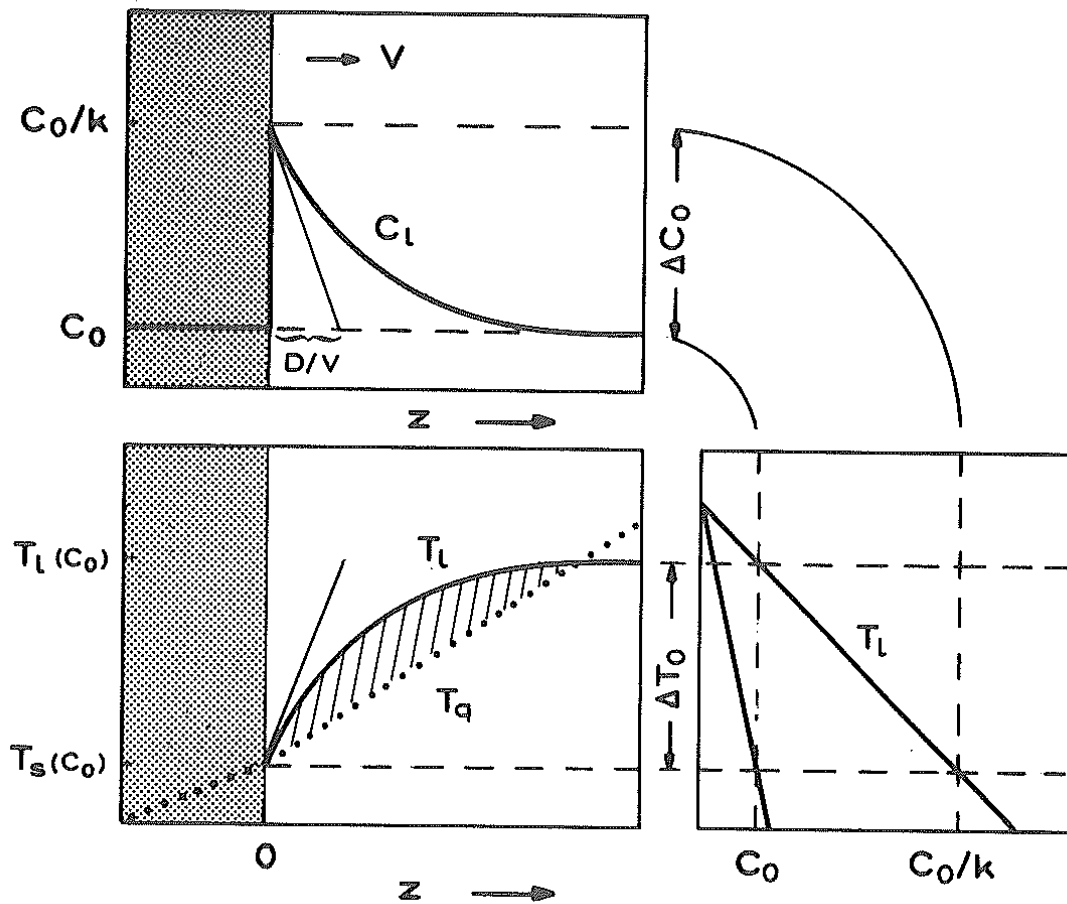


Figura 4.4 Super-resfriamento constitucional em ligas (KURTZ e FISHER, 1992).

À medida que a concentração no líquido C_l diminui com a distância z a temperatura liquidus T_l aumenta como indicado no diagrama de fases pela linha escura contínua (embaixo à esquerda). Entretanto o líquido se encontra à temperatura T_q que é imposta pelo gradiente de temperatura determinado pelo fluxo de calor latente liberado pela solidificação. Já que na interface sólido/líquido ($z = 0$) T_q deve ser menor ou igual à temperatura solidus T_s para que o mecanismo de adição atômica seja mantido, pode existir um volume de líquido que é super-resfriado quando o gradiente de T_q é menor que o gradiente de T_l . Essa região destacada embaixo à esquerda na Figura 4.4 entre a curva T_l e a curva T_q é chamada de zona de super-resfriamento constitucional (KURTZ e FISHER, 1992).

A Figura 4.5 representa de forma esquemática as condições para super-resfriamento constitucional na interface e as estruturas resultantes, quando o gradiente de temperatura é maior que o gradiente da temperatura liquidus na interface, a mesma é estável (a). Por outro lado pode-se ver uma força motora alterando a interface sempre que a inclinação na temperatura liquidus local na interface for maior que a inclinação da distribuição de temperatura local (b) (KURTZ e FISHER, 1992).

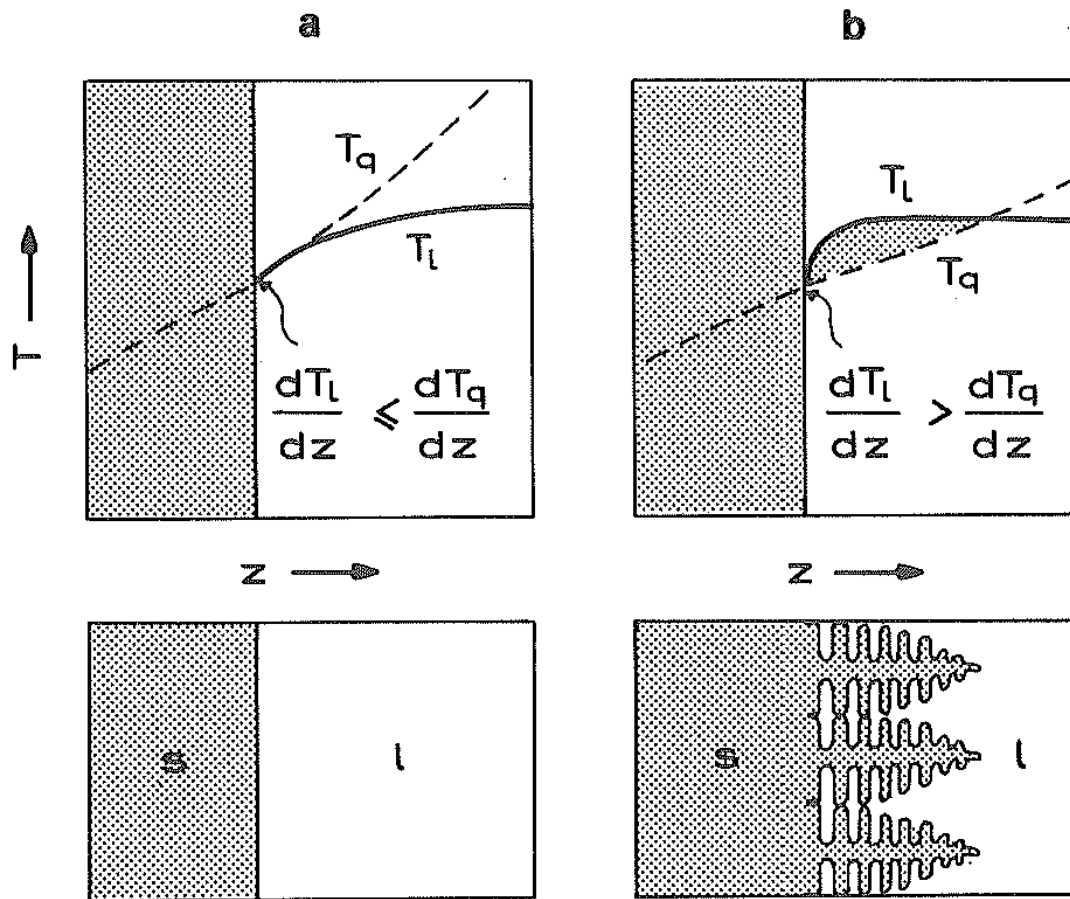


Figura 4.5 Condições para super-resfriamento constitucional na interface e estruturas resultantes (KURTZ e FISHER, 1992).

Dependendo do gradiente de temperatura no líquido logo a frente da interface, que é dado por:

$$G = \left(\frac{dT_q}{dz} \right)_{z=0} \quad (4.9)$$

Pode ou não existir uma zona de super-resfriamento constitucional, esta zona é definida como a região à frente da interface onde a temperatura T_q é menor que a temperatura de equilíbrio da solidificação T_L , nesse caso a região super-resfriada se encontra em equilíbrio metaestável. Pode-se perceber que a condição necessária para a existência de tal região é que o gradiente de temperatura no líquido G deve ser menor que o gradiente da temperatura liquidus ao longo da espessura de soluto acumulado na interface. A inclinação da curva liquidus é obtida multiplicando o gradiente de concentração G_c pela inclinação da curva liquidus m nessa região. Dessa forma a interface é constitucionalmente super-resfriada quando (KURTZ e FISHER, 1992):

$$G < mG_c \text{ (ligas)} \quad (4.10)$$

Considerando o comportamento de uma perturbação em uma solidificação direcional (que é o caso do crescimento colunar), tal protuberância na interface irá aumentar a temperatura local na interface. No caso de um sistema formado de metal puro, isso resulta no desaparecimento da perturbação. Entretanto em um sistema formado de liga metálica o gradiente de concentração local também se torna mais acentuado e consequentemente o gradiente local da temperatura liquidus aumentará, por isso a região de super-resfriamento constitucional tende a ser preservada (KURTZ e FISHER, 1992).

Foi determinado previamente que os princípios do equilíbrio termodinâmico não poderiam ser aplicados apropriadamente à interface, entretanto pode-se obter resultados úteis mesmo em condições de não-equilíbrio. Em geral taxas de crescimento e super-resfriamento estão intimamente relacionadas, cuja dependência varia de acordo com o processo que controla o crescimento, que são acoplamento atômico, difusão de massa, ou difusão térmica. Para cada caso a taxa de crescimento aumenta com o aumento do super-resfriamento.

