

BR8817876
INIS-BR--1181

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DA CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE
NO ESTADO SÓLIDO $UAl_3 + Al - UAl_4$

Cecílio Alvares da Cunha

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Tecnologia Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

SÃO PAULO
1986

CECÍLIO ALVARES DA CUNHA

ESTUDO DA CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE
NO ESTADO SÓLIDO $UAl_3 + Al \longrightarrow UAl_4$

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, SP
I. P. E. N.

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Mestre em Tecnologia Nuclear".



Orientador. PROF. DR. FRANCISCO AMERÓZIO FILHO

Cecílio Álvares da Cunha

R E S U M O

A cinética da transformação de fase $UAl_3 + Al \longrightarrow UAl_4$ foi estudada em duas ligas Al-U, com 31,4% e 33,4% U em peso respectivamente, através de metalografia quantitativa.

Os resultados mostraram que esta transformação é um processo de nucleação e crescimento termicamente ativado, com a nucleação ocorrendo heterogeneamente nas interfaces $UAl_3/Al(\alpha)$ e o crescimento sendo controlado por difusão em volume. A energia de ativação empírica do processo foi determinada, cujo valor médio é da ordem de 54,8 kcal/mol.

Foi verificado que a cinética de crescimento da fase UAl_4 obedece uma lei parabólica.

As interfaces UAl_4/UAl_3 e $UAl_4/Al(\alpha)$ migram em direções opostas, sendo que a velocidade da interface UAl_4/UAl_3 é aproximadamente cinco vezes maior que aquela da interface $UAl_4/Al(\alpha)$.

O coeficiente de difusão química do Al e do U na fase UAl_4 foi avaliado ser da ordem de 10^{-9} cm²/s a 600°C.

INSTITUTO DE ENERGIA NUCLEAR/SP
I. E. M.



Cecilio Alvarez da Cunha

A B S T R A C T

The kinetics of phase transformation $\text{UAl}_3 + \text{Al} \longrightarrow \text{UAl}_4$ of two Al-U alloys, with 31.4 and 33.4 wt % U respectively, was studied by quantitative microscopy.

The results have shown that this transformation is a nucleation and thermally activated growth process. The nucleation occurs heterogeneously at the $\text{UAl}_3 / \text{Al}(\alpha)$ interfaces and growth is controlled by volume diffusion. The empirical activation energy of the process was determined, whose mean value is of about 54.8 kcal/mol.

It was verified that a parabolic growth law is obeyed.

The $\text{UAl}_4/\text{UAl}_3$ and $\text{UAl}_4/\text{Al}(\alpha)$ interfaces migrate in opposite directions, with the $\text{UAl}_4/\text{UAl}_3$ interface velocity being approximately 5 times greater than that of $\text{UAl}_4/\text{Al}(\alpha)$ interface.

The chemical diffusion coefficient of Al and U in the UAl_4 phase were evaluated to be of the order of $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 600°C.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP

ÍNDICE GERAL

| | Pág. |
|--|------|
| I. INTRODUÇÃO | 1 |
| II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 3 |
| A reação peritética e a reação peritetóide | 3 |
| As bases da teoria cinética | 5 |
| Equilíbrio estável e metaestável | 5 |
| Cinéticas químicas, taxa de reação e energia li- vre de ativação | 7 |
| Energia e entropia de ativação | 11 |
| A distribuição da energia térmica de um sistema entre suas partículas | 15 |
| A taxa de um processo simples termicamente ati- vado | 18 |
| Transformações de fase em metais e ligas | 20 |
| Considerações gerais | 20 |
| Transformações difusionais | 22 |
| Nucleação | 24 |
| Nucleação homogênea e heterogênea | 24 |
| A teoria clássica da nucleação homogênea | 25 |
| Nucleação heterogênea no estado sólido | 31 |
| Teoria do processo de crescimento difusional | 36 |
| Crescimento de uma fase em sistemas de dois com- ponentes | 36 |
| Cinética de transformações difusionais | 39 |
| Tratamentos aproximados de cinéticas de precipi- tação | 42 |
| Avaliação empírica de cinética de transformações de fase | 45 |
| A equação e a constante de taxa | 45 |

| | | |
|------|---|-----|
| | Equações empíricas de taxa para reações hetero- gêneas | 47 |
| | Fator frequência e energia de ativação empírica | 50 |
| III. | MATERIAIS E MÉTODOS | 53 |
| | Ligas Al-U | 53 |
| | Tratamentos térmicos | 53 |
| | Metalografia | 55 |
| | Microscopia ótica e eletrônica | 55 |
| | Metalografia quantitativa | 56 |
| | Ensaio de microdureza | 58 |
| IV. | RESULTADOS | 59 |
| | Observações microestruturais | 59 |
| | Medidas de microdureza | 73 |
| | Cinética da transformação | 79 |
| | Curvas de transformação isotérmica | 79 |
| | Cinética de crescimento da fase UAl_4 | 84 |
| V. | DISCUSSÃO | 91 |
| | Nucleação | 93 |
| | Crescimento | 94 |
| VI. | CONCLUSÕES | 99 |
| VII. | SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS | 100 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 101 |

A utilização de ligas Al-U para a fabricação de núcleos de elementos combustíveis planos empregados em reatores de pesquisa (tipo MTR - Materials Testing Reactors) já é de longa data conhecida, tendo sido, pois, motivo de inúmeros trabalhos em diversos Centros de Pesquisa face o interesse despertado pelas referidas ligas.

Tais elementos combustíveis são constituídos de um núcleo de liga Al-U revestido de alumínio, normalmente Al-1100, sendo o contato núcleo-revestimento bastante íntimo, face ao processo de caldeamento mecânico empregado. É importante observar que a escolha do alumínio para fabricação desse tipo de elemento combustível se deve a algumas características bastante favoráveis do mesmo, tais como: baixa secção de choque de absorção de neutrons térmicos ⁽⁴⁾⁽⁵⁾, facilidade de reprocessamento e baixo custo ⁽⁵⁾. Convém salientar, entretanto, que essas ligas não podem ser utilizadas em reatores que operam em temperaturas elevadas, em virtude da baixa resistência à corrosão e da baixa resistência mecânica do alumínio empregado no revestimento dos elementos combustíveis ⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

A observação da literatura referente às ligas Al-U revela que grande parte dos trabalhos efetuados ocupou-se com questões ligadas à fabricação do elemento combustível, como por exemplo, as características de trabalhabilidade destas ligas ⁽⁶⁾⁽⁷⁾, relações entre a plasticidade do núcleo e do revestimento ⁽⁷⁾, adição de um terceiro elemento de liga que suprima a transformação $UAl_3 \rightarrow UAl_4$ e, portanto, melhore a plasticidade da mesma ⁽⁶⁾⁽⁸⁾.

De um modo geral, um estudo mais abrangente das ligas Al-U foi efetuado por Boucher ⁽⁹⁾, que estudando uma larga faixa de composições (5 a 70% U em peso) acompanhou o cozescimento do eutético $UAl_4 + Al$ e investigou a extensão do domínio de homogeneidade do composto UAl_4 , além do fato de ter efetuado um estudo qualitativo da cinética da reação no estado sólido $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$, com e sem adição de um terceiro elemento de liga (no caso Si) que estabilize o composto UAl_3 e, portanto, suprima

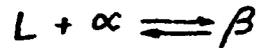
a reação em questão.

Importante contribuição neste campo também foi dada por Nazaré, Ondracek e Thummler ⁽¹⁰⁾ que, estudando combustíveis do tipo dispersão UAl_x-Al , obtidos por Metalurgia do Pó, acompanharam a cinética da reação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ através de determinações da fração transformada em função do tempo, tendo, inclusive, estimado a energia de ativação do processo.

Assim, o presente trabalho tem por propósito discutir a cinética desta transformação de fase no estado sólido — $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ — e foi motivado não somente pela aplicação já consagrada das ligas Al-U, mas também pela possibilidade de se investigar mais detalhadamente este tipo de transformação.

A REAÇÃO PERITÉTICA E A REAÇÃO PERITETÓIDE

Para caracterizarmos estas reações utilizaremos as definições fornecidas por Rhines ⁽³⁾, onde se conceituam os Sistemas Peritéticos e Peritetóides Binários. Assim, as reações do tipo peritéticas, correspondentes ao grupo das reações invariantes, são aquelas em que uma fase se decompõe, com a elevação da temperatura, em duas novas fases. Frise-se neste ponto que as reações do tipo eutético são todas caracterizadas pela decomposição de uma fase em duas novas fases, com o abaixamento da temperatura. A reação peritética conciste propriamente da decomposição, sob aquecimento, de uma fase sólida em uma fase líquida e uma nova fase sólida:



Em outras palavras, a fase sólida funde-se incongruamente, isto é, com decomposição. Este tipo de reação esta representado na fig. 1, onde a fase β de composição peritética (ponto p) funde-se decompondo-se em $L + \alpha$ de composição l e a respectivamente, na temperatura da reação peritética.

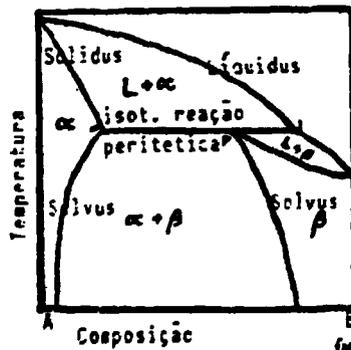


Fig.1 - Diagrama de equilíbrio binário ilustrando a reação peritética.

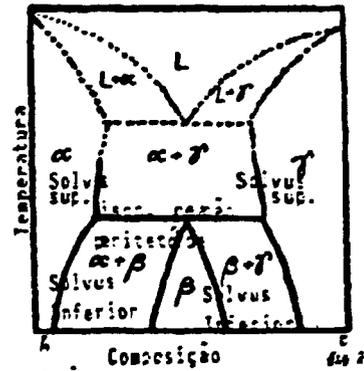
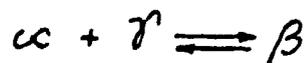


Fig.2 - Diagrama de equilíbrio binário ilustrando a reação peritetóide.

Analogamente define-se a reação peritetóide, com a diferença de que nesta apenas fases sólidas estão envolvidas:



A fase sólida β , sob aquecimento, decompõe-se em duas novas fases sólidas. Trata-se, pois, de uma espécie de transformação incongruente no estado sólido. Este tipo de reação está representado na fig. 2.

Observando-se o diagrama de equilíbrio Al-U, fig.3, constatamos o ponto eutético (13% U - 640 °C) e o ponto peritético (68,8% U - 730 °C). Contudo, como se sabe, as reações peritéticas são muito lentas e para as condições práticas de resfriamento de uma liga tal reação é suprimida, fazendo com que se obtenha, na temperatura ambiente, compostos termodinamicamente instáveis. Assim, a tendência em tais sistemas é a transformação para o composto de equilíbrio.

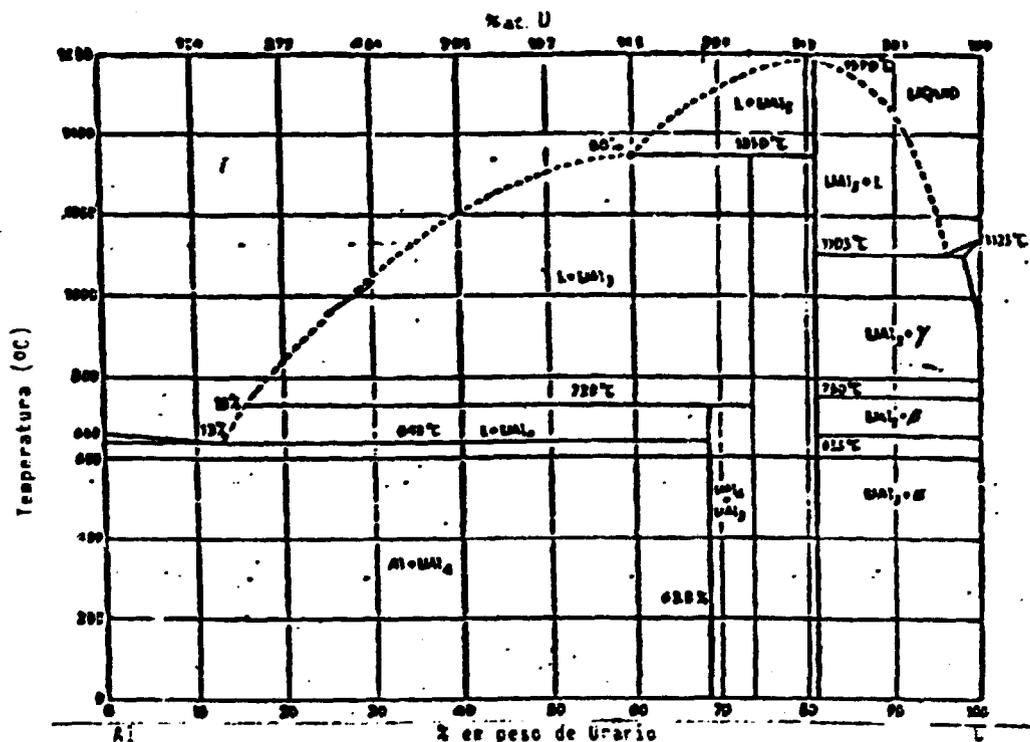


Fig.3 - Diagrama de equilíbrio Al-U.

Em nosso caso, para a faixa de composições de interesse, observa-se a transformação de fase no estado sólido $UA13 + Al \rightarrow UA14$, que não pode ser caracterizada como reação peritética, embora se observe uma grande similaridade com reações deste tipo.

É importante observar que tal similaridade é verificada pela comparação com outras transformações peritetóides cujas cinéticas já foram estudadas e que, em particular, os trabalhos de Schulson e Graham ⁽¹¹⁾ no sistema Zr-Al, bem como os trabalhos de Berthiaume e Wyatt ⁽¹²⁾⁽¹³⁾, e Kimmel, Tomer e Bar-Or ⁽¹⁴⁾ no sistema U-Si muito contribuíram para a interpretação dos resultados obtidos no presente trabalho.

AS BASES DA TEORIA CINÉTICA ⁽¹⁾

Equilíbrio Estável e Metaestável

Um sistema à temperatura e pressão constantes (T e P, respectivamente) está em equilíbrio quando sua energia livre de Gibbs é mínima. Assim, uma configuração de equilíbrio de um sistema é caracterizada por

$$dG_{T,P} = 0 \quad (1)$$

em que dG representa a variação em G associada com uma variação infinitesimal no sistema e os sufixos denotam as variáveis mantidas constantes. Explicitamente dG é dado por

$$dG_{T,P} = dU + PdV - TdS \quad (2)$$

onde U é a energia interna, V o volume e S a entropia.

Assim, um sistema encontra-se em equilíbrio estável quando sua energia livre é o menor valor possível consistente com as condições externas impostas. Matematicamente isto significa que a equação (1) é satisfeita, porém para valores numericamente maiores que o valor de G associado com a configuração estável, o sistema é dito estar em equilíbrio metaestável.