A uma perturbação na interface pode ser associada uma força motora f' para crescimento acelerado, que é dada pelo negativo da derivada da energia de Gibbs com relação à distância (KURTZ e FISHER, 1992):

$$f' = -\frac{d(\Delta G)}{dz} \quad (4.11)$$

Considerando que a capacidade calorífica do metal no estado sólido não varia com relação ao estado líquido, ambos à temperatura de fusão, e partindo da equação (3.14) pode-se escrever a variação de energia livre a pressão constante como:

$$\Delta G = \frac{Q_L T_L - T Q_L}{T_L}$$

$$\Delta G = \frac{Q_L (T_L - T)}{T_L} = -|\Delta S_f| (T_L - T) \quad (4.12)$$

Então substituindo (4.12) em (4.11) obtém-se:

$$f' = |\Delta S_f| \left(\frac{d(\Delta T)}{dz} \right) = |\Delta S| \varphi \quad (4.13)$$

Onde $\Delta T = T_l - T$, e φ é a diferença entre o gradiente da temperatura liquidus (mG_c) e o gradiente de temperatura imposto pelo fluxo de calor na interface G_T então (KURTZ e FISHER, 1992):

$$\varphi = \left(\frac{d(\Delta T)}{dz} \right)_{z=0} = \left(\frac{dT_l}{dz} - \frac{dT_q}{dz} \right)_{z=0} = mG_c - G_T \quad (4.14)$$

Uma força que acelera o crescimento de uma perturbação existe quando φ é positivo, ou seja, quando a zona de super-resfriamento constitucional existe à frente da interface. A condição que limita o super-resfriamento constitucional é então $\varphi = 0$. Esta aproximação pseudo-termodinâmica fornece o mesmo resultado deduzido considerando a zona de super-resfriamento constitucional. A Tabela 4.1 resume os tipos de morfologia da interface a serem esperadas em várias condições (KURTZ e FISHER, 1992):

Tabela 4.1 Resumo das condições de estabilidade em metais puros e ligas (KURTZ e FISHER, 1992).

Condições de Crescimento		
	Equiaxial ($G < 0$)	Colunar ($G > 0$)
Metal puro	Instável	Estável
Liga	Instável	Instável ($\phi > 0$) Estável ($\phi < 0$)

Em casos práticos de solidificação de ligas metálicas, o que se observa em geral é que mesmo para ligas com até 1% da composição de soluto em peso, o termo mG_c já apresenta valores maiores que o gradiente de temperatura G_T , portanto a interface sólido/líquido é instável, e dessa forma tende a produzir estruturas dendríticas mesmo em ligas diluídas (KURTZ e FISHER, 1992).

4.5 ANÁLISE DAS PERTURBAÇÕES

Até agora apenas o limite da estabilidade foi estimado, nada foi dito ainda a respeito da forma e magnitude das perturbações que irão se desenvolver se a interface for instável. Informações sobre as dimensões da morfologia inicialmente perturbada são muito importantes por que ela irá influenciar a morfologia de crescimento resultante, entretanto é importante lembrar que a morfologia que inicialmente se desenvolve acima do limite de estabilidade, geralmente é apenas uma estrutura transiente que irá desaparecer depois que o estado fixo de morfologia celular ou dendrítica for estabelecido (KURTZ e FISHER, 1992).

Um ponto negativo do critério de super-resfriamento é que o mesmo ignora o efeito da tensão de superfície da interface, e modo que é razoável supor que o mesmo apresenta uma influência na estabilidade da interface. Para investigar esta possibilidade e entender mais sobre as mudanças morfológicas que ocorrem próximo do limite de estabilidade, é necessário supor que a interface já esteja levemente perturbada e estudar

seu desenvolvimento sob as limitações da difusão e da capilaridade (KURTZ e FISHER, 1992).

Primeiramente assume-se por simplicidade que a perturbação possui uma amplitude infinitesimal como mostra a Figura 4.6 e que não afeta os campos de difusão térmica e de soluto (KURTZ e FISHER, 1992).

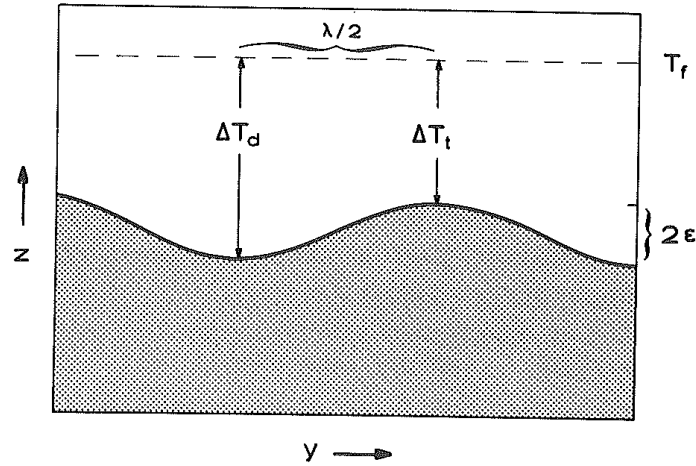


Figura 4.6 Representação esquemática das perturbações na interface sólido/líquido (KURTZ e FISHER, 1992).

Observações experimentais mostram que a forma inicial de uma nova morfologia é periódica e pode ser aproximada por uma curva senoidal, assim como a equação (4.15) (KURTZ e FISHER, 1992):

$$z = \varepsilon \sin(ky) \quad (4.15)$$

Onde ε é a amplitude, e $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda. A temperatura T^* da interface pode ser deduzida da suposição de equilíbrio local (KURTZ e FISHER, 1992):

$$T^* = T_f + mC_l^* - \Gamma K \quad (4.16)$$

Onde T^* representa a temperatura da interface, Γ é um parâmetro conhecido por coeficiente de Gibbs-Thomson, e definido como:

$$\Gamma = \frac{\sigma}{\Delta s_f} \quad (4.17)$$

Onde σ é a energia da interface por unidade de área, e Δs_f é o valor absoluto da entropia de solidificação por unidade de volume. E K é a curvatura da interface definida como:

$$K = \frac{\delta\theta}{\delta l} \quad (4.18)$$

A equação (4.16) determina que a diferença entre o ponto de fusão T_f e a temperatura da interface T^* é igual à soma das diferenças de temperatura devido à composição local da interface e a curvatura local da interface. Para o caso dos metais e materiais com baixa entropia de fusão é razoável supor que não é necessária nenhuma diferença de temperatura para que haja processos de movimentação atômica. Usando dois pontos, um no pico e outro no vale de uma perturbação na interface e calculando a diferença de temperatura obtém-se (KURTZ e FISHER, 1992):

$$T_p - T_v = m(C_p - C_v) - \Gamma(K_p - K_v) \quad (4.19)$$

As curvaturas nos picos ($y = \lambda/4$) e nos vales ($y = 3\lambda/4$) não são muito acentuadas, de modo que se pode usar a aproximação $\sin(\theta) = \frac{z}{y} \cong \theta$, dessa forma a curvatura pode ser determinada como a derivada segunda da função que descreve a forma da interface (4.15) nesses pontos, substituindo o número de onda pelo comprimento de onda tem-se (KURTZ e FISHER, 1992):

$$K_p = -K_v = \frac{4\pi^2\varepsilon}{\lambda^2} \quad (4.20)$$

Como suposto anteriormente pequenas perturbações na interface não afetam os campos de temperatura e composição, de modo as diferenças na temperatura e concentração entre os picos e vales podem ser dadas pelos gradientes existentes na interface planar original (KURTZ e FISHER, 1992):

$$T_p - T_v = 2\varepsilon G \quad (4.21)$$

$$C_p - C_v = 2\varepsilon G_c \quad (4.22)$$

Substituindo as equações (4.20), (4.21) e (4.22) em (4.19) obtém-se:

$$2\varepsilon G = m(2\varepsilon G_c) - \Gamma\left(\frac{4\pi^2\varepsilon}{\lambda^2} + \frac{4\pi^2\varepsilon}{\lambda^2}\right)$$

$$G - mG_c = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Gamma$$

$$\lambda^2 = \left(\frac{4\pi^2}{\varphi}\right) \Gamma$$

$$\lambda = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{\varphi}\right)^{\frac{1}{2}} = \lambda_i \quad (4.23)$$

Então se φ tende a zero o mínimo comprimento de onda instável tende a infinito, o que está em acordo com o que foi discutido anteriormente pois no limite de super-resfriamento constitucional apenas a interface planar deve ser observada. Por outro lado longe do limite do super-resfriamento constitucional no regime instável tem-se (KURTZ e FISHER, 1992):

$$G \ll mG_c \quad (4.24)$$

Que fazendo $m\Delta C_0 = \Delta T_0$ e usando a equação (4.6) pode ser escrito como:

$$\varphi = mG_c = \frac{\Delta T_0 V}{D} \quad (4.25)$$

E substituindo (4.25) em (4.23):

$$\lambda_i = 2\pi \left(\frac{D\Gamma}{V\Delta T_0}\right)^{1/2} \quad (4.26)$$

Esta expressão revela que o comprimento de onda de uma morfologia instável é proporcional ao produto geométrico da extensão da difusão (D/V) e a extensão da capilaridade ($\Gamma/\Delta T_0$). O aumento de D ou Γ , e/ou a diminuição de V e ΔT_0 irão aumentar o comprimento de onda instável (KURTZ e FISHER, 1992).

Por fim nesse capítulo foram revisadas algumas considerações sobre a influência da estabilidade da interface, na morfologia da microestrutura resultante do processo de solidificação.

CAPITULO V – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA SOLIDIFICAÇÃO

5.1 INTRODUÇÃO

Um dos parâmetros principais da nucleação é a energia de ativação do núcleo, e os fatores que determinam o mesmo possuem uma natureza essencialmente termodinâmica sendo o fator principal, segundo a teoria clássica da nucleação, o super-resfriamento (temperatura), porém do ponto de vista termodinâmico a pressão é tida como um parâmetro tão primitivo quanto a temperatura, sendo ambos parâmetros intensivos e variáveis independentes do potencial de Gibbs, dessa forma considerando um processo ao longo do qual se varia a pressão, a mesma deve ser levada em conta ao se determinar os estados intermediários de equilíbrio, entre o estado inicial e o estado final do sistema.

No que diz respeito à literatura que aborda esse tópico, pode-se encontrar trabalhos discutindo a influência da pressão no diagrama de fases (ASTHANA, DRENCHÉV e SOBCZAK, 2012), que representa uma variação na temperatura de equilíbrio devido à variação de pressão durante a coexistência das fases, (ASTHANA, DRENCHÉV e SOBCZAK, 2012) discute ainda a influência da pressão na densidade de energia da interface σ_{SL} , e a influência da pressão na difusão, assim como (AZIZ, 1998), sendo a mesma transmitida por uma variação na frequência natural de vibração dos átomos ν . Porém no que diz respeito à influência da pressão na energia de ativação, segundo a literatura seu efeito se deve no geral à variação na temperatura de equilíbrio e na densidade de energia da interface.

Nesse capítulo será discutida a influência da pressão na nucleação considerando a mesma como uma variável independente assim como a temperatura, e calculando sua influência usando diretamente a definição do potencial de Gibbs.