Apenas configurações estáveis ou metaestáveis são desenvolvidas na prática. Se de alguma maneira um sistema fosse produzido em outro estado, qualquer leve distúrbio (sempre presente na forma de flutuações térmicas) reduziria G e conseqüentemente o sistema caminharia para uma situação de maior estabilidade. Por outro lado, em estados estáveis ou metaestáveis, pequenas

flutuações aumentam G , originando uma força restauradora que se opõe à mudança (ou transformação) e assim, pequenas variações no sistema tem apenas uma existência transiente.

Qualquer rearranjo de átomos, íons ou moléculas de um sistema que se dá a partir de uma configuração metaestável para outra de menor energia livre é designada como uma transformação, reação ou transição. O produto de uma transformação não precisa ser uma configuração estável; ele pode ser um segundo estado metaestável de menor energia livre que o primeiro; sendo ainda possível para este produto submeter-se a uma posterior transformação para uma configuração mais estável e esta sequência pode ser repetida até que a forma estável seja alcançada. Note-se que uma transformação pode envolver um completo rearranjo de cada partícula do sistema, ou apenas uma fração das partículas pode ser afetada.

O resultado macroscópico de uma transição é alcançado através de um grande número de repetições de um ou mais processos atômicos básicos. Os processos elementares variam desde o movimento de átomos individuais, como em difusão, até mecanismos complicados envolvendo o movimento cooperativo de muitos átomos.

Pelo fato de que estes processos atômicos básicos, em geral, não se dão numa única etapa e nem através de um único mecanismo simples, muitas dificuldades são encontradas na prática para avaliá-los. Note-se, a título de exemplo, que numa experiência envolvendo difusão, onde é razoavelmente certo que difusão pela rede ocorre através de saltos individuais de átomos para posições vacantes vizinhas, simultaneamente está ocorrendo difusão através da superfície, dos contornos de grão, bem como ao longo das discordâncias presentes no material, todos contribuindo para o fluxo observado ao final do experimento.

Reações homogêneas são aquelas que ocorrem no interior de uma única fase. Reações heterogêneas envolvem duas ou mais fases e a reação ocorre nos contornos das fases. A maioria das transformações no estado sólido são heterogêneas e pelo me-

nos duas etapas envolvendo os mecanismos atômicos básicos são exigidas: (a) transporte de átomos para o contorno da fase e (b) reação no contorno.

Cinéticas Químicas, Taxa de Reação e Energia Livre de Ativação

Como se sabe, sob condições apropriadas, podem-se utilizar teorias desenvolvidas para descrever cinéticas de reações químicas estendendo-as para fenômenos análogos tais como di fusão (2).

Inicialmente é importante observar que nem todas as partículas de um sistema submetido a uma transformação reagem imediatamente e ao mesmo tempo. Se assim fosse, em qualquer instante durante uma reação todas as partículas estariam em alguma configuração intermediária e nem a configuração inicial ou final seriam detectáveis (1). A observação mostra que reagentes e produtos coexistem através da transformação. Evidentemente, em qualquer instante uma fração extremamente pequena (não mensurável) do total de partículas disponíveis para reação está realmente no processo de transformação, enquanto a grande maioria encontra-se completamente transformada ou não transformada.

Para que uma transformação ocorra $\Delta G = (G_F - G_I)$ deve ser negativo. Contudo, muitos sistemas metaestáveis (potencial termodinâmico finito) são capazes de existir indefinidamente nesta condição. Assim, verifica-se que, embora a condição $\Delta G < 0$ seja necessária para que uma transformação aconteça, ela não é evidentemente uma garantia que esta se processará a uma taxa sensível.

Conforme mencionado na literatura (1), existe de fato uma larga faixa de reações onde não há correlação entre o potencial termodinâmico e a taxa de reação, sendo tal fato muito bem ilustrado pela influência de catalizadores. O balanço de um equilíbrio químico não é alterado pela presença de catalizadores mostrando que a mudança de energia livre acompanhando a reação não é alterada. Vê-se, portanto, que a cinética de uma reação é

determinada largamente por outros fatores que não potencial termodinâmico. Para se isolar estes fatores é necessário considerar os estados através dos quais um sistema passa durante a transformação.

Embora apenas os estados terminais de uma reação representem configurações de equilíbrio (e, portanto, aplica-se a termodinâmica clássica e a mecânica estatística), Eyring e seus colaboradores ⁽¹⁵⁾ abordaram o problema dos estados intermediários como uma condição de quase-equilíbrio. Tal teoria é também conhecida como "Teoria do Estado de Transição" e o seu pressuposto fundamental é a suposição de propriedades termodinâmicas para estados de não-equilíbrio.

Christian ⁽²⁾ sintetiza as suposições básicas desta teoria como segue:

(a) A reação é caracterizada por alguma configuração inicial que progride para a configuração final através de uma contínua mudança de coordenadas. Esta mudança constitui o passo unitário do processo. As configurações inicial e final são estados estáveis situados em mínimos relativos no campo de energia, de maneira que um sistema em um destes estados tende a retornar para sua posição original quando lhe é causado um pequeno deslocamento.

(b) Há uma barreira de energia entre os estados inicial e final ao longo de qualquer caminho de reação e o mais favorável será geralmente aquele para o qual a barreira de energia é menor. O máximo de energia ao longo do caminho mais favorável da reação estará em um menor nível de energia que os pontos adjacentes existentes nos outros caminhos da reação e, portanto, este máximo será um "ponto de sela" no campo de energia. É usualmente assumido que há apenas um "ponto de sela" ao longo do caminho da reação escolhido; esta suposição parece razoável, embora nenhuma prova concreta possa ser dada. O campo de energia referido era originalmente considerado ser o campo de energia potencial, todavia, desenvolvimentos posteriores tem mostrado que devemos considerar energias livres.

(c) Há uma configuração crítica intermediária entre os estados inicial e final, a qual está situada no máximo de energia (estritamente o máximo de energia-livre) do caminho da reação. Esta configuração é chamada de complexo ativado ou estado ativado e tão logo tenha sido obtida há uma alta probabilidade da reação prosseguir até se completar. Tal situação é descrita através da fig. 4.

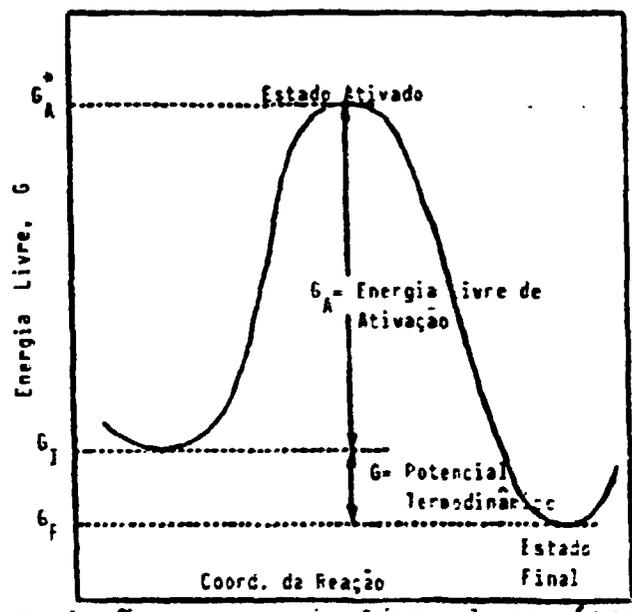


Fig.4 - Variação na energia livre de um átomo à medida que ele toma parte em uma reação. A "coordenada da reação" é qualquer variável que defina o progresso ao longo do caminho da reação.

(d) Os reagentes presentes no sistema no estado inicial são considerados como estando em equilíbrio com os complexos ativados G^\ddagger , muito embora estes não formem estados de equilíbrio.

(e) Assume-se que o complexo ativado possui todas as propriedades de uma configuração normal de equilíbrio, exceto que ele não tem o grau de liberdade correspondente ao movimento vibracional ao longo do caminho da reação. Tal movimento vibracional conduz de fato à decomposição do complexo para formar a configuração estável final. No lugar deste grau de liberdade vibracional, podemos então supor que o complexo tenha um grau adicional de liberdade correspondente ao movimento translacional ao

longo do caminho da reação. A velocidade da reação é determinada pela taxa com que os produtos se formam a partir do complexo ativado, isto é, pela taxa com que os complexos ativados atravessam ao longo do caminho da reação sobre o topo da barreira de energia.

Obviamente que uma condição necessária para que um átomo venha a tomar parte na transformação é que ele tenha suficiente energia livre para que possa alcançar o estado de transição e, então, vencer a barreira de energia livre da reação.

Formulando o que foi dito anteriormente através de uma equação, pode-se dizer que a energia livre de um átomo (ou grupo de átomos) no estado de transição, relativamente ao valor médio da energia livre no estado inicial, não deve ser menor que

$$G_A = (G_A^+ - G_I) \quad (3)$$

onde G_A é a "energia livre de ativação" da reação.

A energia livre adicional necessária para que um átomo ultrapasse esta barreira termodinâmica para a transformação é fornecida pelas flutuações térmicas do sistema. A distribuição de energia entre um conjunto de partículas não é uniforme e em todas as temperaturas acima de 0 °K as partículas estão em movimento. As colisões que resultam deste movimento aleatório produzem grandes variações na energia das partículas individualmente e, obviamente, flutuações com o tempo na energia de qualquer partícula do sistema. Em qualquer instante o conjunto apresenta um largo espectro de energias e algumas partículas têm energia bastante superior ao valor médio do sistema. Aquelas com energia livre maior (ou eventualmente igual) que G_A irão se transformar. Aquelas com insuficiente energia livre deverão esperar até que recebam a necessária energia de ativação a partir de flutuações térmicas. O processo ora descrito é denominado "ativação térmica".

Neste ponto é importante observar que o conceito de uma barreira de energia de ativação torna possível explicar qualitativamente diversos aspectos sobre a natureza das reações, al

guns dos quais já mencionados. Assim, por exemplo, fica claro que a velocidade de uma reação dependerá grandemente da magnitude da energia livre de ativação e da forma da distribuição de energia resultante do movimento térmico aleatório das partículas. É, portanto, bastante óbvio agora que em qualquer instante apenas uma pequena fração das partículas disponíveis podem, de fato, estar no processo de transformação, uma vez que apenas esta fração de partículas tem energia livre em excesso com respeito à energia livre média do sistema. A persistência de estados metaestáveis por outro lado, deve-se ao fato de que sendo a energia livre de ativação muito grande em comparação com a energia livre média, faz com que a probabilidade de um átomo ganhar suficiente energia livre a partir de flutuações térmicas seja praticamente zero. A independência entre velocidade da reação e o potencial termodinâmico é também agora compreensível, bastando para tanto observar-se a fig. 4 que mostra que ΔG e G_A não estão relacionados. Assim, é possível representar-se muitos outros caminhos para a reação iniciando em G_T e terminando em G_F , todos com diferentes energias livres de ativação. Vê-se, pois, que é possível alterar a cinética de uma reação através de G_A , sem alterar a termodinâmica do sistema. Um catalizador age desta forma, permitindo a obtenção de um caminho para a reação que apresente menor energia livre de ativação.

Energia e Entropia de Ativação

Na abordagem de "quase-equilíbrio" é assumido que um dos estados intermediários pelos quais passa a reação - "o estado de transição" - é um estado de quase-equilíbrio e assim tem valores únicos das funções termodinâmicas. Embora o conceito ora mencionado de um estado ativado surja naturalmente da definição de equilíbrio em termos de G , é frequentemente mais conveniente discutir a termodinâmica deste estado em termos de uma energia (interna) de ativação U_A e uma entropia de ativação S_A , sendo que ambos estão relacionados com G_A pela equação clássica

$$G_A = U_A - TS_A \quad (4)$$

A "energia de ativação" U_A é definida como a diferença entre a energia interna de um átomo no estado ativado e outro no estado inicial. De um modo geral a energia interna de um sistema de átomos pode ser considerada como dividida em dois componentes: (a) a energia potencial dos átomos associada com as forças de ligação e (b) a energia cinética do movimento termicamente induzido das partículas. Uma abordagem bastante satisfatória destes dois componentes considera-os independentes e mudanças na energia interna podem ser obtidas através da avaliação destes dois componentes separadamente.

Assim, para os propósitos do presente trabalho é suficiente observar que (a) para a energia de interação o equilíbrio mecânico requer que os átomos no estado inicial e final ocupem posições de mínima energia potencial e, portanto, a referida curva para um átomo durante a transformação deve apresentar um traçado similar àquele para a curva de energia livre, com a diferença de que U_f pode ser maior (reação endotérmica) ou menor (reação exotérmica) que U_i ; (b) para a energia térmica a mecânica quântica permite apenas níveis discretos de energia e, então, podemos supor que os níveis para a energia térmica dos átomos no estado inicial seja $\mathcal{E}_{I,0}, \mathcal{E}_{I,1} \dots \mathcal{E}_{I,i}$ e para o estado ativado $\mathcal{E}_{A,0}, \mathcal{E}_{A,1} \dots \mathcal{E}_{A,i}$. Note-se que o estado fundamental $\mathcal{E}_{I,0}$, também denominado nível de energia do ponto zero representa a energia térmica que cada partícula do sistema tem a 0 °K. A fig. 5 ilustra esquematicamente o que acaba de ser dito.

Dessa forma, verifica-se facilmente que

$$U_A^C = U_A^1 + (\mathcal{E}_{A,0} - \mathcal{E}_{I,0}) \quad (5)$$

onde U_A^0 é denominada de "energia de ativação do ponto zero" e é a energia de ativação que a reação teria se ela ocorresse a 0 °K.

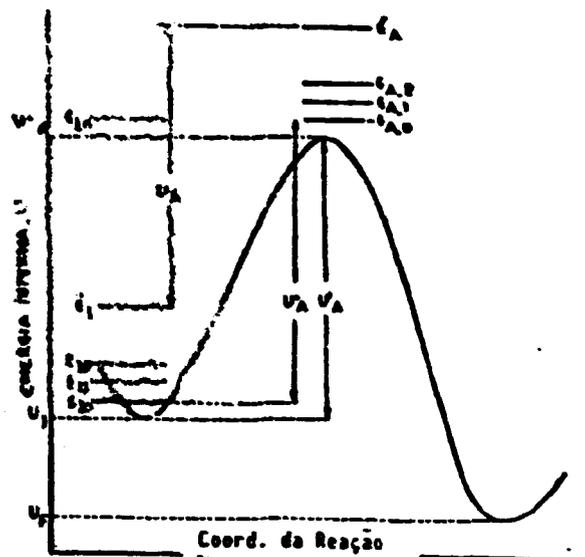


Fig.5 - Variação da energia interna de um átomo para um processo exotérmico. Os níveis de energia térmica para os estados inicial e de transição são mostrados pelas linhas horizontais.

Contudo, à medida que a temperatura é elevada a energia térmica do conjunto de partículas aumenta e os átomos são excitados para níveis mais altos de energia. Devido às flutuações térmicas os átomos são distribuídos entre os níveis de energia permitidos. Supondo que a energia térmica média por átomo no estado inicial a uma dada temperatura T seja \bar{E}_I , analogamente teremos que para o estado ativado esta será \bar{E}_A . Então, observando a fig. 5 é evidente que a energia de ativação àquela temperatura será

$$U_A = U_A^1 + (\bar{E}_A - \bar{E}_I) \tag{6}$$

e portanto,

$$U_A = U_A^0 + (\bar{E}_A - E_{A,0}) - (\bar{E}_I - E_{I,0}) \tag{7}$$

onde $(\bar{E}_I - E_{I,0})$, a energia absorvida ao se elevar a temperatura de 0°K a T, é igual a $\int_0^T C_{V(I)} dT$, com $C_{V(I)}$ sendo o calor específico a volume constante para o estado inicial. Analogamente teremos

$$(\bar{E}_A - E_{A,0}) = \int_0^T C_{V(A)} dT$$

e assim

$$U_A = U_A^0 + \int_0^T (C_{V(A)} - C_{V(I)}) dT \quad (8)$$

Conforme menciona Burke (1), na maioria dos casos há insuficiente evidências sobre a natureza do estado ativado para permitir que $C_{V(A)}$ seja avaliado. Contudo, para processos simples pelo menos, é razoável supor que $C_{V(A)}$ diferirá muito pouco de $C_{V(I)}$ e, portanto, a integral na equação (8) pode ser desprezada em comparação com U_A^0 . Assim, em geral

$$U_A \approx U_A^0 \quad (8a)$$

A Entropia de Ativação é a diferença entre a entropia de um átomo no estado ativado e no estado inicial e é designada S_A . A partir da equação de Boltzmann S_A por átomo é dada por

$$S_A = k \ln W_A/W_I \quad (9)$$

onde k é a constante de Boltzmann, W_A e W_I são os números de complexos associados com o estado ativado e com o estado inicial, respectivamente. Deve-se salientar que mudanças na entropia engloba mudanças na entropia configuracional associada com a mudança na distribuição espacial dos átomos, mudanças na entropia térmica devido aos diferentes caminhos pelos quais a energia térmica é distribuída nos níveis de energia permitidos, mudanças na entropia eletrônica e mudanças na distribuição de outras formas de energia. Não é possível tecer-se comentários genéricos acerca do sinal e da magnitude de S_A . Em princípio é possível calcular S_A para um dado processo atômico, todavia na prática isto já mais pode ser feito.

Assim, a exigência de que um átomo deve ter a energia livre de ativação G_A antes que ele possa participar em uma reação é equivalente às duas condições anteriormente mencionadas: (a) um átomo deve ter uma energia térmica (cinética) pelo menos igual a U_A para permitir superar a barreira de energia potencial;

(b) simultaneamente as exigências de entropia da configuração de transição são satisfeitas. Obviamente que ambas as premissas isoladamente são condições necessárias mas não suficientes, enquanto que a exigência explicitando a energia livre de ativação é uma condição necessária e suficiente.

Face os requerimentos acima mencionados faz-se necessário, no desenvolvimento de uma teoria cinética, saber como a energia térmica é distribuída entre as partículas de um sistema em equilíbrio, porque isto determina o número de átomos que tem suficiente energia térmica para superar a barreira de energia potencial.

A Distribuição da Energia Térmica de um Sistema entre suas Partículas

Cada estado macroscópico de um sistema, definido por valores específicos das variáveis macroscópicas P, T, U, etc., corresponde a um número extremamente grande de estados microscópicos. Na mecânica estatística cada arranjo microscópico distinguível é conhecido como um "complexo" e o número total de "complexos" W associado a um dado estado termodinâmico é a probabilidade daquele estado. Se, por exemplo, um dado sistema tem n_1 átomos de um certo elemento e n_2 átomos de outro elemento, então

$$W = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

onde um único isótopo de cada elemento é suposto estar presente.

Um pressuposto fundamental da mecânica estatística é que cada complexo é igualmente provável de ocorrer, devido ao movimento atômico aleatório que se verifica no sistema. Todos os estados macroscópicos conservativos tem um certo número de complexos. Simples considerações de probabilidade conduzem à conclusão que em sistemas fechados (V e U ctes) o estado mais provável de ser encontrado é aquele com maior W, porque ele pode ser conseguido através de um maior número de caminhos. Em outras pala-

vras, o estado de equilíbrio é aquele de máxima probabilidade.

Um dado estado macroscópico W está relacionado à entropia S através da equação de Boltzmann

$$S = k \ln W$$

Portanto, a condição de equilíbrio acima mencionada de que W seja um máximo é equivalente a fazer S um máximo, que é a condição também requerida pela Segunda Lei da Termodinâmica.

Desta forma, a questão fundamental neste ponto é encontrar o mais provável caminho de distribuição da energia térmica total U_T de tipo não especificado, dado que os níveis de energia permitidos são $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_i$. Então, de acordo com a mecânica estatística, esta distribuição é também a distribuição de energia existente em um equilíbrio metaestável antes da transformação.

Considerando, então, um sistema de volume V , temperatura T e energia térmica U_T fixados e contendo N partículas idênticas forçadas a vibrar ao redor de sítios fixos no cristal, um possível arranjo dos átomos consistiria de n_0 átomos com energia \mathcal{E}_0 , n_1 átomos com energia \mathcal{E}_1 e assim por diante. Tal arranjo deve, pois, satisfazer as seguintes condições:

$$\sum_i n_i = N \quad (10)$$

$$\sum_i n_i \mathcal{E}_i = U_T \quad (11)$$

Conforme mencionado, diversos outros arranjos para os N átomos do sistema poderiam ser propostos, cada um deles produzindo um valor diferente para W . Contudo, a distribuição mais provável é aquele conjunto dos n_0, n_1, \dots que torna W um máximo.

É possível demonstrar-se, então, que:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\mathcal{E}_i/kT}}{\sum_i e^{-\mathcal{E}_i/kT}} \quad (12)$$

Note-se que ao se derivar a equação (12) é assumido por simplicidade que todos os estados quânticos tem diferentes energias. Contudo, a mecânica quântica permite diversos microestados (estados quânticos) com a mesma energia, isto é, sejam degenerados. O número de estados com a mesma energia é denominada de degenerescência g daquele estado. Assim, repetindo a mesma derivação, porém permitindo que todos os níveis sejam degenerados, vem:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (13)$$

A equação (13) descreve a mais provável distribuição de energia térmica em um sistema de N partículas e, de acordo com a suposição do método, é aquela que se verificará em um sistema em equilíbrio. Esta distribuição é conhecida como a de Maxwell-Boltzmann ou a Lei da Distribuição Clássica: a fração de partículas em um sistema possuindo energia ϵ_i é proporcional ao fator de Boltzmann $e^{-\epsilon_i/kT}$. Deve-se observar ainda que ao se derivar esta equação nenhuma restrição é colocada sobre o tipo de energia e, portanto, ela aplica-se à energia total ou às partes componentes desta (vibracional, translacional, rotacional, etc.) tomadas individualmente ou em qualquer combinação.

A somatória do fator de Boltzmann no denominador da equação (13) é chamada de função partição Q e é a mais importante função na mecânica estatística. Uma vez que Q seja conhecido, todas as outras funções termodinâmicas do sistema podem ser calculadas e o equilíbrio químico pode ser expresso de forma simples.

Assim, dispondo-se da Lei da Distribuição Clássica é possível calcular o número de partículas que tem suficiente energia térmica para vencer a barreira de energia potencial U_A^0 , embora ao se proceder este cálculo seja necessário ser mais específico no que concerne ao tipo de energia envolvido na reação sob consideração. Neste sentido observe-se que nos sólidos os átomos

são forçados a oscilar em posições fixas da rede e a energia térmica, então, manifesta-se somente como energia vibracional.

Dessa forma, é possível demonstrar-se então que

$$f = e^{-U_A^0/kT} \quad (14)$$

e os resultados até aqui obtidos podem ser generalizados como se segue: em qualquer sistema a T e V constantes e em equilíbrio, a fração do número total de partículas que tem uma energia térmica não inferior a um valor especificado U_A^0 , medido relativamente à energia do ponto zero, é proporcional a $e^{-U_A^0/kT}$, com a constante de proporcionalidade sendo a unidade em muitos casos.

A Taxa de um Processo Simples Termicamente Ativado

Os resultados até aqui obtidos permitem derivar uma expressão geral para a taxa de uma transformação que envolve um único processo atômico básico, caracterizado por uma única energia de ativação U_A . Assume-se que U_A é independente da temperatura, de maneira que $U_A = U_A^0$ (conforme a equação 8a). A taxa será, então, dada pela fração do número total de partículas que alcança a configuração final na unidade de tempo e será, obviamente, proporcional a:

(a) a frequência com que as partículas "tentam" se transformar. Nos sólidos isto é equivalente à frequência de vibração ν . Nas reações em soluções ou em fases gasosas esta frequência é a de colisões entre as partículas reagentes.

(b) a fração de partículas no estado de equilíbrio inicial que tem energia suficiente para vencer a barreira de potencial dada por $e^{-U_A^0/kT}$.

(c) a probabilidade p que durante o tempo de ativação uma partícula ou partículas tendo a energia requerida satisfaça também as condições geométricas ou outras necessárias para a transformação. Por exemplo, para um átomo mover-se para um sítio vacante adjacente ele deve estar movendo-se na direção do sítio durante o tem

po de ativação; para uma rede cúbica simples isto daria $p = 1/6$.

Assim, à temperatura constante T , a taxa da reação é:

$$\frac{dy}{dt} = p \nu e^{-U_A^0/kT} \quad (15)$$

onde y é a fração transformada.

Para se efetuar uma correlação entre a equação (15) e a idéia anteriormente desenvolvida que a energia livre de ativação G_A determina as taxas de reação, basta observar que existe uma estreita relação entre entropia e probabilidade, conforme enfatizado pela equação de Boltzmann. Desta forma, p é simplesmente a relação entre o número de complexos associados com a configuração de transição e aquele associado com o estado inicial, isto é:

$$p = W_A / W_I \quad (16)$$

e; da equação (9) segue-se que:

$$p = e^{S_A/k} \quad (17)$$

portanto,

$$\frac{dy}{dt} = \nu e^{S_A/k} e^{-U_A^0/kT} \quad (18)$$

Desde que $G_A = U_A - TS_A$ e $U_A = U_A^0$, a equação (18) pode ser escrita como segue:

$$\frac{dy}{dt} = \nu e^{-G_A/kT} \quad (19)$$

Esta equação é a forma mais suscinta da teoria de quase-equilíbrio para expressar taxas de reações. É comum combinar-se ν e S_A num único termo, designado A e, portanto, teremos:

$$\frac{dy}{dt} = A e^{-U_A/kT} \quad (20)$$

onde A é conhecido como o fator frequência. A forma logarítmica da equação (20) é:

$$\ln \left(\frac{dy}{dt} \right) = \ln A - U_A/kT \quad (21)$$

A equação (19) ou qualquer outra de suas várias formas é conhecida como a equação de Arrhenius.

É importante observar que se A e U_A são independentes da temperatura, um gráfico de \ln (taxa) contra $1/T$ é linear, com o gradiente sendo $-U_A/k$ e o intercepto no eixo das taxas é $\ln A$. Um grande número de reações físicas e químicas, tanto homogêneas como heterogêneas, se comportam desta maneira, indicando, pois, que este modelo de taxa de reação é bastante razoável.

Note-se que a magnitude de U_A , relativamente à energia térmica (que é da ordem de kT), domina completamente a taxa da reação e que quanto maior for o valor de U_A , mais rápida é a variação da taxa da reação com a temperatura.

TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM METAIS E LIGAS (1)

Considerações Gerais

Quando um metal ou liga existe em equilíbrio estável, a uma dada temperatura, como uma única fase, por exemplo α , e é então submetido a um abaixamento de temperatura, a nova condição de estabilidade consistirá de uma das configurações que se seguem:

- (a) outra fase-única diferente de α , por exemplo transformações alotrópicas em metais puros ou solidificação de um líquido.
- (b) duas fases, uma das quais é α de composição diferente daquela inicial e a outra é uma segunda nova fase β , por exemplo a precipitação a partir de uma solução sólida.
- (c) duas novas fases, por exemplo as reações eutetóides.

Imediatamente antes de iniciar a transformação, todos os átomos em qualquer região estruturalmente perfeita estão

em posições definidas pela rede da fase matriz e a formação de um cristal de uma nova fase requer que os átomos no interior de um certo volume submetam-se a uma flutuação cooperativa que resulte numa outra configuração, a qual é definida pela rede da fase produto. Contudo, nem todas as flutuações que produzem a nova rede são estáveis. De fato, flutuações abaixo de um tamanho mínimo crítico estão associadas com um aumento de energia livre e são portanto, instáveis. Obviamente qualquer fase produto que se origine de flutuações desse tipo terá apenas uma existência transitente. A razão para isto é que quando um novo cristal é produzido no interior da fase matriz, uma interface é gerada e a energia associada com esta interface tem que ser suprida pela energia livre da transformação. No caso de cristais muito pequenos a energia interfacial é maior que a energia da transformação, fato este que acarreta um aumento (ou acréscimo) líquido na energia livre e o novo cristal terá então apenas uma existência transitente. Tais cristais instáveis são chamados "embriões" da nova fase. Por outro lado, a energia interfacial de cristais grandes é desprezível comparada com a energia da transformação e, portanto, a variação líquida de energia livre acompanhando a transformação é negativa, fato este que implica que grandes cristais são estáveis.

Em vista disto, é intuitivo para este modelo que para algum tamanho intermediário a energia livre da transformação e a energia interfacial são iguais. Assim, abaixo de um determinado tamanho crítico os fragmentos da nova rede são instáveis, enquanto cristais com tamanho superior ao crítico serão estáveis e são denominados "núcleos". Embora esta seja uma abordagem muito simplificada sobre a questão da nucleação, ela ilustra o princípio geral comum a todas as transformações de fase em sistemas condensados de que a transformação não pode ocorrer a menos que exista, ou seja produzida por flutuações internas da estrutura e/ou composição, núcleos estáveis da fase produto maiores que um dado tamanho crítico. O processo pelo qual são produzidos núcleos estáveis é denominado nucleação, o qual será, sucintamente, abor-

gado adiante.

O crescimento de um núcleo estável ocorre pela transferência de átomos da rede da matriz para a rede da fase-produto, fazendo com que a interface avance através do cristal matriz. Os poucos átomos que realmente estão no processo de transformação em qualquer instante são aqueles localizados na interface.