5.2 EFEITO DA PRESSÃO NA NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Na seção 3.2 foram discutidas as relações termodinâmicas que regem o processo da nucleação homogênea para o caso onde a pressão do sistema é constante, nesta seção será proposto um equacionamento que contabiliza o efeito da pressão neste processo. Observando a equação (3.8) tem-se a variação da entalpia que é dada por:

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.1)$$

Na seção 3.2 foi observado que o segundo termo da equação se reduz a zero no caso da pressão constante, mas com a variação de pressão tem-se que:

$$\Delta H = Q_L + \int_{p_0}^p Vdp \quad (5.2)$$

Pode-se calcular o valor da integral que aparece na equação (5.2) da seguinte forma, considerando um sistema formado apenas por alumínio puro, e considerando a equação de estado dos sólidos ideais tem-se que:

$$V = V_0[1 + \gamma(T - T_0) - \kappa(p - p_0)] \quad (5.3)$$

Onde γ é o coeficiente de dilatação volumétrica a pressão constante, definido como:

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p=p_0} \quad (5.4)$$

E κ é o coeficiente de compressibilidade isotérmica, definido como:

$$\kappa = - \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T=T_0} \quad (5.5)$$

Observando a curva de coexistência apresentada na Figura 2.5, observa-se uma linearidade na dependência entre a temperatura e a pressão entre 0 GPa e 20 GPa , deve-se notar também que a grande maioria das fundições feitas sob pressão está dentro desse intervalo, em particular as fundições feitas por squeeze casting que é a principal tipo de fundição por pressão executado em escala industrial, geralmente são da ordem de 100 MPa , dessa forma restringindo o intervalo de variações de pressão admissíveis para o sistema para $0 \leq \Delta p \leq 20 \text{ GPa}$ pode-se estimar uma função $T(p)$ linear da forma:

$$T = T_0 + n(p - p_0) \quad (5.6)$$

Onde a taxa de variação n assume o valor de $53,7 \text{ K/GPa}$ durante o intervalo de pressões estabelecido, como mostrado na equação (2.38). Pode-se ainda escrever a equação (5.6) da forma:

$$T - T_0 = n(p - p_0) \quad (5.7)$$

E substituir a equação (5.6) em (5.3):

$$V = V_0[1 + \gamma n(p - p_0) - \kappa(p - p_0)]$$

$$V = V_0[1 + (\gamma n - \kappa)(p - p_0)] \quad (5.8)$$

Agora pode-se usar a equação (5.8) para calcular a integral da equação (5.2):

$$\begin{aligned} & \int_{p_0}^p V_0[1 + (\gamma n - \kappa)(p - p_0)] dp \\ & \left[V_0 p + V_0(\gamma n - \kappa) \frac{(p - p_0)^2}{2} \right] - \left[V_0 p_0 + V_0(\gamma n - \kappa) \frac{(p_0 - p_0)^2}{2} \right] \\ & V_0(p - p_0) + V_0(\gamma n - \kappa) \frac{(p - p_0)^2}{2} \\ & V_0 \left[(\Delta p) + \frac{(\gamma n - \kappa)(\Delta p)^2}{2} \right] \end{aligned} \quad (5.9)$$

Para facilitar as manipulações algébricas pode-se definir o termo dependente da pressão associado à entalpia da equação (5.2) como:

$$\int_{p_0}^p V dp \equiv H_p = V_0 \left[(\Delta p) + \frac{(\gamma n - \kappa)(\Delta p)^2}{2} \right] \quad (5.10)$$

Analisando a equação (5.10) pode-se perceber que o termo definido como H_p tem dimensão de energia e, além disso, pode-se perceber também que para variações de pressão da ordem de $10^{-1} GPa$ ou menor o segundo termo do lado esquerdo da equação pode assumir um valor muito pequeno dependendo do valor das constantes, se tornando muito menor que o primeiro ou até desprezível, este comportamento já é esperado pois se a pressão não produz uma variação de volume considerável o mesmo na equação (5.1) pode ser considerado constante.

Como a equação (5.10) é deduzida para um sistema feito de alumínio pode-se substituir os valores das constantes da equação que são, a saber, $\gamma = 69 \times 10^{-6} K^{-1}$, $n = 53,35 K/GPa$ e $\kappa = 0,014 GPa^{-1}$ (sendo γ e κ medidos a $300K$), porém esses valores seriam incorretos, pois o processo em questão acontece próximo a $933 K$ que é o ponto de fusão do alumínio. Mas ainda assim se pode encontrar valores mais apropriados em (TOULOUKIAN, KIRBY, *et al.*, 1975) onde o valor do coeficiente de dilatação linear do alumínio a $900K$ é dado por $\alpha = 37,8 K^{-1}$, portanto ao usar a relação para dilatação volumétrica obtém-se $\gamma = 3\alpha = 113,4 \times 10^{-6} K^{-1}$.

Com relação à compressibilidade isotérmica a literatura não trata da variação dessa propriedade com a temperatura no estado sólido, embora existam vários trabalhos que discutem essa dependência para substâncias no estado líquido. De fato em (HÄNSTRÖM e LAZOR, 2000) pode-se encontrar uma relação entre temperatura, volume e pressão para o alumínio reproduzida aqui na

Figura 5.1, onde se pode perceber que a relação entre o volume e a pressão não varia de forma perceptível entre 300K e 933K, sendo que variações nessa curva só se dão a altas temperaturas, portanto é razoável considerar o valor de $\kappa = 0,014GPa^{-1}$.

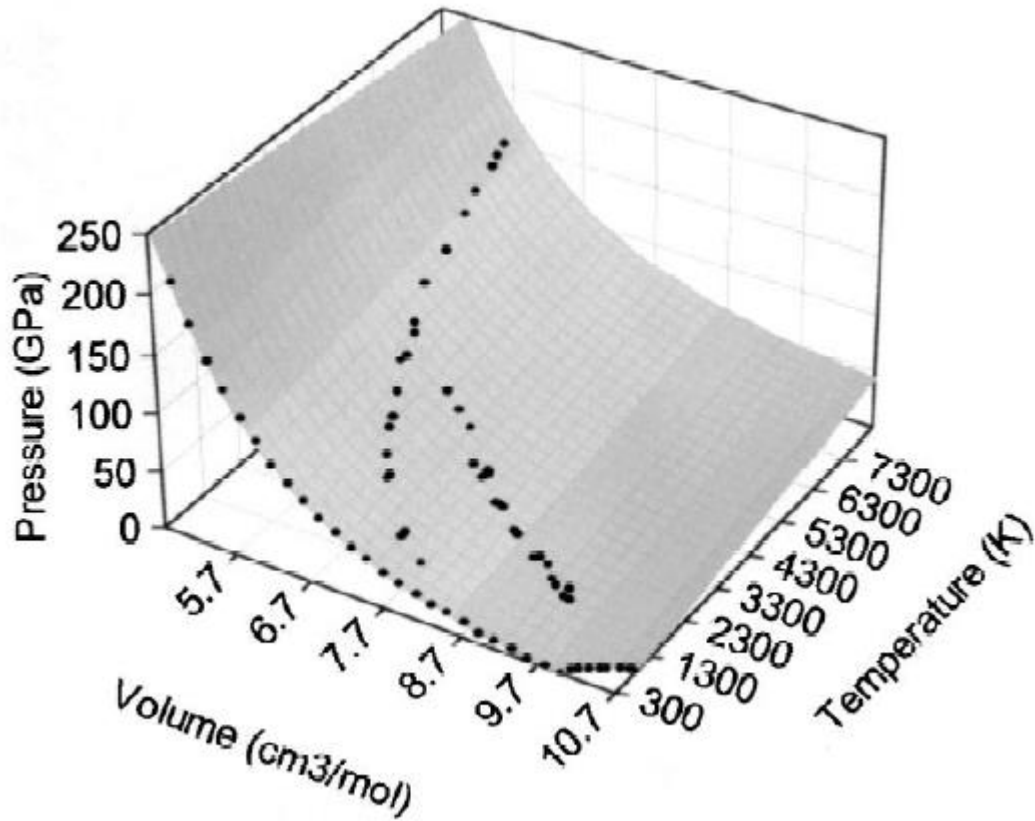


Figura 5.1 Superfície representando o espaço $p - V - T$ HÄNSTRÖM e LAZOR, 2000.

Então sendo assim substituindo o valor das constantes na equação (5.10) obtém-se:

$$H_p = V_0 \left[(\Delta p) + \frac{(-0,0103GPa^{-1})(\Delta p)^2}{2} \right] \cong V_0 \Delta p \quad (5.11)$$

O que revela que para o alumínio o segundo termo do lado direito da equação (5.10) não tem um peso significativo mesmo a altas pressões se tornando significativo apenas a pressões da ordem de 10GPa ou maior, porém as variações de pressão utilizadas na prática giram em torno de apenas 100MPa, portanto se torna conveniente assumir que $H_p \cong V_0 \Delta p$. Percebe-se também que o segundo termo assume um valor negativo o que mostra que para o alumínio a influência da pressão na entropia possui um valor máximo, que pode ser determinado facilmente via derivação da equação (5.11)

e dado por $100GPa$, porém a equação (5.11) só é válida até o ponto em que a relação $T = T(p)$ apresenta um comportamento linear, que para o alumínio seria por volta de $20GPa$, portanto não faz sentido discutir pressões dessa magnitude neste trabalho, devido às restrições impostas pela consideração associada à equação (5.6). Embora se possa afirmar que H_p cresce junto com a pressão até o limite de validade da equação, além disso, o máximo real é um ponto bem menor que $100GPa$ embora ainda assim seja maior que $20GPa$.