De um modo geral todas as transformações de fase em sólidos ocorrem através do crescimento de um limitado número de núcleos, sendo usual classificá-las considerando o mecanismo do processo de crescimento.

Assim, genericamente, as transformações de fase são classificadas em tres grupos:

- (1) Transformações difusionais ou transformações que envolvem fundamentalmente a difusão de átomos como mecanismo básico para a sua consecução.
- (2) Transformações por cizalhamento ou transformações que não envolvem difusão, cujo exemplo clássico é a reação martensítica.
- (3) Transformações mistas, que é um caso intermediário entre os dois acima citados e o exemplo mais típico é o da reação balnítica.

Face o escôpo do presente trabalho, os dois últimos mecanismos não serão aqui discutidos, sendo abordado, suscinta-mente, apenas o primeiro deles, uma vez que é o que apresenta maior interesse no momento.

Transformações Difusionais

Transformações difusionais são aquelas em que a interface avança pelo movimento termicamente ativado de átomos iso-lados através da mesma. O processo atômico básico é análogo à di-fusão, uma vez que envolve saltos isolados de átomos individuais através de distâncias comparáveis à distância interatômica em am-bas as redes. Quando envolve uma mudança de composição, esta é levada a efeito pelo transporte de diversas espécies de átomos

para ou a partir da interface através da rede da matriz e/ou do produto sobre distâncias muito maiores relativamente ao espaçamento interatômico. A formação de um eutetóide e reações de precipitação são exemplos do que acaba de ser dito. Transformações polimórficas em metais puros podem também ser difusionais, embora não ocorra variação na composição. Neste caso, é improvável que átomos movam-se através de longas distâncias na rede da "fase matriz", mas desde que a reação na interface envolve o movimento termicamente ativado de átomos isolados, elas são apropriadamente classificadas nesta categoria.

Neste ponto é importante caracterizar-se os dois tipos genéricos de reações difusionais em sistemas multi-componentes, uma vez que isto possibilita uma melhor compreensão sobre a natureza destas transformações.

Assim, enquanto na precipitação descontínua as variações estruturais e composicionais ocorrem em regiões imediatamente adjacentes à interface que avança, com a fase matriz permanecendo inalterada até ser "varrida" pela referida interface, na precipitação contínua os átomos são transportados para os núcleos em crescimento através de difusão sobre distâncias relativamente grandes na fase matriz, a composição média da fase matriz varia continuamente em direção a seu valor de equilíbrio e a variação estrutural, se houver, está localizada na interface. Além disso na precipitação descontínua, uma vez alcançado um estado estacionário, a taxa de crescimento é constante até que fisicamente duas regiões da fase-produto obstruam-se mutuamente, quando então a taxa cai abruptamente para zero, enquanto que na precipitação contínua a taxa de crescimento depende das taxas relativas da reação na interface e da difusão, sendo que ela só será constante se a taxa da primeira é muito mais lenta que a da segunda.

Em geral, transformações de fase difusionais ocorrem em alta temperatura, onde os átomos são suficientemente móveis. A taxa é muito sensível à temperatura e pelo fato destas

reações requererem tempo em altas temperaturas é possível suprimi-las, parcial ou completamente, através de resfriamento rápido.

Deve-se salientar que transformações difusionais não necessariamente produzem o arranjo mais estável. A única condição termodinâmica para qualquer mudança é que esta seja acompanhada por uma diminuição na energia livre. São conhecidas diversas transformações importantes nas quais o estado mais estável é alcançado através de diversos estados transitórios (ou de transição), cada um envolvendo a formação de fases metaestáveis de estabilidade crescente.

NUCLEAÇÃO⁽¹⁾

Nucleação Homogênea e Heterogênea

A nucleação é dita homogênea quando ocorre de maneira completamente aleatória através do sistema. Uma condição para que a nucleação homogênea ocorra é que qualquer elemento de volume na fase matriz seja estrutural, química e energeticamente idêntico a cada outro elemento, o que só é possível se o sistema em questão é quimicamente homogêneo e isento de imperfeições estruturais. Contudo, na prática os sólidos contém diversas imperfeições tais como superfícies, contornos de grão, partículas de impurezas e discordâncias, fato este que torna extremamente improvável a obtenção, na prática, de nucleação completamente homogênea. Em cristais reais, entretanto, a energia de um grupo de átomos depende da localização, sendo maior para grupo de átomos em imperfeições estruturais que para átomos em regiões perfeitas. Assim, a energia requerida para gerar um núcleo é geralmente menor se o núcleo forma-se em um destes locais de alta energia e, conseqüentemente, a nucleação tende a ser associada com estes sítios. Nucleação em sítios (ou pontos) preferenciais é designada nucleação heterogênea.

A Teoria Clássica da Nucleação Homogênea

Em temperaturas nas quais a mobilidade atômica é apreciável, rearranjos locais de várias espécies atômicas ocorrem continuamente como um resultado da agitação térmica. Se a fase é termodinamicamente estável tais regiões têm apenas uma existência transiente e rapidamente se dispersa, contudo, se a fase for metaestável estas flutuações tornam-se de considerável importância porque elas são uma fonte potencial de núcleos para uma transformação em direção a uma estrutura mais estável. Embriões produzidos por flutuações termicamente ativadas podem variar em tamanho, forma, estrutura, composição (se o sistema tem dois ou mais componentes) e podem ou não ser internamente uniformes, estrutural e quimicamente. O modelo mais simples, todavia, é assumir que os embriões são internamente uniformes e têm a mesma estrutura, composição e propriedades da fase-produto. Esta é a base da teoria clássica de nucleação formulada por Volmer e Weber ⁽¹⁶⁾ e Becker e Döring ⁽¹⁷⁾ para condensação a partir de vapor e desde então aplicada para todos os tipos de transformações de fase.

Estas suposições deixam a forma e o tamanho dos embriões ou núcleos como os únicos parâmetros variáveis. A forma é aquela que minimiza a energia de formação, sendo que a energia gasta na formação de um núcleo consiste de (a) a energia de contorno inter-fase, (b) energia de deformação elástica oriunda de qualquer variação em volume que acompanha a mudança estrutural e (c) energia de deformação da rede associada à distorsão produzida pela parcial ou completa coerência entre as duas redes. A forma ótima está estreitamente ligada à natureza da interface entre as fases e à existência de relações cristalográficas entre elas.

Para os propósitos do momento é assumido que a energia interfacial é independente da orientação cristalográfica e que a energia de deformação é desprezível. Com base nestas suposições o requisito de mínima energia de superfície resulta em

embriões esféricos.

A segunda variável, tamanho, é determinada a partir da condição termodinâmica para estabilidade. A energia livre de formação de um embrião de raio r , de uma fase β no interior da fase α é

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \mathcal{F} \quad (22)$$

na qual ΔG_v é a diferença entre a energia livre de α e β por unidade de volume de β medida em grandes amostras, \mathcal{F} é a energia interfacial por unidade de área da interface $\alpha - \beta$ expressa em unidades adequadas e assumida independente de r . O segundo termo na equação (22) é sempre positivo. Se a temperatura é tal que α é estável relativamente a β , o primeiro termo é também positivo, com ΔG positivo e crescendo rapidamente com r . Embriões de todos os tamanhos são instáveis, contudo, estatisticamente há uma distribuição de tamanhos relativa a um estado estacionário, no qual os embriões individuais estão em um processo de crescimento ou dispersão. Esta distribuição é característica da temperatura.

Quando β é estável relativamente a α , ΔG_v é negativo. Para pequenos valores de r o termo ligado à superfície prevalece e ΔG é positivo, enquanto que para grandes valores de r a energia livre de volume domina porque esta é proporcional a r^3 . ΔG passa através de um máximo, denotado por W , em $r=r_c$, onde r_c é o tamanho crítico do núcleo. Este resultado é mostrado graficamente para uma temperatura T menor que T_E na fig. 6. O valor de W e r_c depende de ΔG_v e portanto da temperatura. À medida que a temperatura decresce abaixo de T_E , ΔG_v torna-se crescentemente negativo e W e r_c decresce como mostrado na fig. 6. Em T_E , W e r_c são ambos infinitos.

O crescimento de embriões menores que r_c conduza um aumento na energia livre e assim há uma maior tendência para tais embriões desaparecerem antes que crescerem; embriões maiores que r_c são estáveis porque o crescimento é acompanhado por um

decréscimo em G . Embriões de raio r_c são instáveis, podendo tanto desaparecer como crescer.

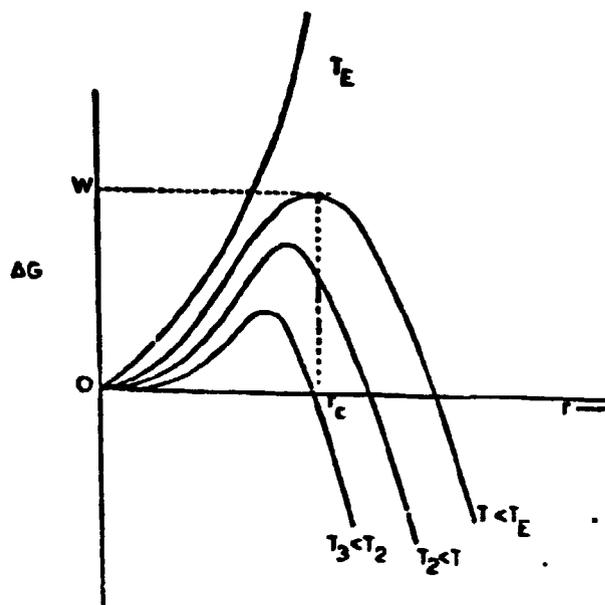


Fig.6- Energia livre de formação de embriões esféricos como uma função do raio para uma série de temperaturas.

O trabalho, ou energia livre, de formação de um núcleo estável é aquele para o qual

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r}_{r=r_c} = 0 \quad (23)$$

Diferenciando-se a equação (22) com respeito a r e aplicando-se a equação (23), vem

$$r_c = - \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (24)$$

$$e \quad W = \frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (25)$$

Da equação (25) segue que na temperatura T_E a energia livre de formação de um núcleo estável é infinita e isto, fisicamente, significa que é impossível uma transformação de fase

ocorrer à temperatura de equilíbrio, fato este que está de acordo com a experiência que sempre requer um super-resfriamento para que a transformação de fase ocorra. Aplicando o mesmo argumento, segue que um super-aquecimento acima de T_E é necessário para que uma transformação de fase no aquecimento ocorra. Consequentemente transformações de fase ocorrem a diferentes temperaturas no aquecimento e no resfriamento e, portanto, a temperatura na qual as fases estão em equilíbrio termodinâmico encontra-se entre estas duas. Este efeito é conhecido como histerese da transformação.

Para se calcular a distribuição de tamanho, isto é, o número de embriões por unidade de volume como uma função de seus tamanhos, duas suposições são assumidas:

- (a) o conceito básico da teoria do quase-equilíbrio, isto é, existe um virtual equilíbrio, é aplicável e este não é distorcido pela contínua remoção de núcleos de tamanho crítico da distribuição.
- (b) um grupo de embriões de dado tamanho comporta-se independentemente de todos os outros grupos, o que permite o cálculo do número de embriões de um dado tamanho sem referir-se a qualquer outro.

Assim, supondo N o número de sítios por unidade de volume para os quais os embriões podem se formar e n_r o número de embriões de raio r por unidade de volume, o equilíbrio entre N e n_r é caracterizado por uma constante de equilíbrio K , dada por

$$K = \frac{n_r}{N} \quad (26)$$

e como K está relacionado à energia livre de formação ΔG , pela equação "standard"

$$K = e^{-\Delta G/kT}$$

então

$$n_r = N e^{-\Delta G/kT} \quad (27)$$

e, portanto, o número de equilíbrio de núcleos de tamanho crítico n_c por unidade de volume é

$$n_c = N e^{-W/kT} \quad (28)$$

Um embrião de raio r_c torna-se um núcleo quando ganha um ou mais átomos, e portanto, se o processo de difusão através da interface é governado por uma energia de ativação U_I , a taxa de movimento da interface é proporcional a $e^{-U_I/kT}$ e a frequência com que embriões críticos tornam-se estáveis é

$$n_s p \nu e^{-U_I/kT} \quad (29)$$

onde n_s é o número de átomos na matriz que se encontram junto à superfície do embrião crítico, ν é a frequência de vibração destes átomos e p é a probabilidade de que uma vibração seja na direção do embrião multiplicada por um fator que expressa o fato de que ligação de átomos pode ocorrer preferencialmente apenas em certos pontos da superfície. Na teoria de Volmer e Weber (16) é assumido que (a) a perda de núcleos críticos devido ao crescimento é balanceada pela formação de novos núcleos, (b) o número resultante do estado estacionário é também o número de equilíbrio n_c e (c) o desaparecimento ou dissolução de núcleos maiores que r_c é desprezível. Assim, I - o número de núcleos que aparecem por unidade de volume da fase matriz por unidade de tempo em regime estacionário - é dado por

$$I = N n_s p \nu e^{-U_I/kT} e^{-W/kT} \quad (30)$$

$$\text{ou} \quad I = A e^{-(U_I+W)/kT} \quad (31)$$

onde A , o fator frequência, é o produto dos termos pré-exponenciais da equação (30).

É interessante observar que a transformação de fase que mais se aproxima das suposições feitas na teoria clássica é a solidificação de um metal puro.

Deve-se salientar ainda que um dos resultados importantes da Teoria Clássica de Nucleação é a dependência da taxa de nucleação com a temperatura, cuja dependência é expressa através da equação (31).

A observação desta equação mostra que a dependência de I com T está, fundamentalmente, ligada aos fatores:

(i) $e^{-U_1/kT}$, que desde que U_1 é constante este termo deve decrescer rapidamente com T , tornando-se zero a 0°K . Portanto I é zero a 0°K .

(i)(i) $e^{-W/kT}$, onde W é dado pela equação (25).

Note-se neste ponto que energias de superfície variam muito pouco com a temperatura e, portanto, $\sigma \approx$ constante. Por outro lado ΔG_v é uma função do super-resfriamento, tornando-se crescentemente negativo à medida que a temperatura afasta-se da temperatura de equilíbrio T_E . Assumindo-se que ΔG_v é diretamente proporcional ao grau de super-resfriamento, $(T_E - T)$, teremos que $W \propto (1/T_E - T)^2$ e, portanto, $e^{-W/kT}$ é igual a zero para $T=T_E$ e aumenta continuamente à medida que T decresce. Vê-se, pois, que I também é igual a zero em $T=T_E$.

Assim, combinando-se os dois resultados acima vê-se que à medida que a temperatura decresce abaixo de T_E a taxa de nucleação aumenta a partir de zero, passa por um máximo a alguma temperatura T_M e, então, decresce para zero a 0°K , conforme mostrado na figura 7.