Partindo das considerações feitas a respeito da equação (5.11) e substituindo a equação (5.10) em (5.1) tem-se que:

$$\Delta H = Q_L + V_0 \Delta p \quad (5.12)$$

Agora partindo para a definição de entropia tem-se que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5.13)$$

Considerando o efeito da pressão na entropia e substituindo (5.6) em (5.13) se obtém:

$$\Delta S = \frac{Q_L}{T_f + n \Delta p} \quad (5.14)$$

Agora substituindo a equação (5.12) e a equação (5.14) na equação (3.7) se obtém:

$$\Delta G = (Q_L + V_0 \Delta p) - \frac{T Q_L}{T_f + n \Delta p} \quad (5.15)$$

Que pode se escrito como:

$$\begin{aligned} \Delta G &= Q_L \left[1 - \frac{T}{T_f + n \Delta p} \right] + V_0 \Delta p \\ \Delta G &= Q_L \left[\frac{\Delta T + n \Delta p}{T_f + n \Delta p} \right] + V_0 \Delta p \end{aligned} \quad (5.16)$$

Normalizando a equação (5.16) por unidade de volume obtém-se:

$$g_S - g_L = L \left[\frac{\Delta T + n\Delta p}{T_f + n\Delta p} \right] + \Delta p \quad (5.17)$$

Agora pode-se substituir a equação (5.17) em (3.3) para obter:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \left[\left(L \left(\frac{\Delta T + n\Delta p}{T_f + n\Delta p} \right) \right) + \Delta p \right] \quad (5.18)$$

Levando em conta a influência da pressão na densidade de energia superficial, considere a energia livre de um sistema contendo uma interface de área A e uma energia livre total dada pela soma da energia livre associada ao volume, e a energia livre associada às propriedades da camada superficial, de modo que (ASTHANA, DRENCHEV e SOBCZAK, 2012):

$$G = G^0 + A\sigma \quad (5.19)$$

Onde G^0 é a energia livre do sistema supondo que não há efeitos interfaciais e $A\sigma$ é o excesso de energia livre no sistema devido a algum material presente dentro ou envolta da interface. Escrevendo a equação em termos de energia por unidade de área obtém-se (ASTHANA, DRENCHEV e SOBCZAK, 2012):

$$\frac{G}{A} = \frac{G_0}{A} + \sigma$$

$$G_A = G_A^0 + \sigma \quad (5.20)$$

E derivando a equação (5.20) com relação a p obtém-se:

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G_A^0}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_T \quad (5.21)$$

Pelas equações de estado da energia livre de Gibbs (2.9) pode-se escrever a equação como:

$$V_A = V_A^0 + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T \quad (5.22)$$

Onde V_A é o volume do sistema por unidade de área, e V_A^0 é o volume do sistema por unidade de área, desconsiderando os efeitos provocados pelas propriedades da interface. Supondo que a compressibilidade isotérmica κ dada pela equação (5.5) não varia com a pressão tem-se que (ASTHANA, 2012):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V^0 \kappa$$

$$\Delta V = V^0 \kappa \Delta p$$

$$V = V^0 - V^0 \kappa \Delta p \quad (5.23)$$

E dividindo a equação por unidade de área obtém-se:

$$V_A = V_A^0 - V_A^0 \kappa \Delta p \quad (5.24)$$

Combinando as equações (5.22) e (5.24) obtém-se (ASTHANA, DRENCHEV e SOBCZAK, 2012):

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T = V_A^0 \kappa \Delta p$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_T = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2} \kappa \Delta p = \frac{r}{3} \kappa \Delta p \quad (5.25)$$

Onde r é o raio crítico de um núcleo estável. Analisando a equação pode-se ver que a influência da pressão na densidade de energia superficial do núcleo depende de seu raio, que por sua vez depende da própria densidade de energia superficial, porém analisando a magnitude da equação (5.25), observa-se que mesmo sem a influência da

pressão o raio crítico de um núcleo estável assume um valor da ordem de $10^{-10}m$ (CAMPOS e DAVIES, 1978), enquanto que κ assume um valor da ordem de $10^{-2}GPa^{-1}$, e as pressões usadas operacionalmente são da ordem de $10^{-1}GPa$, ou seja, a variação da densidade superficial de energia com a pressão é da ordem de:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_T = 10^{-13} \frac{J/m^2}{GPa} = 10^{-9} \frac{J/cm^2}{GPa} \quad (5.26)$$

Então tendo em vista que sem variação de pressão a densidade superficial de energia assume valores da ordem de $10^{-6} J/cm^2$ (CAMPOS e DAVIES, 1978), nessas condições seria necessário uma variação de pressão da ordem de $100GPa$ para se ter uma variação apreciável na densidade de energia superficial, portanto pode-se concluir que a influência da pressão a pressões operacionais em σ é desprezível.

Dessa forma substituindo (5.18) e (3.20) em (3.2) obtém-se:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \left[L \left(\frac{\Delta T + n\Delta p}{T_f + n\Delta p} \right) + \Delta p \right] + 4\pi r^2 \sigma_S \quad (5.27)$$

Calculando o raio crítico dependente da pressão obtém-se:

$$r_c^p = \frac{2\sigma_S}{|L| \left(\frac{\Delta T + n\Delta p}{T_f + n\Delta p} \right) + \Delta p} \quad (5.28)$$

Então como pode-se ver pela equação (5.28) o aumento da pressão causa uma diminuição no raio crítico. Pode-se perceber também que para $\Delta p = 0$ a equação (5.28) se reduz à equação (3.23). Agora pode-se substituir a equação (5.28) na equação (5.27) para se obter a energia de ativação dependente da pressão:

$$\Delta G_c^p = \frac{16\pi\sigma_S^3}{3 \left(|L| \left(\frac{\Delta T + n\Delta p}{T_f + n\Delta p} \right) + \Delta p \right)^2} \quad (5.29)$$

Então como pode-se ver pela equação (5.29) o aumento da pressão também causa uma diminuição na energia de ativação, assim como pode-se perceber que se $\Delta p = 0$ a equação (5.29) se reduz à equação (3.24). Em conclusão pode-se dizer que o efeito da pressão produz um efeito estimulante no processo de nucleação.

Por fim nesse capítulo foi desenvolvido um conjunto de equações que descreve o efeito da pressão na nucleação, usando como base a teoria clássica da nucleação e o formalismo termodinâmico.

CAPITULO VI – DISCURSÃO DOS RESULTADOS

6.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NOS PARÂMETROS TÉRMICOS E ESTRUTURAIS

Para se ter uma noção quantitativa do efeito da pressão na energia de ativação pode-se substituir valores típicos das grandezas das equações (3.25) e (5.29), e fazer uma comparação entre a nucleação com pressão e sem a pressão. Para isso pode-se usar os seguintes valores encontrados na literatura: $T_f = 933K$, $\Delta T_{max} = 195K$, $\sigma_s = 12,03 \times 10^{-6} J/m^2$ e $L = 1074 \times 10^6 J/m^3$, (CAMPOS e DAVIES, 1978) e $100MPa$ que é um valor típico de pressão usada no squeeze casting. Em casos reais de nucleação heterogênea os valores reais de super-resfriamento são muito menores do valor máximo aplicado aqui, porém essa diminuição é dada por um fator geométrico que não será abordado por enquanto nessa discursão.

Para quantificar o efeito da pressão na energia de ativação pode-se comparar as equações (3.25) e (5.29), e observar que a energia dependente da pressão difere em dois termos da expressão clássica, destacados na Figura 6.1:

$$\Delta G_c^p = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3 \left(|L| \left(\frac{\Delta T + n\Delta p}{T_f + n\Delta p} \right) + \Delta p \right)^2}$$

Figura 6.1: Influência da pressão na nucleação homogênea.

O termo em amarelo é provocado por uma variação na entropia dado pela variação na temperatura de coexistência, sendo esta a única alteração significativa provocada pela pressão proposta na literatura. O termo em vermelho, proposto nesse trabalho, é dado por uma variação na entalpia provocada pela mudança na configuração energética do sistema, e obtida diretamente de sua definição.

Para quantificar e comparar a influência de cada um desses termos deve-se usar um parâmetro com a mesma unidade, por exemplo J/m^3 , e então calcular a variação provocada na expressão clássica individualmente, por exemplo a diferença provocada pelo termo em amarelo é dada por:

$$|L| \left(\frac{\Delta T + n\Delta p}{T_f + n\Delta p} \right) - |L| \left(\frac{\Delta T}{T_f} \right) = 4,72 \times 10^6 J/m^3 \quad (6.1)$$

Ou seja, a diferença do efeito da pressão na temperatura de coexistência de fases (em amarelo) com relação a uma solidificação sem pressão é da ordem de $10^6 J/m^3$ no termo elevado à segunda potência no denominador da equação, enquanto que a influência da pressão na entalpia (em vermelho) é dada por $\Delta p = 100 MPa =$

$10^8 J/m^3$, que é somada diretamente à quantidade calculada na equação (6.1) e é superior a esse valor por duas ordens de grandeza. Dessa forma observa-se que a influência da pressão na energia de ativação dada pela alteração no estado energético do sistema, se dá principalmente por sua variação na entalpia, e não devido à variação da temperatura de coexistência de fases como é atribuído em (ASTHANA, DRENCHEV e SOBCZAK, 2012), dessa forma por simplicidade o termo em amarelo será desprezado deste ponto em diante. E agora calculando a variação proporcional tem-se:

$$\eta \equiv \frac{\Delta G_c^p}{\Delta G_c} = \frac{\frac{16\pi\sigma_S^3}{3\left(|L|\left(\frac{\Delta T}{T_f}\right) + \Delta p\right)^2}}{\frac{16\pi\sigma_S^3}{3\left(|L|\left(\frac{\Delta T}{T_f}\right)\right)^2}} = \frac{\left(|L|\left(\frac{\Delta T}{T_f}\right)\right)^2}{\left(|L|\left(\frac{\Delta T}{T_f}\right) + \Delta p\right)^2} \quad (6.2)$$

Substituindo os valores das respectivas grandezas na equação obtém-se:

$$\eta = \frac{\Delta G_c^p}{\Delta G_c} = \frac{\left(1074\left(\frac{195}{933}\right)\right)^2}{\left(1074\left(\frac{195}{933}\right) + 100\right)^2} = \left(\frac{224,46}{324,46}\right)^2 = 0,4785 \quad (6.3)$$

Ou seja, com a aplicação de $100MPa$ a nova energia de ativação corresponde apenas a 47,8% de seu valor correspondente ao caso sem pressão.

Quando o fundido contém partículas sólidas, ou está em contato com um cadinho cristalino, ou camada de oxido, a nucleação pode ser facilitada se a energia de ativação necessária para a nucleação for diminuída (KURTZ e FISHER, 1992). Esse efeito é conhecido como nucleação heterogênea, e é um fenômeno de natureza geométrica.

O super-resfriamento necessário para se produzir um embrião estável pode ser reduzido consideravelmente diminuindo sua energia total, que está associada ao número de átomos do mesmo. Na prática a formação de núcleos estáveis com menos energia é formada via nucleação heterogênea, de modo que o espaço ocupado por uma porção de átomos é preenchido por um substrato sólido como mostra a Figura 6.2, porém mesmo nesse mecanismo o raio do núcleo não varia.

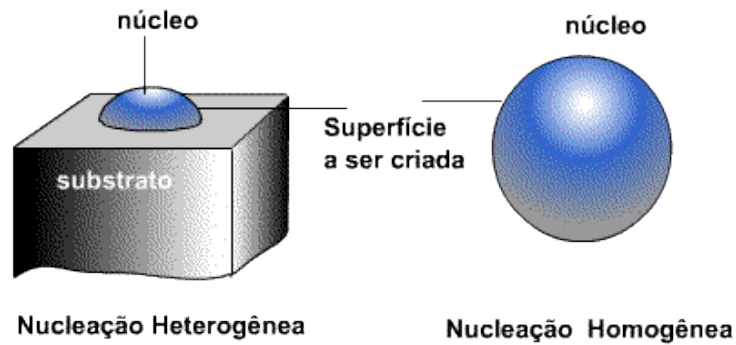


Figura 6.2: Representação esquemática da nucleação heterogênea.

De modo semelhante, a pressão também diminui a energia total do núcleo estável diminuindo o número de átomos do mesmo, porém essa diminuição é causada pela redução do raio. Em casos práticos os dois efeitos da nucleação heterogênea e da pressão se combinam, como está representado esquematicamente na Figura 6.3:

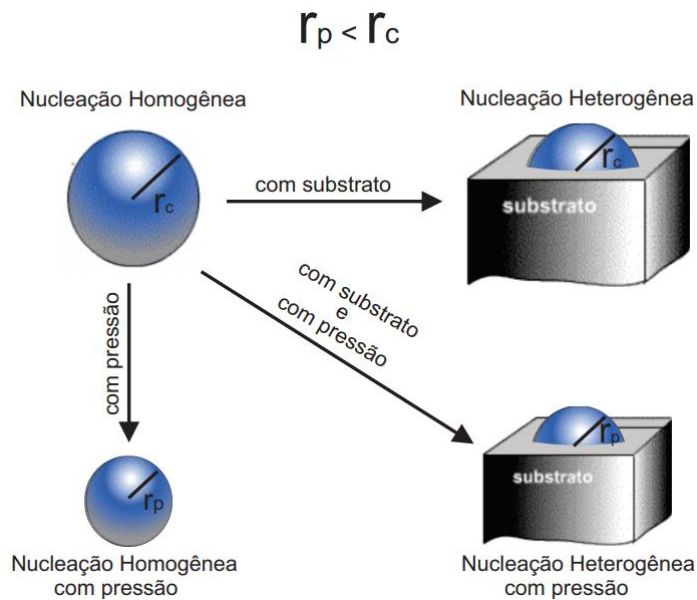


Figura 6.3: Representação esquemática do efeito da pressão em combinação com a nucleação heterogênea.

Desta forma a energia de ativação é diminuída para um valor ainda menor permitindo que a nucleação se inicie com um super-resfriamento mais uma vez reduzido. Esse efeito previsto pelo modelo proposto já foi reportado na literatura em (HAN, XIAORAN, *et al.*, 2012), onde foi observada uma diminuição no super-resfriamento correspondente ao valor máximo da taxa de nucleação, reproduzido aqui na Figura 6.4:

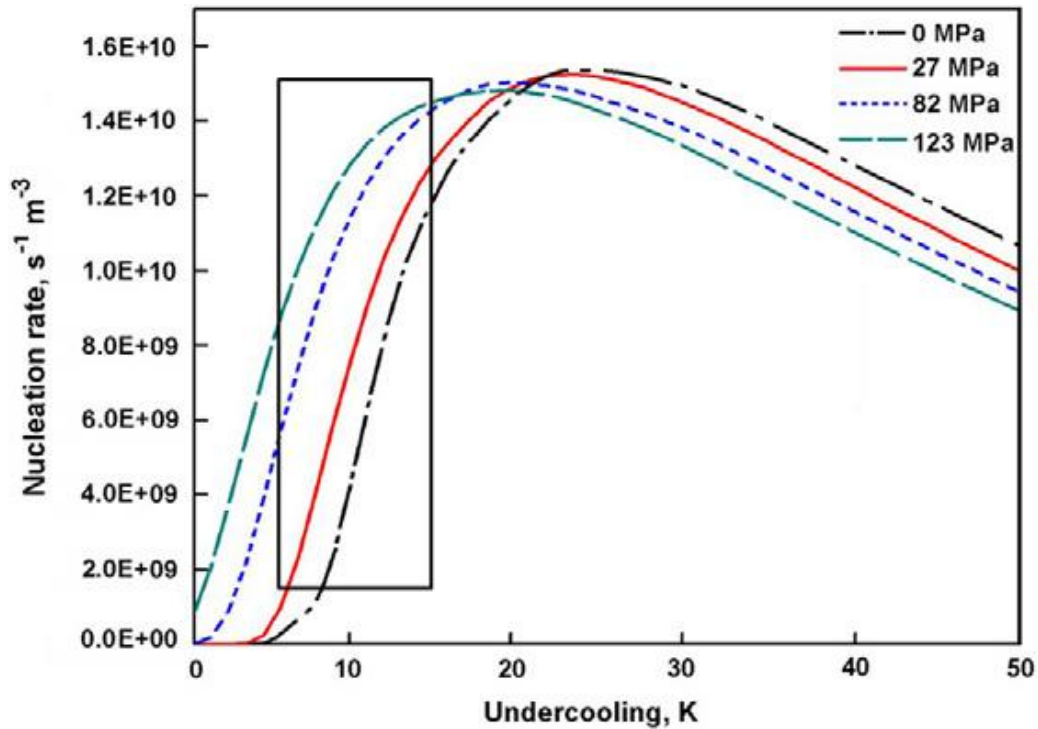


Figura 6.4: Influência da pressão no super-resfriamento e na taxa de nucleação da liga de alumínio A356 (HAN, XIAORAN, *et al.*, 2012).

Algebricamente o efeito da Figura 6.3 é descrito pelo parâmetro η , que está fortemente ligado ao valor real do super-resfriamento, por exemplo, considerando um caso real de nucleação heterogênea, tomando um valor de super-resfriamento de aproximadamente $\Delta T \approx 10 \text{ K}$, obtém-se um valor muito menor para η do que o obtido na equação (6.3), da ordem de 0,0106, portanto η na verdade é uma função do tipo $\eta(\Delta p, \Delta T)$. Essa co-dependência entre o efeito da pressão e do super-resfriamento na energia de ativação pode ser entendido como uma consequência da lei de fases de Gibbs dada pela equação (2.30) e reproduzida a seguir:

$$F = K - P + 2 \quad (6.4)$$

Onde F é o número de graus de liberdade do sistema, K é o número de tipos de componentes e P é o número de fases do sistema. Desse modo considerando que o sistema discutido é composto apenas de alumínio puro, aplicando a lei das fases no sistema proposto o mesmo teria apenas um grau de liberdade e, portanto apenas uma variável independente de modo que todos os parâmetros que influenciam o estado energético do mesmo devem possuir vínculos entre si. Como o parâmetro η é uma grandeza adimensional a função $\eta(\Delta p, \Delta T)$ caracteriza justamente o vínculo entre a pressão e a temperatura.

Esse vínculo entre a pressão e a temperatura está demonstrado na Figura 6.4 onde se observa que o aumento da pressão provoca uma diminuição no super-resfriamento correspondente ao valor máximo da taxa de nucleação, como discutido

anteriormente esse efeito certamente não poderia ser provocado apenas pela variação na temperatura de coexistência, tendo em vista que a mesma provoca um aumento no super-resfriamento para o alumínio, como mostrado na Figura 2.5, e não uma diminuição.

A Figura 6.5 mostra o gráfico da função $\eta(\Delta p, \Delta T_0)$, para um super-resfriamento fixo de 10 K em um sistema de alumínio puro:

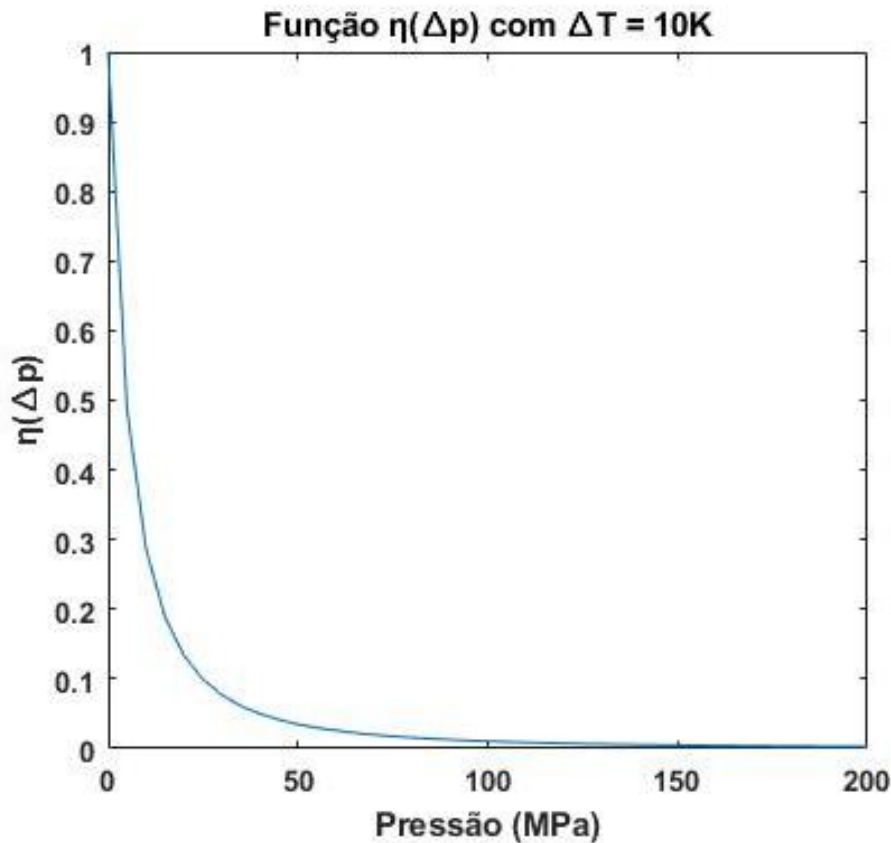


Figura 6.5 Curva típica da função $\eta(\Delta p, \Delta T_0)$ para Δp em Megapascal, conforme equação (6.2).