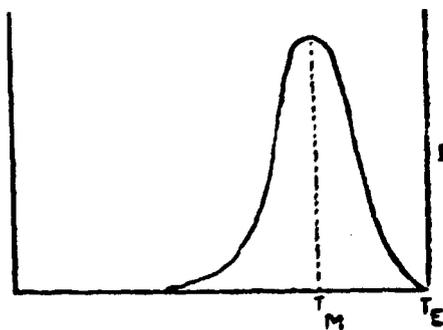


Fig.7 - Variação da taxa de nucleação I com a temperatura.

Nucleação Heterogênea no Estado Sólido

Existem abundantes evidências que transformações de fase de todas as espécies são nucleadas heterogeneamente em imperfeições estruturais. Nucleação em superfícies e contornos de grão são facilmente observáveis através da microscopia ótica. Por outro lado, a microscopia eletrônica tem confirmado que discordâncias e falhas de empilhamento são também sítios efetivos para nucleação. Tais ocorrências se devem fundamentalmente ao fato de que o trabalho necessário para formar um núcleo crítico em imperfeições estruturais é menor que em uma rede perfeita. Deve-se notar que uma redução em W pode surgir tanto por (a) uma redução na magnitude de γ ou σ , onde σ é a energia de deformação por unidade de volume da partícula, como (b) pela contribuição de um termo negativo para a energia de formação dos embriões, resultante do desaparecimento do defeito e da conseqüente liberação de sua energia livre. Assim sendo, torna-se, pois, conveniente examinar cada tipo de imperfeição individualmente.

(i) Nucleação em superfície. Argumentos análogos aos usados em solidificação, onde a presença de um substrato minimiza a energia de formação de um núcleo, aplicam-se ao estado sólido. Nucleação em superfícies livres é favorecida por causa da facilidade de se acomodar a variação de volume decorrente.

(i)(i) Nucleação em contornos de grão. Quando um núcleo se forma em um contorno de grão uma pequena parte do contorno desaparece e a energia liberada do contorno de grão reduz a energia de formação do núcleo. A título ilustrativo suponhamos que um núcleo de β na forma de um esferóbide, de raio equatorial a e raio polar c , forme-se em um contorno de grão de α . A área superficial do núcleo é aproximadamente $2\pi a^2$ (quando $a \gg c$) e a área do contorno destruída é πa^2 . Desprezando a energia de deformação, a energia livre de formação será

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi a^2 c \Delta G_v + 2\pi a^2 \gamma - \pi a^2 \gamma_{cg} \quad (32)$$

onde γ é a energia da interface α - β assumida incoerente e γ_{cg} é a energia do contorno de grão. No caso limite de $\gamma_{cg} = 2\gamma$, a

barreira para a nucleação desaparece. Isto é improvável de acontecer porque a energia de um contorno de grão é aproximadamente a mesma de uma interface incoerente. Tomando $\gamma_{cg} = \gamma$ reduz-se o termo ligado à energia de superfície de um fator igual a 1/2 e W de 1/8.

Uma posterior redução em W é verificada em junções entre 3 ou 4 grãos. Clemm e Fisher⁽¹⁸⁾ mostraram que a energia de ativação para nucleação nestes sítios é cerca de 1/2000 vezes a quela para a nucleação homogênea.

Deve-se salientar ainda a propósito da nucleação preferencial em contornos de grão que certos tipos de átomos segregam nos contornos de grão o que facilita o processo de agrupar suficiente número de átomos para formar o núcleo, além do que difusão é mais rápida ao longo dos contornos de grão.

(i) (i) (i) Nucleação em discordâncias. É algo bem estabelecido que discordâncias são sítios preferenciais para precipitação a partir de soluções sólidas. Um modelo simples de nucleação em discordâncias foi discutido por Cahn⁽¹⁹⁾, assumindo um modelo elástico de uma discordância e uma interface incoerente. De acordo com Cahn⁽¹⁹⁾ a energia livre de formação de um núcleo é constituída de tres termos: o termo relativo à energia livre de volume, o termo relativo à energia de superfície e um termo ligado à energia de deformação, que é negativo levando-se em consideração a energia de deformação liberada da discordância. O valor de ΔG para um núcleo cilíndrico de comprimento unitário e raio r é

$$\Delta G = - A \log r + 2\pi\gamma r + \pi r^2 \Delta G_v \quad (33)$$

onde A é dado pela teoria de discordâncias em termos das constantes elásticas.

Se $|2A\Delta G_v| < \pi\gamma^2$, ΔG passa através de um mínimo em r_0 e um máximo em r_c , o núcleo crítico, como mostrado na curva A da figura 6. O raio r_0 é aproximadamente igual ao tamanho de uma atmosfera de Cottrell e é dado por

$$r_0 = - \frac{\gamma}{2\Delta G_v} \left(1 - \left(1 + \frac{2A\Delta G_v}{\pi\gamma^2} \right)^{1/2} \right) \quad (34)$$

A barreira para a nucleação é a diferença entre ΔG em r_c e em r_0 .

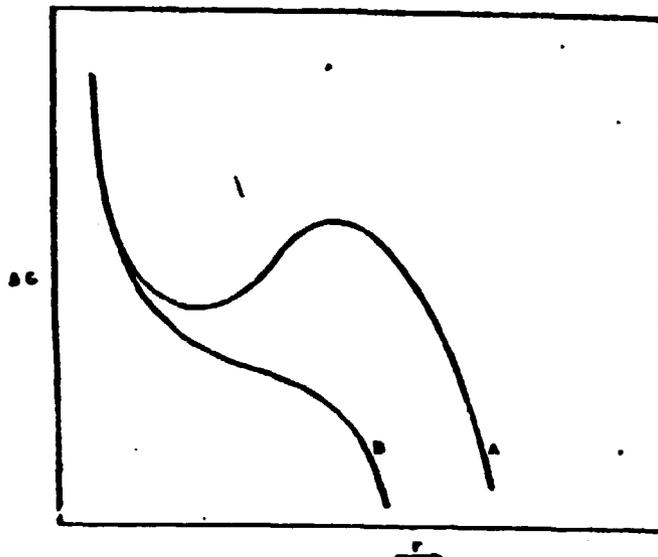


Fig.8 - Energia livre de formação de um núcleo cilíndrico de comprimento unitário e raio r ao longo de uma discordância. A curva A descreve o caso $|2A\Delta G_v| < \pi\gamma^2$ e a curva B onde $|2A\Delta G_v| > \pi\gamma^2$.

Quando $|2A\Delta G_v| > \pi\gamma^2$ não há nem mínimo nem máximo e conseqüentemente não há barreira para nucleação, curva B. Para condições típicas ($r_0 \sim 2\text{\AA}$ e $r_c \sim 10\text{\AA}$), Cahn ⁽¹⁹⁾ mostrou que nucleação em uma discordância é 10^{78} vezes mais rápida que a nucleação homogênea.

No que tange à dependência do tempo para nucleação heterogênea, a referida teoria prevê que diversos tipos de sítios para nucleação estão presentes em um cristal, sendo cada tipo caracterizado por um particular valor de W . O crescimento de um núcleo é um processo muito mais fácil e mais rápido que a formação de um núcleo e assim é de se esperar que em amostras de grande tamanho a transformação se verifica naqueles sítios que possuem o mínimo valor de W , a menos que o número desses sítios seja muito pequeno. Desde que o número desses sítios é muito menor que o número total de átomos no cristal, a taxa de nucleação deve decrescer com o tempo à medida que os sítios são exauridos ou tornados ineficazes por estarem incluídos em regiões transformadas. Este

problema foi tratado por Avrami⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ para o caso de reações descontínuas. Assim, considerando que o número de sítios possíveis por unidade de volume da fase matriz seja N_0 , este permanece constante durante uma reação descontínua, uma vez que a matriz não é afetada até que seja "varrida" pela interface produto-matriz. O número de sítios consumidos pela nova fase no tempo dt é $N_0 dV$, onde dV é o aumento no volume da fase produto no mesmo tempo dt .

A probabilidade de um sítio tornar-se ativo é dada por $A e^{-(W+U_I)/kT}$, onde A é o fator frequência, W o trabalho necessário para formação de um núcleo no sítio e U_I a energia de ativação para o movimento da interface. Se $N(t)$ é o número de sítios potenciais disponíveis por unidade de volume da matriz no tempo t , então o decréscimo no tempo dt é

$$-A e^{-(W+U_I)/kT} \cdot N(t) dt \quad (35)$$

e o número total consumido dN é, então, dado por

$$dN = -N_0 dV - A e^{-(W+U_I)/kT} N(t) dt \quad (36)$$

Dois casos limites são de interesse:

(a) N é muito grande de tal maneira que a perda por ingestão é desprezível. Então:

$$\frac{dN}{dt} = -A e^{-(W+U_I)/kT} N(t) \quad (37)$$

Integrando,

$$N(t) = N_0 e^{-Ae^{-(W+U_I)/kT} t} \quad (38)$$

Recolocando N nesta expressão, obteremos a equação para a taxa de nucleação:

$$I = N_0 e^{-Ae^{-(W+U_I)/kT} t} \cdot Ae^{-(W+U_I)/kT} \quad (39)$$

Vê-se, portanto, pela equação (39) que, à temperatura constante, a taxa de nucleação decresce exponencialmente com o tempo.

(b) N é muito pequeno de tal maneira que a ingestão é o efeito predominante:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \frac{dV}{dt} \quad (40)$$

que é equivalente a uma taxa constante de nucleação por unidade de volume transformado.

Nos casos de reações difusionais contínuas uma partícula em crescimento "retira" átomos a partir de um considerável volume da matriz, causando um decréscimo no potencial termodinâmico para nucleação ΔG_v ao longo de todo este volume. Segue-se que a nucleação é improvável nestas regiões. Como se sabe, no caso de soluções diluídas o crescimento difusional conduz a um decréscimo uniforme na concentração ao longo de todo o espécime. A implicação fundamental no caso é que a nucleação ocorre apenas num tempo muito curto no início da reação e então pára completamente.

Apenas a título ilustrativo, uma vez que não é esta a abordagem dada no presente trabalho, convém salientar que uma interpretação completamente diferente daquela até aqui apresentada tem sido explorada, a qual considera que núcleos potenciais estão permanentemente presentes em uma fase - independente do fato desta ser estável ou metaestável - na forma de agrupamentos de imperfeições.

Dehlinger⁽²²⁾ sustentou que é possível descrever a transição de uma rede para uma segunda em termos de uma adequada configuração de discordâncias. Assim, embriões de outras redes existem permanentemente no interior de sub-estruturas estáveis de uma fase e a nucleação para que uma mudança de fase aconteça requer o crescimento desses embriões para um tamanho no qual eles se tornem estáveis.

Obviamente que o maior atrativo desta abordagem é que ela permite uma visão unificada de transformações de fase e, assim, transformações difusionais seriam aquelas em que os embriões aumentam de tamanho através da escalagem de discordâncias devido à migração de átomos e vacâncias individualmente, enquanto que transformações por cisalhamento (martensíticas) seriam aquelas que o crescimento envolveria o aumento de discordâncias

análogo ao escorregamento.

Evidentemente que este modelo pode apresentar alguma relevância para o último grupo de reações, uma vez que pelas próprias características que apresentam não há praticamente possibilidade alguma de que ativação térmica esteja envolvida.

TEORIA DO PROCESSO DE CRESCIMENTO DIFUSIONAL ⁽¹⁾

O movimento atômico real envolvido no crescimento de fases cristalinas não pode ser estudado diretamente, mas pode ser inferido a partir de observações indiretas. Estudos sobre as relações de orientação entre as redes das fases matriz e produto, bem como sobre a constituição, estrutura e morfologia tem fornecido valiosas informações sobre os mecanismos de crescimento. Contudo, o método mais apropriado é correlacionar as taxas de crescimento medidas com aquelas calculadas com base em um modelo assumido para o processo de crescimento.

Diversos são os fatores que podem influenciar a taxa de crescimento em transformações difusionais, entre os quais podemos destacar: (a) o mecanismo pelo qual a interface se propaga através da rede da matriz, (b) as relações cristalográficas entre a fase matriz e a fase produto, (c) a taxa de difusão dos vários átomos em ambas as fases, (d) o tipo e concentração dos defeitos cristalinos existentes em ambas as fases, (e) a variação da solubilidade com a curvatura da interface, (f) a quantidade de calor latente desenvolvida e a taxa pela qual é dissipada.

Na prática, assume-se que a taxa de crescimento é determinada por um, ou eventualmente dois destes fatores e considera-se que os demais podem ser desprezados.

Crescimento de uma Fase em Sistemas de Dois Componentes

O crescimento difusional de uma fase em um sistema

de dois componentes envolve não apenas a transferência de átomos através de uma interface, mas também a redistribuição das espécies químicas, desde que a fase em crescimento deve ter uma composição diferente daquela da matriz. O crescimento de precipitados a partir de soluções sólidas supersaturadas (precipitação contínua) ilustra este fato. A taxa de crescimento depende da taxa pela qual átomos são trazidos para a interface, ou removidos desta, através de difusão, bem como pela taxa com que eles atravessam a interface. Durante o estágio inicial de crescimento a reação na interface deve ser o mais lento destes passos, por causa da limitada área da interface e porque a distância sobre a qual difusão é necessária tende a zero. Para grandes tamanhos de partícula o reverso é verdadeiro, porque o fluxo difusional torna-se progressivamente mais lento devido à remoção contínua de átomos de soluto da solução, reduzindo assim o gradiente de concentração que é o potencial termodinâmico para a difusão, enquanto o fluxo através da interface aumenta devido ao aumento na área. Os dois casos limites serão, sucintamente, apresentados a seguir:

(a) Crescimento controlado pelo processo na interface. Neste modelo é assumido que difusão na solução é muito mais rápida que o processo na interface, de maneira que a composição da solução permanece uniforme ao longo da transformação.

(b) Crescimento controlado por difusão. Neste modelo é assumido que a taxa de remoção de átomos da solução na interface é muito mais rápida do que a taxa com que estes átomos chegam à interface. Assim, a concentração da solução na interface é mantida em valor de equilíbrio C_E que é observada como sendo independente do tamanho do precipitado. A figura 9 mostra esquematicamente as condições de concentração verificadas quando uma partícula esférica isolada de precipitado de raio R e de concentração C_p cresce em um meio infinitamente grande que consiste de uma solução sólida supersaturada e homogênea de composição C_I .

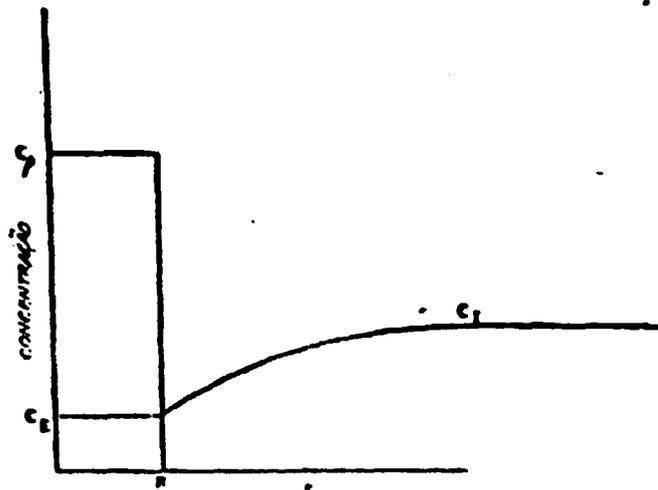


Fig.9 - Concentração de soluto no interior e em torno de uma partícula em crescimento.

A partir da lei de Fick o fluxo difusional na interface é $D (\partial C / \partial r)_{r=R}$, onde D é o valor da difusividade do soluto na matriz na concentração C_E e $(\partial C / \partial r)_{r=R}$ é o gradiente de concentração na interface. Assim, a taxa de crescimento, dR/dt , é dada por

$$(C_\beta - C_E) (dR/dt) = D (\partial C / \partial r)_{r=R} \quad (41)$$

Considerando-se então uma solução sólida levemente supersaturada, o que permite adotar uma aproximação para um estado estacionário e assumindo que a concentração num ponto distante da partícula é aproximadamente igual à concentração média $C(t)$ através da solução no tempo t ⁽²³⁾ é possível demonstrar-se que a taxa de crescimento para uma partícula num sistema com algumas partículas competindo é dada por

$$R (dR/dt) = D \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) (1-y) \quad (42)$$

A equação (42) só pode ser integrada quando y é conhecido como uma função do tempo. Para pequenos tempos $(1-y) \approx 1$ e R^2 é proporcional a t e o volume a $t^{3/2}$. Um gráfico de $R \times t$ é parabólico inicialmente, mas eventualmente cai à medida que a competição torna-se importante.

CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÕES DIFUSIONAIS (1)

A cinética de uma transformação à temperatura constante é formalmente descrita por uma equação geral do tipo

$$y = f(t) \quad (43)$$

onde y é a fração transformada no tempo t e $f(t)$ é alguma função de t . Conforme veremos adiante, algumas equações obtidas empiricamente para descrever a cinética de muitas transformações em metais são, de fato, formas particulares da equação (43). Nesta seção é discutido o problema da derivação de $f(t)$ para certos tipos de transformações difusionais.

Crescimento Controlado por Difusão de um Fixado Número de Cristais a partir de uma Solução Sólida Levemente Supersaturada.

Um modelo que apresenta uma razoável aproximação com muitos processos de precipitação contínua é aquele em que um fixado número de núcleos da fase produto é formado ao mesmo tempo ($t=0$), com nenhum outro aparecendo subsequentemente e que a taxa de crescimento é determinada pela taxa de difusão do soluto através da matriz.

Conforme visto na seção anterior, a taxa de crescimento radial de um domínio esférico (dR/dt), para um processo controlado por difusão, é dada pela equação (42)

$$R \left(\frac{dR}{dt} \right) = D \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) (1-y)$$

Se N domínios da fase produto por unidade de volume nucleados a $t=0$ com uma distribuição aleatória e se o raio médio de todos esses domínios no instante t é R , então o número de átomos removidos a partir de um volume unitário da solução no instante t é $N \frac{4}{3} \pi R^3 (C_\beta - C_E)$. O número disponível para precipitação é $(C_I - C_E)$ e assim a fração transformada é dada por:

$$y = N \frac{4}{3} \pi R^3 \left(\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right) \quad (44)$$

É possível demonstrar-se, então, que:

$$\frac{dy}{dt} = 3 D \left(\frac{4}{3} \pi N\right)^{\frac{2}{3}} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E}\right]^{\frac{1}{3}} y^{\frac{1}{3}} (1-y) \quad (45)$$

que separando as variáveis e integrando utilizando a condição de contorno que $y=0$ para $t=0$ fornece:

$$y = \left(\frac{4}{3} \pi N\right)^{\frac{2}{3}} D \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E}\right)^{\frac{1}{3}} t \quad (46)$$

A equação (46) fornece uma curva sigmoïdal para um gráfico de y x $\log t$.

A constante de taxa - que será discutida em detalhe na última seção deste Capítulo - na equação (46) é

$$k^* = D \left(\frac{4}{3} \pi N\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (47)$$

O fato de que a taxa da reação depende da temperatura surge da variação de k^* com a temperatura. Assim, a energia de ativação empírica, E_A , é dada por

$$E_A = \frac{d(\ln k^*)}{d(1/T)} = \frac{d(\ln D)}{d(1/T)} + \frac{2}{3} \frac{d(\ln N)}{d(1/T)} + \frac{1}{3} \frac{d}{d(1/T)} \left(\ln \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E}\right) \quad (48)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (48) é a energia de ativação para o processo de difusão que governa a taxa de reação. O segundo termo depende de como a taxa de nucleação varia com a temperatura. O terceiro termo depende da forma do diagrama de equilíbrio e é praticamente desprezível comparado com o primeiro termo, a menos que C_E ou C variem acentuadamente com a temperatura. Vê-se, portanto, que em geral o valor de E_A determinado para a reação total, não pode ser diretamente relacionado à ativação para o processo de difusão exclusivamente.

Crescimento de um Fixado Número de Cristais a uma Taxa Influenciada pela Reação na Interface.

Quando o processo de captura na interface matriz-produto é muito mais lento que a difusão de átomos para a interface, a taxa de crescimento radial numa solução sólida levemente supersaturada é dada por:

$$dR/dt = \psi_0 \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) (1 - y) \quad (49)$$

onde ψ_0 é constante.

Combinando com a equação (44) vem

$$\frac{dy}{dt} = 3 \psi_0 \left(\frac{4\pi N}{3} \right)^{1/3} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{2/3} y^{2/3} (1-y) \quad (50)$$

que integrando para $y=0$ quando $t=0$ fornece

$$y = \psi_0 \left(\frac{4\pi N}{3} \right)^{1/3} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{2/3} t \quad (51)$$

A equação (51) também fornece uma curva sigmoidal, porém de maior inclinação que aquela para o modelo controlado por difusão.

Note-se que a equação de taxa para um modelo em que difusão e o processo na interface são comparáveis é derivada de maneira análoga às equações (46) e (51).

Crescimento Controlado por Difusão de um Variável Número de Cristais a partir de Soluções Sólidas Supersaturadas.

Um modelo mais geral que aquele considerado previamente supõe que a nucleação ocorre simultaneamente com o crescimento. Face à dificuldade de se selecionar uma dependência realista do tempo para a nucleação, a única abordagem possível é derivar a cinética com base em suposições arbitrárias a respeito da dependência da taxa de nucleação, I , com relação ao tempo. A análise que se segue ilustra algumas abordagens aproximadas para o problema.

Tratamentos Aproximados de Cinéticas de Precipitação

(a) Crescimento sem nucleação. Para pequenos valores de y a quantidade de soluto retirada da solução sólida é também pequena e, então, o efeito de competição é desprezível. Portanto, a taxa de crescimento, aproximadamente aquela de uma partícula isolada, é obtida a partir da equação (42) fazendo $y = 0$, isto é,

$$R \left(\frac{dR}{dt} \right) = D \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \quad (52)$$

ou

$$R^2 = 2D \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) t \quad (53)$$

de onde segue que a dependência da taxa de crescimento com relação ao tempo é

$$\frac{dR}{dt} = \left[\frac{D}{2} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \right]^{1/2} t^{-1/2} \quad (54)$$

Combinando-se as equações (52), (53) e (54) com a equação (44) e admitindo o efeito de competição durante os últimos estágios através da introdução de um fator arbitrário $(1-y)$, vem :

$$\frac{dy}{dt} = 4 \left[2\pi N D^3 \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) t \right]^{1/2} (1-y) \quad (55)$$

que integrando fornece

$$y = 1 - \exp - \left[\frac{8}{3} (2\pi N)^{1/2} D^{3/2} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/2} t^{3/2} \right] \quad (56.a)$$

ou ainda

$$y = 1 - e^{-(k^*t)^{3/2}} \quad (56.b)$$

A equação (56) que é uma equação de Johnson e Mehl⁽²⁴⁾ com expoente de tempo $n = 3/2$ é comparada com a equação mais precisa (46) na figura 10, plotando $\log \log (1/1-y) \times \log t$. A equação (56) é linear de inclinação $3/2$ e a equação (46) apresenta

um pequeno desvio na linearidade acima de $y \approx 0,4$, contudo nesta faixa de y , a equação (56) é uma boa aproximação da equação (46).

Note-se que no exemplo dado $R \propto t^{1/2}$ enquanto o volume é proporcional a $t^{3/2}$. Quando o fator limitante da taxa é a reação na interface, então a taxa de crescimento de uma partícula isolada é constante e, portanto, $R \propto t$, $\text{vol} \propto t^3$ e $n=3$.

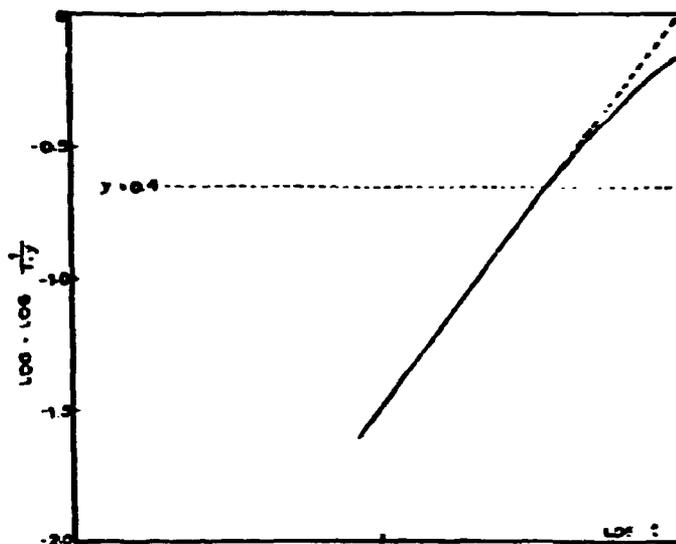


Fig.10 - Gráfico de $\log \log (1/1-y) \times \log t$ para a equação (46) - linha contínua - e para a equação (56) - linha pontilhada.

O valor $n=3/2$ é característico de crescimento controlado por difusão de um fixado número de cristais, independente da forma destes, desde que a forma não mude durante o crescimento. Os valores de n entre $3/2$ e 3 ocorrem quando a difusão e o processo na interface apresentam taxas comparáveis e, portanto, nenhum é totalmente determinante.

(b) Nucleação e crescimento. Considere-se o caso em que a taxa de nucleação por unidade de volume, I , é constante e a taxa de crescimento é controlada por difusão.

No instante t , o raio de um cristal nucleado no instante t_1 ($0 < t_1 < t$) é

$$R^2 \approx 2D \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) (t - t_1) \quad (57)$$

Se v é o volume desta partícula, a taxa de crescimento volumétrico no instante t é

$$\frac{dv}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = 4(2\pi)^{1/2} D^{3/2} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{3/2} (t - t_1)^{1/2} \quad (58)$$

Na maioria das reações de precipitação o volume ocupado por um precipitado é pequeno comparado com aquele da matriz e, portanto, pode ser desprezado. Assim, o número de núcleos formados de t_1 até $t_1 + dt_1$ é $I dt_1$ e a taxa de crescimento do volume deste grupo de cristais no instante t é $I dt_1 \cdot dv/dt$. O aumento de volume V de todas as partículas formadas de $t=0$ até $t=t$ é

$$\frac{dV}{dt} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{3/2} I t^{3/2} \quad (59)$$

Para converter volume de precipitado para fração precipitada, a equação (59) deve ser multiplicada por $\left(\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right)$ e o fator de competição $(1-y)$ acrescentado. Assim,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/2} I t^{3/2} (1-y)$$

que integrando fornece,

$$y \approx 1 - \exp \left\{ -\frac{16}{15} \sqrt{2} \pi D^{3/2} \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/2} I t^{5/2} \right\} \quad (60)$$

Esta é uma equação de Johnson e Mehl⁽²⁴⁾ com expoente de tempo $n = 5/2$. Ela é uma aproximação para o caso $y < 0,4$. Note-se que o efeito de uma nucleação contínua ($I = \text{constante}$) é aumentar o expoente de tempo acima do valor obtido para o crescimento de um fixado número de cristais. Em geral, se a taxa de nucleação é dada por

$$I = \text{constante } t^b$$

onde b é uma constante, então o expoente de tempo n contém uma contribuição de $(b+1)$ associada com nucleação.

A tabela 1 apresenta alguns valores do expoente de tempo n na equação de taxa aproximada $y = 1 - e^{-(k^*t)^n}$.

Tabela 1- Alguns valores de n na equação de taxa aproximada $y = 1 - \exp - (k^*t)^n$.

| MODELO | n |
|---|-----|
| Crescimento controlado por difusão de um fixado número de partículas | 3/2 |
| Crescimento de um fixado número de partículas limitado pelo processo na interface | 3 |
| Crescimento controlado por difusão de cilindros na direção axial | 1 |
| Crescimento controlado por difusão de discos de espessura constante | 2 |
| Crescimento em discordâncias | 2/3 |
| Taxa de nucleação constante e crescimento controlado por difusão | 5/2 |
| Taxa de nucleação constante e crescimento de um eutetóide | 4 |

AVALIAÇÃO EMPÍRICA DE CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÕES DE FASE⁽¹⁾

A Equação e a Constante de Taxa.

Para valores fixos de temperatura e outras variáveis experimentais a taxa de uma reação é uma função do tempo, devido ao fato de que as taxas de reação dependem da concentração dos reagentes e estes variam continuamente à medida que a reação se processa. Por causa disto é inconveniente usar-se valores numéricos de velocidade em discussões cinéticas, uma vez que é necessário associar-se cada valor com a respectiva fração transformada. Esta dificuldade é superada expressando os resultados em termos de uma equação de taxa, uma vez que esta expressa a dependência funcional da taxa com a concentração ou fração transformada. A forma geral é dada por

$$dc_x / dt = k_c^* f(c) \quad (61.a)$$

onde dc_x representa uma variação infinitesimal na concentração do elemento X no tempo dt . Esta pode ser ainda expressa em função da fração transformada, isto é

$$dy/dt = k_y^* f(y) \quad (61.b)$$

Em ambas as expressões $f(c)$ e $f(y)$ são quaisquer funções de c e y respectivamente e k_c^* e k_y^* são constantes conhecidas como constante de taxa ou velocidade. A determinação de $f(c)$ e k_c^* ou $f(y)$ e k_y^* é efetuada a partir de dados experimentais e representam uma compacta e útil maneira de descrever a reação sob as condições particulares em que o experimento foi executado. Frequentemente $f(c)$ ou $f(y)$ não se alteram com as variações de temperatura e outras condições externas usadas na prática, em cujo caso as características cinéticas completas podem ser descritas pelas variações na constante de taxa.