Analisando o gráfico da Figura 6.5 pode-se perceber três regiões distintas, primeiro uma região onde o valor do parâmetro η diminui rapidamente (aproximadamente entre 0 MPa e 25 MPa), depois uma região de saturação onde a inclinação da curva sofre uma redução considerável (entre 25 MPa e 100 MPa), e uma terceira região onde η não apresenta variação apreciável com a pressão (de 100 MPa até o fim do gráfico).

A diminuição da energia de ativação da nucleação está associada ao refino das estruturas, de fato um comportamento semelhante ao apresentado na curva da Figura 6.5 é relatado em vários trabalhos na literatura com relação à influência da pressão nos parâmetros estruturais, inclusive em intervalos semelhantes de pressão, como se pode ver em (MALEKI, SHAFYEI e NIROUMAND, 2009), para a liga de alumínio LM13 com temperatura de vazamento de 1003 K e temperatura do molde 473 K observa-se uma diminuição considerável no espaçamento dendrítico secundário entre 0 MPa e

25 MPa, entre 25 MPa e 100 MPa se observa uma fase de saturação, e após 100 MPa se observa que a pressão aparentemente não mais apresenta um efeito refinador considerável, reproduzido aqui na Figura 6.6:

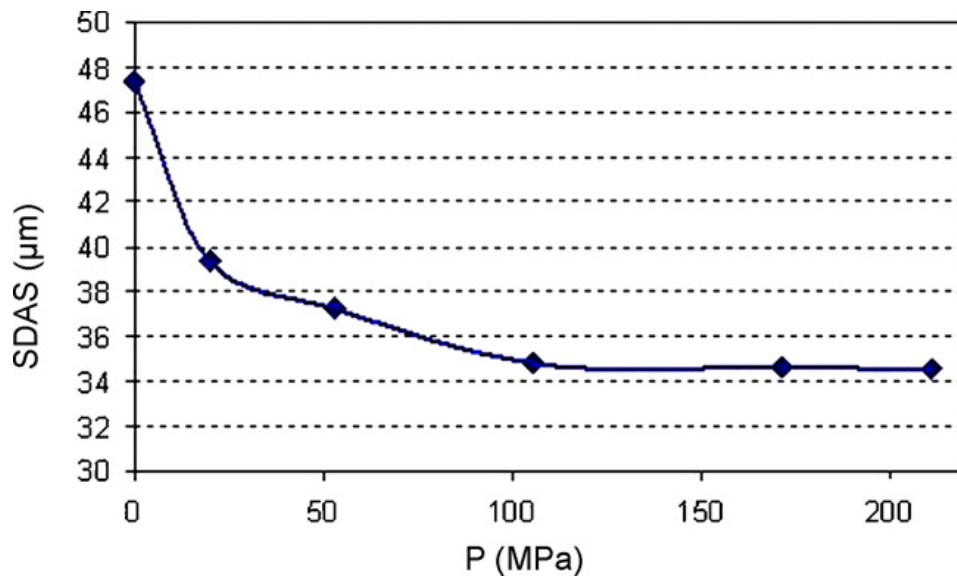


Figura 6.6: Espaçamento dendrítico secundário da liga de alumínio LM13 (MALEKI, SHAFYEI e NIROUMAND, 2009).

Em (OBIEKEA, AKU e YAWAS, 2012) a liga A1350 foi solidificada sob pressão para se analisar seu efeito nas propriedades mecânicas e nos parâmetros estruturais da liga, onde também se observa um comportamento semelhante, considerando o fator de conversão de $1 \frac{kgf}{cm^2} = 0,098 MPa$ observa-se uma diminuição na ênfase de diminuição do diâmetro médio do grão com o aumento da pressão a partir de 40 MPa, reproduzido aqui na Figura 6.7:

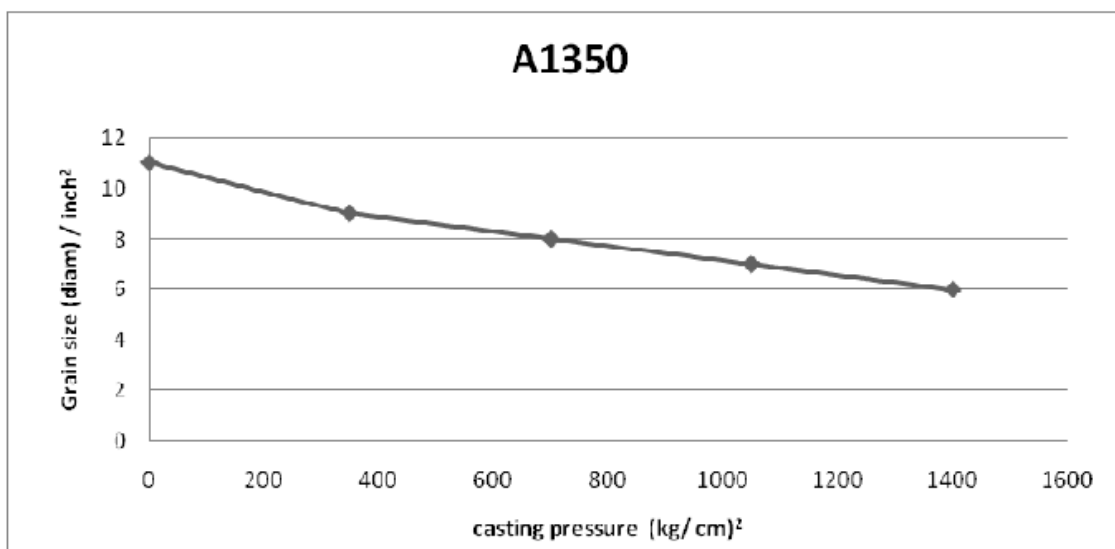


Figura 6.7 Diâmetro médio do grão em função da pressão para a liga de alumínio A1350 (OBIEKEA, AKU e YAWAS, 2012).

Em (LIMA, 2014) foi investigado o efeito da pressão no diâmetro médio do grão em ligas diluídas do sistema Al-Zn com 1%, 3% e 5% de zinco em sua composição, onde se observa a mesma tendência de diminuição do diâmetro médio do grão com a pressão para todas as composições investigadas, uma diminuição mais acentuada até 50 MPa, entre 50 MPa e 100 MPa observa-se uma região de saturação, até que de 100 MPa até 150 MPa a pressão não apresenta uma diminuição apreciável do diâmetro médio do grão, reproduzido aqui na Figura 6.8:

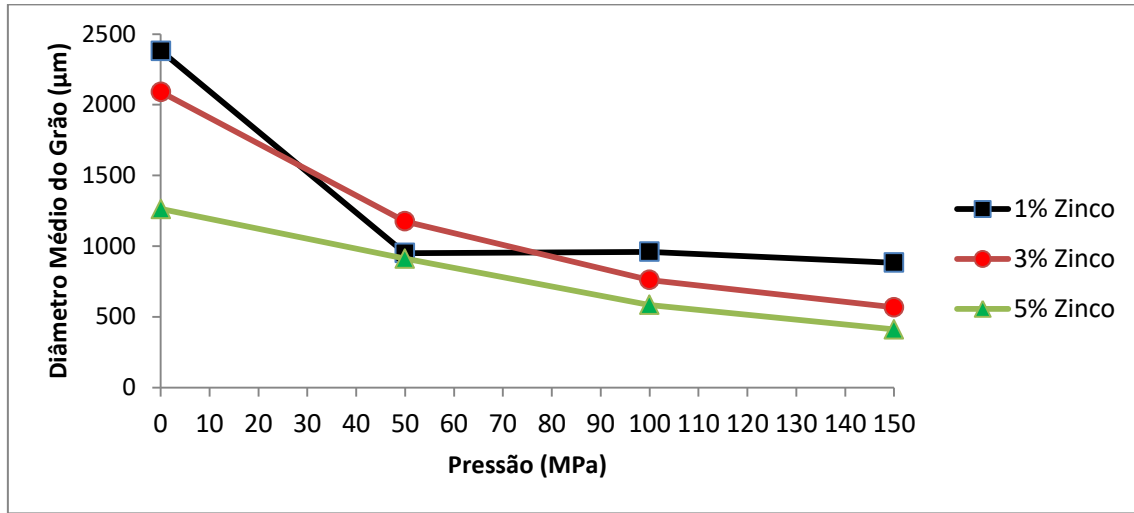


Figura 6.8 Diâmetro médio do grão em função da pressão para as ligas de alumínio Al-Zn 1%, Al-Zn 3% e Al-Zn 5% (LIMA, 2014).

Em contraste com o modelo proposto neste trabalho, a influência da pressão na energia de ativação descrito na literatura até então, pode ser representado pelo termo em amarelo na Figura 6.1, ou seja, o termo proporcional η seria dado por:

$$\eta = \frac{\left(|L| \left(\frac{\Delta T}{T_f} \right) \right)^2}{\left(|L| \left(\frac{\Delta T + n \Delta p}{T_f + n \Delta p} \right) \right)^2} \quad (6.5)$$

Que representa uma hipérbole assim como a Figura 6.5, porém a diferença na ordem de grandeza entre os termos em amarelo e em vermelho mostrados na Figura 6.1 implica que o ponto de saturação da equação (6.2) seria alcançado somente a pressões bem mais altas que o proposto pelo presente modelo, de modo que a pressão continuaria diminuindo a energia de ativação de forma acentuada até variações de pressão da ordem de 500 MPa, porém esse efeito não é observado nos parâmetros estruturais das ligas

fundidas sob pressão, portanto o modelo proposto nesse trabalho se adequa melhor aos resultados experimentais relatados na literatura.

Naturalmente o refino das estruturas não depende apenas da energia de ativação ΔG_c , porém a importância dessa grandeza no mesmo é de notável significância, ficando claro que a influência da pressão nos parâmetros estruturais das ligas de alumínio, se apresenta como um reflexo da influência da pressão na energia de ativação proposta nesse trabalho, como se pode ver pela comparação do gráfico da Figura 6.5 com os das Figuras 6.6, 6.7 e 6.8.