Contudo, experimentalmente é y ou c ou alguma propriedade relacionada a elas que é medida e não dy/dt . Consequentemente a equação (61) deve ser colocada numa forma diferente, a qual é obtida por integração e fornece:

$$g(y) = k_y^* t \quad (62.a)$$

ou

$$g(c) = k_c^* t \quad (62.b)$$

onde $g(y)$ e $g(c)$ são funções de y e c . Estas equações são formas generalizadas de equações de taxa integradas.

Há um razoável número de equações de taxa disponíveis, as quais tem sido amplamente utilizadas como relações empíricas. A prática usual é testar os dados obtidos contra cada uma delas e verificar se alguma representa satisfatoriamente as observações. Caso nenhuma das equações empíricas disponíveis representem o fenômeno, tenta-se, então, derivar formas alternativas com base nos modelos assumidos para o processo.

Deve-se salientar que uma vez estabelecida a equação de taxa integrada, a constante de taxa e a função $f(y)$ ou

$f(c)$ podem ser determinadas. É importante notar que k^* não tem um único valor para um dado conjunto de dados, posto que depende da função escolhida para representar os dados. Algumas vezes pode acontecer que duas equações de taxa representem igualmente bem as observações efetuadas e nestes casos é possível obter-se dois diferentes valores de k^* .

As dimensões de k_y^* são $(\text{tempo})^{-1}$, enquanto k_c^* é $(\text{tempo})^{-1}$ vezes a concentração elevada a alguma potência que depende da forma da função $f(c)$. Ocasionalmente são formuladas equações de taxa integrada onde a constante não tem as dimensões $(\text{tempo})^{-1}$ e nestes casos elas não são constantes de taxa verdadeiras, não podendo, pois, serem comparadas com constantes que tem as dimensões corretas.

Equações Empíricas de Taxa para Reações Heterogêneas

Sistemas heterogêneos consistem de uma mistura de fases e reações em tais sistemas ocorrem pelo crescimento de uma ou mais fases às expensas de outras. Em geral cada fase não é encontrada como uma entidade isolada, mas como uma dispersão de pequenos domínios. Transformação envolve a formação de novos domínios do produto da reação, uma vez que esta é a fase termodinamicamente mais estável para as condições impostas ao sistema.

Conforme visto na seção anterior, a cinética de reações heterogêneas são, em geral, muito complexas para serem tratadas analiticamente, sendo pois necessário recorrer-se a soluções empíricas.

É encontrado empiricamente que uma equação da forma geral

$$dy/dt = k^n t^{n-1} (1-y) \quad (63)$$

descreve a cinética isotérmica de uma grande variedade de reações em metais. Além disso, muitas das equações teóricas derivadas para processos simples podem ser reduzidas seja exata ou aproximadamente para esta forma com valores específicos de k^* e n .

A taxa de reação é pequena no início, aumenta para um máximo e então decresce para zero devido ao efeito de competição (ou obstrução). O fator $(1-y)$ pode ser observado como um fator de retardamento na taxa de reação devido à competição (ou obstrução).

Assumindo que k^* e n sejam constantes verdadeiras, à temperatura constante, é possível integrar-se a equação (63) e então teremos

$$\ln 1/(1-y) = (k^* t)^n \quad (64)$$

na qual o termo $1/n$ é tomado na constante. A equação (64) fornece uma curva de taxa sigmoidal e uma forma equivalente é

$$y = 1 - e^{-(k^* t)^n} \quad (65)$$

Ocasionalmente a equação (63) é escrita como

$$dy/dt = k^* t^{n-1} (1-y) \quad (66)$$

com a correspondente forma de (65) sendo:

$$y = 1 - e^{-k^* t^n} \quad (67)$$

É importante observar que na equação (67) — equação de Avrami⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ — k^* tem dimensões $(\text{tempo})^{-n}$ e, portanto, energias de ativação derivadas a partir da dependência desta constante com a temperatura não podem ser comparadas diretamente com valores derivados a partir de constantes tendo dimensões t^{-1} . O problema foi discutido por Zener⁽²⁵⁾ que mostrou como esta dificuldade poderia ser superada, contudo, é preferível evitar esta dificuldade usando a forma apresentada na equação (65).

A equação (65) é a equação de Johnson e Mehl⁽²⁴⁾, sendo uma forma generalizada de uma equação particular, com $n=4$, derivada por esses autores para o caso especial da formação de perlita a partir da austenita. O expoente de tempo n e a constante de taxa k^* são parâmetros empíricos bastante úteis que permitem uma descrição concisa de cinéticas de reações isotérmicas quando

a equação de Johnson e Mehl é obedecida. A constante de taxa k^* pode assumir qualquer valor positivo, todavia na prática se k^* é maior que 1 s^{-1} a equação é muito rápida para ser acompanhada experimentalmente. Por outro lado, n também pode assumir qualquer valor positivo, sendo que de 0,5 a 2,5 é a faixa mais comum, embora valores acima de 5 sejam encontrados ocasionalmente.

Deve-se observar que quando o tempo é plotado numa escala logarítmica a forma da curva é determinada somente pelo índice n , enquanto que a constante k^* fixa a posição no eixo dos tempos (figura 11).

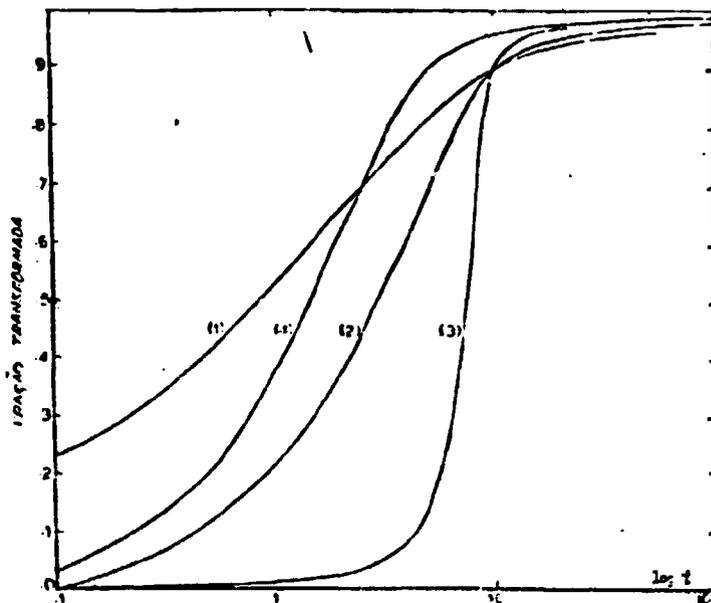


Fig.11 - Curvas de reação que se conformam à equação de Johnson e Mehl. Curvas (1), (2) e (3) tem o mesmo valor de k^* e $n=1/2$, $n=1$ e $n=4$, respectivamente. A curva (4) tem $n=1$ e k^* igual a metade do valor das outras curvas.

É frequentemente observado que as curvas de reação para um particular processo, sobre uma faixa de valores de uma variável experimental, são do mesmo formato e são dispostas lateralmente apresentando apenas um leve desvio ao longo do eixo $\log t$. As curvas são, então, ditas serem isocinéticas. Se elas obedecerem a equação de Johnson e Mehl⁽²⁴⁾ elas tem o mesmo valor de n .

Convertendo a equação (64) para logaritmo comum e

tomando logaritmo novamente, vem:

$$\log \log (1/1-y) = n \log t + n \log k^* - \log 2,3 \quad (68)$$

Portanto, se uma reação obedece a equação de Johnson e Mehl⁽²⁴⁾ um gráfico de $\log \log (1/1-y) \times \log t$ é linear. O valor de n é obtido a partir da inclinação da reta e k^* a partir do intercepto. Contudo, é melhor obter k^* diretamente a partir dos dados ou da curva de transformação. O rearranjo da equação (65) mostra que $1/k^*$ é igual ao tempo para o qual

$$y = \frac{e - 1}{e} = 0,632$$

Quando o gráfico de Johnson e Mehl⁽²⁴⁾ de $\log \log (1/1-y) \times \log t$ mostra uma pronunciada curvatura negativa, frequentemente obtém-se melhor concordância substituindo-se $(1-y)$ por $(1-y)^2$ na equação (64). Neste caso a equação de taxa torna-se

$$dy/dt = k_A^n t^{n_A-1} (1-y)^2 \quad (69)$$

que assumindo k_A e n_A constantes, integra-se para

$$y/(1-y) = (k_A t)^{n_A} \quad (70)$$

Esta equação de taxa integrada é conhecida como a equação de Austin-Ricketts⁽²⁶⁾ e foi pela primeira vez utilizada pelos autores para analisar a cinética de decomposição da austenita. A equação (70) define outro expoente n_A e outra constante de taxa k_A , diferentes daqueles anteriormente definidos, os quais são determinados de maneira análoga ao exposto para a equação de Johnson e Mehl⁽²⁴⁾.

Fator Frequência e Energia de Ativação Empírica

De um modo geral a taxa das reações aumentam rapidamente com o aumento da temperatura. Além disso, desde que a faixa de temperatura não seja tão grande, a dependência das ta-

xas da maioria das reações com a temperatura obedece uma equação do tipo da de Arrhenius, isto é, existe uma relação linear entre o logaritmo da constante de taxa, k^* , e o recíproco da temperatura absoluta. Isto aplica-se igualmente a reações homogêneas ou heterogêneas, simples ou complexas. Nestas circunstâncias é sempre possível definir uma energia de ativação empírica E_A e um fator frequência A_A pela equação

$$k^* = A_A e^{-E_A/kt}$$

É importante observar que somente no caso de processos ativados simples é que E_A e A_A podem ser identificados com a energia de ativação e o fator frequência de um evento atômico básico. Assim, comparações de E_A e A_A com valores teóricos da energia de ativação e da entropia são, de fato, um poderoso meio de elucidar o processo básico de uma reação. Nos demais casos é exigido maior rigor ao se tentar atribuir significado fundamental para E_A e A_A .

Determinação da Energia de Ativação e do Fator Frequência

Sabendo-se que a equação geral de taxa é dada por

$$dy/dt = k^* f(y)$$

a forma logarítmica comum da equação de Arrhenius para k^* é

$$\log k^* = \frac{\log A_A}{2,3} - \frac{E_A}{2,3k} \left(\frac{1}{T} \right)$$

cujos valores de E_A e A_A podem ser obtidos por diferentes métodos. No presente trabalho ateremo-nos ao Método da Constante de Taxa que é descrito a seguir.

Mantendo-se constante todas as demais variáveis experimentais, valores de k^* são determinados a várias temperaturas. Se E_A e A_A são constantes, um gráfico de $\log k^* \times 1/T$ é uma reta. O gradiente deste gráfico é $-E_A/2,3k$ e o intercepto no eixo $\log k^*$ fornece o valor de $\log A_A/2,3$.

Como qualquer outro método, sua aplicação apresenta vantagens e desvantagens, sendo que como vantagens podemos destacar o fato de ser o método mais direto, uma vez que os demais são mais trabalhosos, além do principal atrativo que é a determinação de A_A a partir do gráfico, o que os demais métodos não permitem pelo fato de sempre termos uma constante desconhecida associada ao fator frequência A_A e, portanto, o intercepto no eixo das ordenadas não permite uma avaliação direta do mesmo.

Fundamentalmente, duas são as desvantagens da aplicação do referido método: (a) a determinação de k^* a partir de um conjunto de medidas isotérmicas da fração transformada em função do tempo depende de funções $f(y)$ selecionadas empiricamente. Assim, quando este método é usado, deve-se especificar claramente a equação de taxa utilizada, uma vez que esta define parcialmente a energia de ativação; (b) não permite ter-se certeza se E_A varia durante a transformação, pois na determinação de E_A fornece apenas um valor médio.

Deve-se observar, entretanto, que qualquer variação de E_A ou A_A com a temperatura é revelada como uma curvatura no gráfico de Arrhenius e sabendo-se que o valor de E_A a uma dada temperatura é obtido a partir do gradiente àquela temperatura, é razoável supor que para uma estreita faixa de temperatura a curvatura, se houver, será tão pequena que justifica tomar-se um valor médio.

Ligas Al-U

Utilizou-se duas ligas Al-U, cujas composições apresentavam 31,4 e 33,4%U em peso, respectivamente.

Análises espectrográficas dos materiais de partida mostraram que as concentrações das impurezas presentes nos mesmos eram da ordem de ppm (Apêndice 1).

As ligas Al-U em questão foram preparadas em um forno de indução de alta frequência, sendo que em ambos os casos a máxima temperatura atingida pelo banho foi 1.180°C. A opção por este tipo de forno prendeu-se ao fato de o mesmo possibilitar uma maior homogeneidade da liga, em virtude das correntes de convecção geradas no interior do banho. Agitação mecânica também foi empregada para auxiliar a homogenização das referidas ligas. O bastão utilizado para agitação mecânica do banho, bem como o cadinho empregado para a fusão das ligas em questão, eram de grafita.

O vazamento destas ligas foi efetuado em lingoteiras de cobre, sendo que no caso da liga Al-33,4%U a lingoteira utilizada apresentava dimensões maiores que aquela empregada na obtenção do lingote da liga Al-31,4%U. Em virtude do rápido resfriamento proporcionado pelas lingoteiras em questão, retém-se à temperatura ambiente cristais de UAl_3 na microestrutura do material, não obstante o fato deste não ser o composto intermetálico mais estável nestas condições.

Tratamentos Térmicos

Amostras de aproximadamente 12 x 8 x 8 mm, de ambas as séries, foram submetidas a tratamentos isotérmicos em temperaturas inferiores àquela do eutético (640°C) e, portanto, no domínio de estabilidade do composto intermetálico UAl_4 . Para a realização dos referidos tratamentos isotérmicos as amostras foram introduzidas no forno diretamente na temperatura de ensaio (temperatura já estabilizada) e retiradas em tempos sucessivos

previamente determinados. Todas as amostras foram resfriadas em água. Os tratamentos isotérmicos foram efetuados em forno elétrico com controle digital de temperatura, além de medições simultâneas efetuadas com caixa potenciométrica, tendo sido verificada uma variação de $\pm 2^\circ\text{C}$.

As tabelas 2 e 3 apresentam os tratamentos isotérmicos efetuados.

TABELA 2 - Tratamentos Isotérmicos da Liga Al-21,4% U

| 500°C | | 550°C | | 600°C | |
|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| Amostra | Tempo (*) | Amostra | Tempo (*) | Amostra | Tempo (*) |
| 1A | 60 | 1B | 5 | 1C | 2 |
| 2A | 120 | 2B | 15 | 2C | 3 |
| 3A | 240 | 3B | 30 | 3C | 6 |
| 4A | 300 | 4B | 60 | 4C | 9 |
| 5A | 360 | 5B | 90 | 5C | 12 |
| 6A | 420 | 6B | 120 | 6C | 15 |
| 7A | 480 | 7B | 150 | 7C | 20 |
| | | | | 8C | 40 |

(*) tempo em minutos.