6.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO NA INSTABILIDADE DA INTERFACE

Tomando todas as considerações feitas na seção 4.3 tem-se que as condições que determinam a estabilidade da interface em crescimento podem ser obtidas pela equação (4.11), reproduzida a seguir:

$$f' = -\frac{d(\Delta G)}{dz} \quad (6.6)$$

E considerando também as considerações feitas na seção 5.2 tem-se que a influência da pressão na energia livre da interface pode ser obtida pela equação:

$$\Delta G = -|\Delta S|(\Delta T) + V'_0 \Delta p \quad (6.7)$$

Então substituindo a equação (6.7) em (6.6) tem-se:

$$f' = -\frac{d}{dz}(-|\Delta S|(\Delta T) + V'_0 \Delta p) \quad (6.8)$$

Considerando o alumínio líquido com um fluido incompressível, a variação de pressão produzida no fluido em equilíbrio se transmite integralmente para todos os pontos do fluido, portanto a variação de pressão não varia com a posição e pode ser considerada constante na equação (6.8):

$$f' = |\Delta S| \frac{d(\Delta T)}{dz} - \Delta p \frac{dV'_0}{dz} \quad (6.9)$$

Já o volume da interface varia com a temperatura, que por sua vez varia com a posição a frente da mesma devido ao gradiente de temperatura. Da mesma forma que a entropia não varia com a posição, o volume também não varia com a mudança de fase, pois a interface por definição é o limiar entre as fases sólida e líquida. Dessa forma o volume varia apenas com a temperatura devido à dilatação térmica dada por:

$$V'_0 = V_0(1 + \gamma\Delta T) \quad (6.10)$$

A variação da temperatura é dada pelo próprio gradiente de temperatura G_T então:

$$T_q = T_0 + G_T z$$

$$\Delta T_q = G_T \Delta z \quad (6.11)$$

Onde T_0 é a temperatura de um ponto de referência na interface. Dessa forma a variação no volume é obtida substituindo a equação (6.11) em (6.10)

$$V'_0 = V_0(1 + \gamma(G\Delta z)) \quad (6.12)$$

E substituindo (6.12) em (6.9) e derivando:

$$f' = |\Delta S|(mG_c - G) - \Delta p V_0 \gamma G \quad (6.13)$$

Fazendo uma simples análise dimensional pode-se perceber que o segundo termo do lado direito da equação (6.13) tem dimensão de força:

$$\Delta p V_0 \gamma G = \frac{N}{m^2} m^3 \frac{1}{K} \frac{K}{m} = N \quad (6.14)$$

Então este termo pode ser entendido como uma força motora exercida pela pressão que afeta o crescimento da perturbação na interface. Pode-se perceber também que as constantes do segundo termo da equação (6.13) não mudam de sinal durante o processo, de modo que a orientação do gradiente de temperatura determinará o sentido da influência da pressão na estabilidade da interface, estabilizando a interface durante o crescimento colunar ($G > 0$) e desestabilizando a interface durante o crescimento equiaxial ($G < 0$), ou seja, durante o crescimento colunar a pressão cria uma condição energeticamente menos favorável, com relação às mesmas condições sem pressão, para o desenvolvimento de uma interface instável, e durante o crescimento equiaxial essas condições são energeticamente mais favoráveis para o desenvolvimento da instabilidade da interface. Esse efeito já foi relatado em (MING, LIWEI e LIXING, 2011) onde a morfologia dendrítica de ligas de Al-Si solidificada sob pressão de 5 GPa se mostrou menos evidente em comparação com a mesma liga solidificada sem pressão indicando uma interface mais estável.

Durante a solidificação ao final da nucleação se inicia o processo de crescimento da fase sólida, as variáveis que descrevem esse crescimento são as que descrevem a evolução do sistema em um regime fora do equilíbrio, essas possuem uma natureza

dinâmica como as taxas de crescimento e de resfriamento. Entretanto a pressão também produz um efeito nas variáveis dinâmicas de natureza essencialmente mecânica.

Na fundição por gravidade durante a extração de calor que ocorre do fundido para o molde e em seguida do molde para o ambiente, a temperatura do fundido está diminuindo enquanto que a do molde está aumentando, o que provoca uma dilatação nas paredes do molde e uma contração no metal que está sendo solidificado. A combinação desses dois efeitos produz um espaço vazio entre o molde e o sólido que é preenchido por uma camada isolante de gases, que por sua vez causa uma diminuição nas taxas de extração de calor o que provoca uma diminuição no gradiente de temperatura G_T , e na velocidade de avanço da interface V .

Além disso, observa-se que quando o metal líquido é vazado na cavidade do molde, não existe apenas o contato compacto na interface metal-molde mas também existe uma resistência ao contato devido a tensão superficial, oxidação superficial, e rugosidade do molde (MIRBAGHERI, SHRINPARVAR e CHIRAZI, 2007), e essa resistência ao contato provoca uma resistência térmica. A resistência térmica é descrita pelo coeficiente de transferência de calor interfacial, sendo que o mesmo varia durante a solidificação e depende de fatores (PRABHU, KUMAR e VENKATARAMAN, 1994), como fluidez do metal líquido e afinidade metal/molde além de outros, porém para o caso da fundição por pressão esse efeito não existe, pois a pressão aplicada é suficiente para manter o metal em contato com o molde durante todo o processo, aumentando assim o coeficiente de transferência de calor interfacial, como mostra (SEKHA, ABBASCHIAN e MEHRABIAN, 1979) e (ZHONGWEI, CUIYING, *et al.*, 2011).

Então independente dos efeitos termodinâmicos, o gradiente de temperatura e a velocidade de avanço da interface em uma fundição com pressão será sempre maior em comparação com o mesmo processo sem a aplicação de pressão. Dessa forma a pressão afeta a solidificação por meio de efeitos termodinâmicos que afetam as condições energéticas e as propriedades do sistema, e por efeitos mecânicos que afetam os parâmetros dinâmicos da solidificação.

Contudo independente do efeito mecânico da pressão ser predominante durante o crescimento a pressão como variável termodinâmica afeta as condições iniciais da solidificação e continua afetando o processo de solidificação mesmo durante o crescimento assim como mostrado na equação (6.13), e esse efeito pode até sobrepor os efeitos das variáveis dinâmicas como indica os experimentos de (MING, LIWEI e LIXING, 2011). Para ilustrar esse efeito considere a equação que descreve o crescimento dendrítico secundário dado por (KATTAMIS e FLEMINGS, 1965) e (BOWER, BRODY e FLEMINGS, 1966):

$$\lambda_2 = 5.5(Mt_f)^{1/3} \quad (6.15)$$

Onde λ_2 é o espaçamento dendrítico secundário, M é um parâmetro que depende da capilaridade, da difusibilidade e das composições das fases sólida e líquida, e t_f é o tempo de solidificação, que é definido como o tempo que cada braço dendrítico está em contato com líquido e é, portanto função da taxa de crescimento, do gradiente de temperatura e da composição da liga. O valor de M pode variar em até uma ordem de grandeza, porém como seu efeito sobre λ_2 depende de sua raiz cúbica as diferenças são relativamente pequenas quando comparadas com a dispersão a ser esperada nas medidas

experimentais (KURTZ e FISHER, 1992). Tais resultados estão apresentados na Figura 6.9 para uma liga Al-Cu 4.5%:

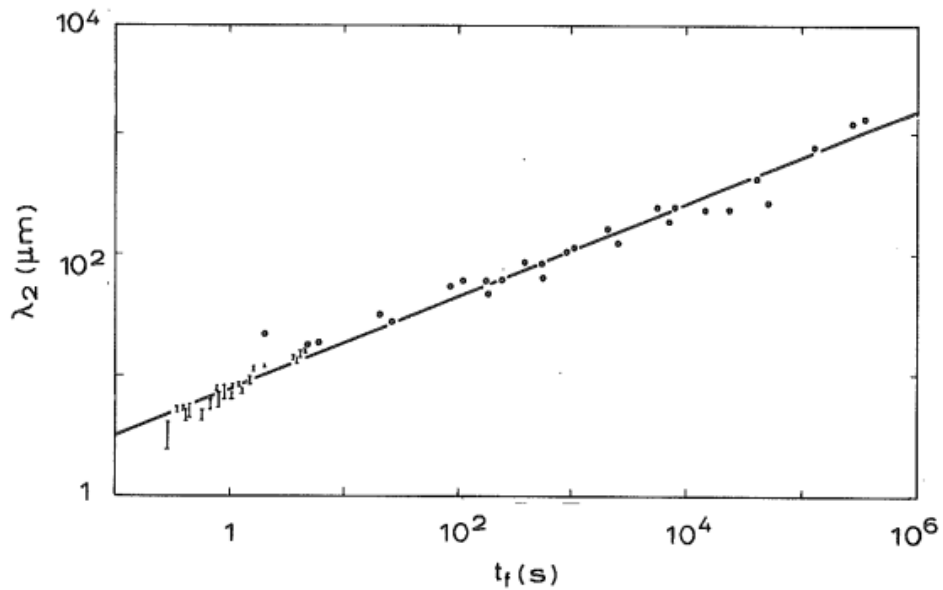


Figura 6.9 Espaçamento secundário como função do tempo de solidificação (KATTAMIS e FLEMINGS, 1965).

Porém ao se considerar a influência da pressão no espaçamento dendrítico secundário, em alguns casos pode ser observado um comportamento que aparentemente diverge do comportamento previsto na equação (6.15), como por exemplo o gráfico da Figura 6.10 produzido em trabalhos passados do autor do presente trabalho (SILVA, 2015), que mostra a relação entre a pressão aplicada durante o squeeze casting e o espaçamento dendrítico secundário em ligas diluídas do sistema Al-Zn:

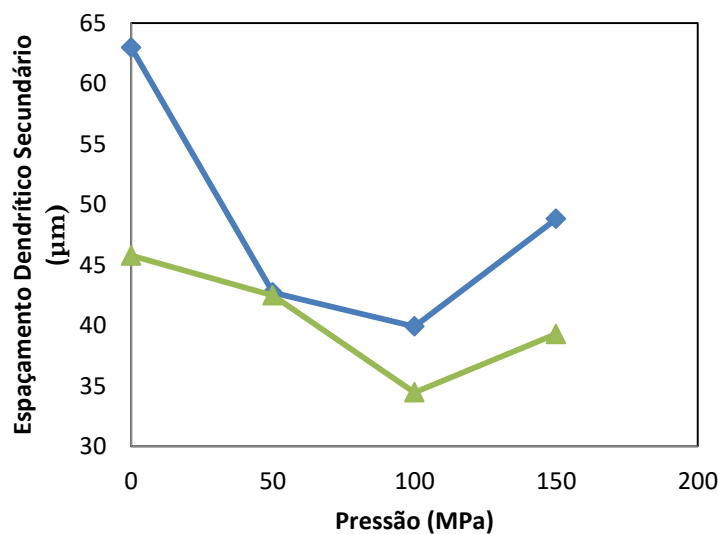


Figura 6.10 Variação do espaçamento dendrítico secundário em função da variação da pressão para as ligas Al-1%Zn e Al-5%Zn (SILVA, 2015).

A aplicação da pressão melhora o contato entre o fundido e o molde aumentando as taxas de solidificação e de resfriamento diminuindo assim o tempo de solidificação, o que de acordo com a equação (6.15) causa uma diminuição no espaçamento dendrítico secundário, como se pode observar no gráfico, porém esse comportamento só é observado até a aplicação de 100 MPa, ao aplicar 150 MPa de pressão no sistema se observa que as dendritas apresentam uma estrutura mais grosseira, com um aumento no espaçamento dendrítico. Esse mesmo comportamento foi relatado para outras ligas, como mostrado em (OLIVEIRA, FERREIRA, *et al.*, 2019) para a liga Al-5,5%Si-3%Cu, com a temperatura de vazamento de 740 °C, como mostra a Figura 6.11:

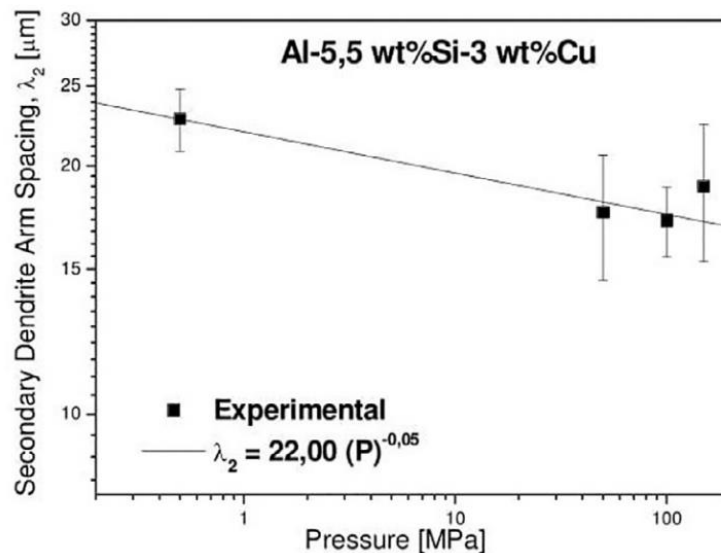


Figura 6.11: Espaçamento dendrítico secundário em função da pressão para a liga Al-5,5%Si-3%Cu (OLIVEIRA, FERREIRA, *et al.*, 2019).

De acordo com o modelo de (KATTAMIS e FLEMINGS, 1965) o espaçamento dendrítico secundário poderia ser aumentado alterando as condições da solidificação aumentando assim o tempo de solidificação, mas o aumento da pressão de 100 MPa para 150 MPa não poderia aumentar o tempo de solidificação, o esperado seria que o mesmo continuasse a diminuir ou que não variasse, tendo em vista que ao aumentar a pressão o contato entre o fundido e o molde melhoraria ainda mais. Então a única possibilidade aceitável é que a pressão causou uma variação no parâmetro M , que depende das propriedades do sistema.

Essa explicação considerada aqui como a mais plausível para o comportamento das curvas das Figuras 6.10 e 6.11, se encontra em acordo com o modelo proposto, tendo em vista que a capilaridade e a difusibilidade dos materiais são propriedades que estão relacionadas com as grandezas afetadas pela pressão discutidas neste trabalho como: temperatura, densidade de energia superficial, energia de ativação e etc. Além disso, a repressão do crescimento dendrítico com o aumento da pressão também é

prevista pela equação 6.13, que mostra que o aumento da pressão cria uma condição energeticamente menos favorável para a desestabilização da interface durante o crescimento colunar. Naturalmente a equação 6.13 é uma aproximação meramente heurística e qualitativa que não leva em conta os efeitos de capilaridade e nem o efeito total da pressão no sistema, sendo que a abordagem quantitativa apropriada deve levar em conta variáveis e fatores diversos, assim como todo o processo desde o início da formação da instabilidade na interface, até o momento final em que a microestrutura se encontra totalmente formada.

Por fim nesse capítulo as equações obtidas foram analisadas, quantificadas e comparadas com resultados experimentais publicados na literatura, onde foi possível constatar que as mesmas explicam e descrevem corretamente a influência da pressão na energia de ativação.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado a influencia da pressão como variável termodinâmica na energia de ativação da nucleação, onde se concluiu que:

- A pressão altera o estado energético do embrião provocando uma redução do seu raio crítico, e consequentemente causando a redução na energia de ativação estimulando assim a nucleação;
- As equações propostas nesse trabalho divergem do proposto na literatura, de modo que a presente proposta engloba o modelo existente acrescentando ao mesmo uma contribuição extra;
- Ao ser quantificada a contribuição proposta nesse trabalho se mostrou muito mais significativa que o proposto na literatura, mudando drasticamente o que se entendia por efeito termodinâmico da pressão na solidificação;
- A pressão afeta o super-resfriamento durante a solidificação;
- A pressão continua a influenciar termodinamicamente o sistema durante os primeiros estágios do crescimento, estabilizando a interface sólido/líquido e assim inibindo a morfologia dendrítica durante o crescimento colunar, e desestabilizando a interface estimulando a morfologia dendrítica durante o crescimento equiaxial.

Bibliografia

- ASTHANA, R.; DRENCHEV, L.; SOBCZAK, J. J. Effect of pressure on solidification of metallic materials. **International Journal of Cast Metals Research**, p. 1-14, 2012.
- AZIZ, M. J. Pressure and Stress Effects on Diffusion in Si. **Trans Tech Publications**, p. 1-10, 1998.
- BOWER, T. F.; BRODY, H. D.; FLEMINGS, M. C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification. **AIME MET SOC TRANS**, p. 624-634, 1966.
- CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. Republica de Singapura: John Wiley & Sons, 1985.
- CAMPOS, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978.
- GARAI, J.; JIUHUA, C. Pressure effect on the melting temperature. **Cornel University**, p. 1-12, 2009.
- GARCIA, A. **Solidificação Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2011.
- GREINER, W.; NEISE, L.; STÖCKER, H. **Thermodynamics and statistical mechanics**. New York: Springer-Verlag, 1995.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, D.; WALKER, R. **Fundamentos de Física, Volume 2**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2009.
- HAN, Z. et al. A quantitative model for describing crystal nucleation in pressurized solidification during squeeze casting. **Scripta Materialia**, p. 215-218, 2012.
- HÄNSTRÖM, A.; LAZOR, P. High pressure melting and equation of state of aluminium. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 209-215, 2000.
- HU, H. Squeeze Casting of Magnesium Alloys and their Composites. **J. Mater.**, p. 1579-1589, 1998.
- JOZSEF, G., & CHEN, J. (2009). Pressure effect on the melting temperature. arXiv:0906.3331.
- KATTAMIS, T. Z.; FLEMINGS, M. C. Dendrite morphology, microsegregation, and homogenization of lowalloy steel. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, p. 992, 1965.
- KURTZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification**. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications Ltd, 1992.
- LIMA, R. A. **Influência de Parâmetros Operacionais na Macroestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas do Sistema Al-Zn. Dissertação**. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil, Setembro 2014. 69f.
- MALEKI, A.; SHAFYEI, A.; NIROUMAND, B. Effect of squeeze casting parameters on microstructure of LM13 alloy. **journal of materials processing technology**, p. 3790-3797, 2009.

- MEHRER, H. **Diffusion in Solids**. Berlin: Springer, 2007.
- MING, L.; LIWEI, Z.; LIXING, L. Effects of High Pressure on the Solidification Microstructure of Al-Si Alloy. **Advanced Materials Research**, p. 14–19, 2011.
- MIRBAGHERI, S. M. H.; SHRINPARVAR, M.; CHIRAZI, A. Modeling of metalo-static pressure on the metal–mould interface thermal resistance in the casting process. **Materials & design**, p. 2106-2112, 2007.
- MURAKAMI, Y. Basis and Industrial technology of Aluminium. **Japan Aluminum Association**, p. 46-47, 1985.
- NUSSENZVEIG, M. H. **Curso de Física Básica 2**. 5ª ed. ed. Rio de Janeiro: Editora Blucher, 2014.
- OBIEKEA, K.; AKU, S. Y.; YAWAS, D. S. Influence of pressure on the mechanical properties and grain refinement of die cast aluminum A1350 alloy. **Advances in Applied Science Research**, p. 3663-3673, 2012.
- OLIVEIRA, R. et al. Effect of Squeeze Casting on Microhardness and Microstructure of Al-3Cu-xSi Alloy. **Materials Research**, p. 1516-1439, 2019.
- PRABHU, K. N.; KUMAR, S. A.; VENKATARAMAN, N. Effect of Coating/Mold Wall/Casting Thickness on Heat Transfer and Solidification of Al-Cu-Si Alloy (LM-21) in Cast Iron Molds. **Transactions of the American Foundrymen's Society**, p. 827-832, 1994.
- RAPPAZ, M.; DANTZIG, J. A. **Solidification**. Boca Raton: Taylor and Francis Group, LLC, 2009.
- SEKHA, J. A.; ABBASCHIAN, G. J.; MEHRABIAN, R. Effect of pressure on metal-die heat transfer coefficient during solidification. **Materials Science and Engineering**, p. 105-110, 1979.
- SHOUXUN, J. et al. Microstructural Evolution and Solidification Behavior of Al-Mg-Si Alloy in High-Pressure Die Casting. **Metallurgical and Materials Transactions**, p. 44-47, 2013.
- SILVA, D. V. **Influência de parâmetros operacionais na microestrutura e propriedade mecânicas de ligas diluídas de sistema Al-Zn solidificadas através do processo squeeze casting**. *Dissertação*. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, Brasil, Janeiro 2015. 71f.
- STALEY, J. T.; LEGE, D. J. Advances in aluminium alloy products for structural applications in transportation. **J. Physique IV**, p. 179-190, 1993.
- THARUMARAJAH, A. Benchmarking Aluminium Die Casting Operations. **Resources, Conservation and Recycling**, p. 1185-1189, 2008.
- TOULOUKIAN, Y. S. et al. **Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys**. New York: Springer Science+Business Media, 1975.
- YANG, Y. et al. Effects of Process Parameters on the Macrostructure of a Squeeze-Cast Mg-2.5 mass%Nd Alloy. **Materials transactions**, p. 2820-2825, 2009.
- ZHONGWEI, C. et al. Effect of solidification pressure on the interface heat transfer coefficient in counter-gravity casting. **Advanced Materials Research**, p. 649-652, 2011.