TABELA 3 - Tratamentos Isotérmicos da Liga Al-33,4% U

| 500°C | | 550°C | | 600°C | |
|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| Amostra | Tempo (*) | Amostra | Tempo (*) | Amostra | Tempo (*) |
| 1D | 60 | 1E | 5 | 1F | 3 |
| 2D | 120 | 2E | 15 | 2F | 6 |
| 3D | 240 | 3E | 30 | 3F | 9 |
| 4D | 300 | 4E | 60 | 4F | 12 |
| 5D | 360 | 5E | 90 | 5F | 15 |
| 6D | 420 | 6E | 120 | 6F | 20 |
| 7D | 600 | 7E | 150 | 7F | 40 |
| 8D | 780 | | | | |

(*) tempo em minutos.

Metalografia

Os lingotes foram inspecionados macrograficamente no estado "bruto de fundição", tendo revelado uma estrutura suficientemente homogênea (ausência de macro-segregações) para os propósitos do presente trabalho. O reativo utilizado para a execução das macrografias foi uma solução aquosa de NaOH a 5%.

Paralelamente foram extraídas amostras das extremidades e do centro dos lingotes (seções transversais e longitudinais) a fim de se proceder uma análise microestrutural das ligas em estudo. O preparo destas amostras envolveu lixamentos sucessivos desde a grana 120 até 600, polimentos em pasta de diamante de 6 μm e 1 μm e acabamento em óxido de magnésio de 1 μm , seguindo-se, então, uma limpeza em equipamento de ultra-som e ataque em solução aquosa de HF, na proporção 1:60 ml, durante 10 segundos. A preparação acima descrita permite uma perfeita identificação dos constituintes presentes na microestrutura do material.

Microscopia Ótica e Eletrônica

Amostras no estado "bruto de fundição", bem como aquelas termicamente tratadas, foram submetidas a análise por microscopia ótica e eletrônica.

No que tange às análises efetuadas por microscopia ótica, é importante ressaltar que a perfeita identificação das fases UAl_3 e UAl_4 está intimamente ligadas à correta preparação da amostra, particularmente no que respeita ao tempo de ataque. Deve-se salientar ainda que a utilização do contraste interferencial Nomarski permitiu uma constatação inequívoca da transformação em estudo.

Por outro lado, as análises efetuadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) não somente contribuíram para uma caracterização geral da microestrutura, como, fundamental -

mente, permitiram a observação de algumas características microestruturais importantes destas ligas.

Deve-se salientar ainda a valiosa contribuição das análises por dispersão de energia, as quais permitiram uma confirmação definitiva das fases presentes na microestrutura.

Metalografia Quantitativa

O aumento progressivo da fração transformada para os diversos tratamentos isotérmicos efetuados foi acompanhado por metalografia quantitativa, cujos princípios básicos são apresentados por DeHoff e Rhines (27)(28).

Na primeira parte do presente trabalho utilizou-se a análise puntual, também designada contagem por pontos, para avaliar a fração transformada e medidas da espessura da camada de UAl_4 , através de projeção em tela e lupa graduada em décimos de mm, para se determinar o crescimento (dimensões lineares — Avrami (20)(21)) da referida camada.

Assim, no que tange à determinação da fração transformada, o uso da análise puntual, através do método de contagem sistemática (grade de 100 pontos, 10 linhas x 10 colunas espaçadas de 0,9 mm), possibilitou a determinação da fração puntual, P_p , que corresponde à porcentagem de pontos P_c , que caem no interior da configuração em estudo, em relação ao número total de pontos de ensaio P , isto é

$$P_p = \frac{P_c}{P}$$

Conforme menciona Antera⁽²⁹⁾, esta é uma das técnicas mais simples e generalizada da metalografia quantitativa, particularmente devido às relações de equivalência com a fração volumétrica, V_v , a fração em área, A_A e a fração linear, L_L , isto é

$$P_p = L_L = A_A = V_v$$

Desta forma determinou-se a fração volumétrica transformada, V_v , para cada uma das amostras dos tratamentos isotérmicos anteriormente mencionados.

A precisão com que foi determinada esta fração volumétrica está baseada em uma análise estatística (29)(30) que possibilita determinar-se o número mínimo de campos a ser analisado para que se obtenha a precisão pretendida.

No que respeita à determinação do crescimento (dimensões lineares) da camada de UAl_4 , procurou-se efetuar as medidas em faces planas dos cristais, tendo sido medido, em média, 5 cristais/campo e um mínimo de 3 medidas por cristal. Para todas as amostras analisadas, as medições acima mencionadas foram efetuadas em 10 campos.

Por outro lado, na segunda parte do presente trabalho, tanto a determinação da fração transformada, quanto as medidas do crescimento da camada de UAl_4 , foram efetuadas em um analisador de imagens Omnimet.

Pela facilidade e rapidez com que o referido equipamento executa as medições acima mencionadas, foi possível repetir as medições efetuadas na primeira parte deste trabalho e, conseqüentemente, avaliar-se a precisão dos dois métodos.

A comparação entre os resultados obtidos via análise pontual e analisador de imagens, para a primeira parte do presente trabalho, mostrou pequenas discrepâncias sem, contudo, alterar significativamente a determinação da cinética da reação.

Tal discrepância acredita-se esta fundamentalmente ligada ao fato de ter-se utilizado uma única grade para se efetuar as medidas, enquanto o tamanho das partículas (e, portanto, da configuração em estudo) varia à medida que a transformação progride. Evidentemente que o analisador de imagens também pode levar a resultados errôneos, seja por uma inadequada preparação da amostra ou pela contagem de eventuais descontinuidades presentes na microestrutura. Contudo, o fato de se ter uti

lizado um programa capaz de selecionar o tamanho das partículas a serem medidas, associado a uma correta preparação das amostras, acredita-se minimizou acentuadamente o erro cometido na determinação da fração transformada.

Em vista do acima exposto, adotou-se o analisador de imagens para a determinação da fração transformada nas amostras de ambas as séries.

Em ambos os casos trabalhou-se com um erro relativo ($ER = \frac{\hat{\sigma}_{\bar{v}_v}}{\bar{v}_v}$) de 5% e um intervalo de confiança para o nível de probabilidade de 0,95, isto é, $IC = \bar{v}_v \pm 2 \hat{\sigma}(\bar{v}_v)$.

Ensaio de Microdureza

Amostras tratadas isotermicamente e previamente preparadas, conforme descrito anteriormente, foram submetidas ao ensaio de microdureza. As medidas de microdureza Vickers foram executadas com carga de 15 g e realizadas sobre os diversos constituintes da microestrutura.

Com o intuito de verificar se os valores obtidos não estavam sendo demasiadamente afetados pelo encruamento superficial, algumas amostras foram repolidas com alumina até 0,05 μ m (acabamento com óxido de Mg), reatacadas e, então, novamente efetuadas as medidas de microdureza.

Deve-se salientar neste ponto que o uso deste método objetivou, fundamentalmente, caracterizar uma variação de dureza entre os compostos intermetálicos UAl_3 e UAl_4 . Os resultados obtidos são apresentados na secção seguinte.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS

Observações Microestruturais

A existência de cristais de UAl_3 na microestrutura do material à temperatura ambiente, faz com que a tendência termodinâmica básica do sistema seja caminhar para uma condição de maior estabilidade, fato este que se dá através da transformação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ (composto estável) quando suficiente energia térmica é fornecida ao sistema para que os átomos possam vencer a barreira de energia (energia de ativação do processo, E_A) e conseqüentemente, a reação se processar.

O acompanhamento da cinética desta transformação de fase no estado sólido foi efetuado por microscopia ótica e o ponto de partida foi a estrutura "bruta de fundição" que as ligas em estudo apresentavam. As fotos 1 e 2 ilustram, respectivamente, as microestruturas representativas das ligas Al-31,4% U e Al-35,4% U no estado "bruto de fundição".

Conforme se pode observar através das micrografias acima mencionadas, a microestrutura destas ligas consiste de uma distribuição relativamente homogênea de cristais de UAl_3 , sobre um fundo constituído por dendritas da solução sólida $Al(\infty)$ e pelo eutético $Al(\infty)/UAl_4$. Eventualmente algumas colônias de cristais primários de UAl_4 (foto 3) também são observadas. Deve se salientar neste ponto que, embora no estado "bruto de fundição", alguns cristais de UAl_3 já evidenciavam alguns pequenos pontos onde a transformação já havia iniciado.

Não obstante o fato de que a identificação da fase transformada (UAl_4) seja suficientemente nítida por microscopia ótica (fotos 4 e 5), particularmente com o uso do contraste interferencial Nomarski (foto 6), a confirmação da eficiência do reativo utilizado (HF) foi conseguida através das análises

(*) Na verdade a solubilidade do U no Al é tão pequena que a fase designada $Al(\infty)$ pode ser considerada como sendo simplesmente Al.



Foto 1- A estrutura "bruta de fundição" da liga Al-31,4% U (115x).

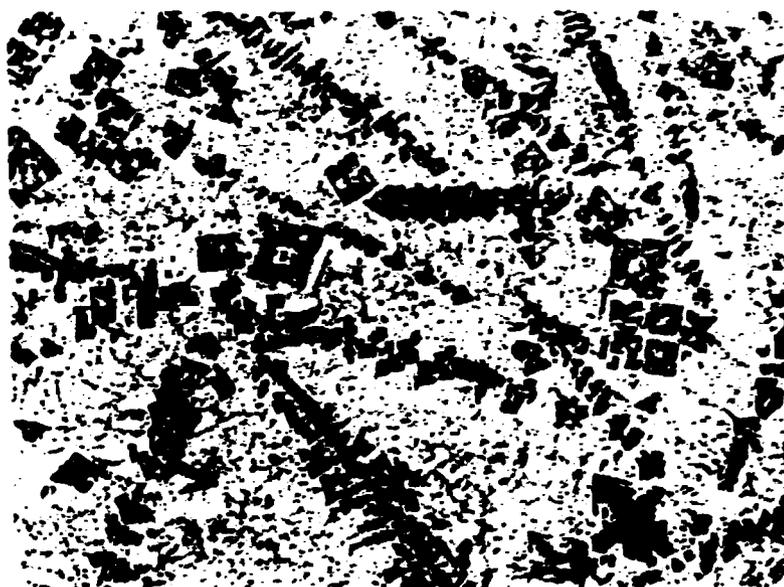


Foto 2- A estrutura "bruta de fundição" da liga Al-33,4% U (115x).



Foto 3- Presença de colônias de UAl_4 na microestrutura do material. (295x).



Foto 4- Cristais de UAl_3 parcialmente transformados. CP - 6D. (295x).



Foto 5- Detalhe da foto 4. (580x)



Foto 6- Início da formação da camada de UAl_4 em um cristal de UAl_3 . CP - 2A — contraste interferencial Nomarski. (670x).

ses por dispersão de energia (EDS). As fotos 7, 8 e 9 apresentam o perfil de U obtido em cristais de UAl_3 parcialmente transformados. Em ambos os casos observa-se que a intensidade dos picos é mais acentuada na região do UAl_3 remanescente (ver linha de referência, R). Tal fato é ainda mais evidente nos gráficos 1 e 2 onde os mesmos perfis são apresentados. Note-se que o nível de detecção de U na região do UAl_3 remanescente é, de fato, mais acentuado.

Além disto, análises pontuais (foto 10 e tabelas 4 e 5) realizadas em cristais parcialmente transformados mostraram de maneira definitiva a diferença de composição entre o cristal transformado (UAl_4 -borda) e o cristal não transformado (UAl_3 -centro).

Assim, as análises por dispersão de energia serviram para consubstanciar a identificação das fases previamente obtidas via ataque químico, permitindo pois que as medidas de fração transformada e crescimento da camada de UAl_4 pudessem ser efetuadas por microscopia ótica, sem o risco de que tais medições estivessem sendo afetadas por uma imprecisa identificação das fases UAl_3 e UAl_4 .

No que tange à transformação em estudo, verificou-se que as mudanças estruturais que a acompanham são idênticas para ambas as ligas.

A nucleação ocorre heterogeneamente na interface $UAl_3 / Al(\infty)$, tendo sido verificado ainda que as bordas (cantos) dos cristais de UAl_3 funcionam como sítios preferenciais para a nucleação da nova fase (foto 11). O crescimento da nova fase (UAl_4) que se verifica posteriormente tende a envolver o cristal primário de UAl_3 , tendência esta que pode ser verificada na sequência de micrografias apresentadas para ilustrar o progresso da transformação (fotos 12 a-k). As micrografias em questão foram obtidas a partir das amostras da liga Al-33,4% U tratadas isotermicamente a 500°C, utilizando-se o contraste interferencial Nomarski.

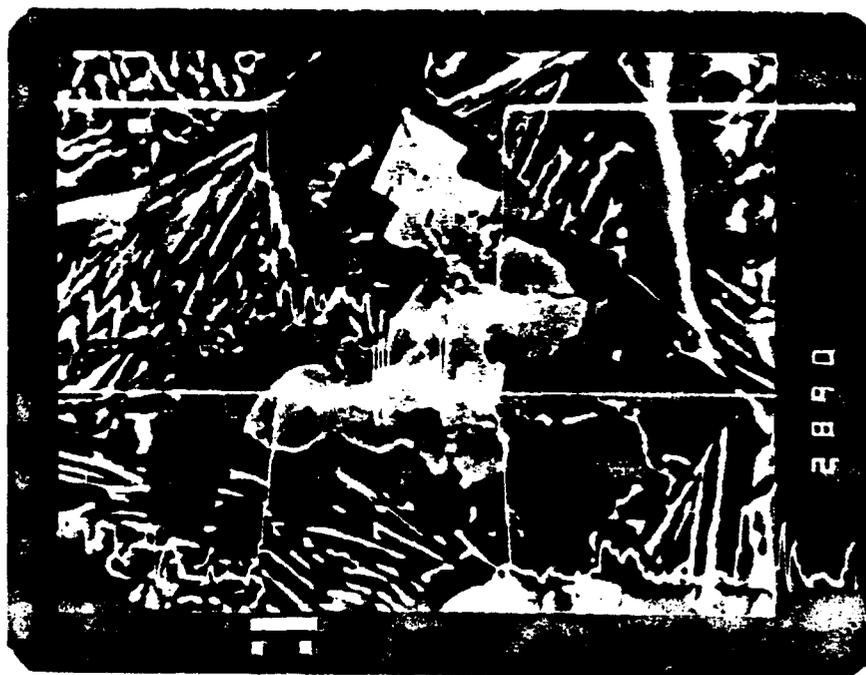


Foto 7- Perfil de U e Al em cristal de UAl_3 parcialmente transformado. Imagem de elétrons secundários (25 kv). CP - 4A. (1000x).



Foto 8- Imagem de elétrons secundários (25 kv) de um cristal de UAl_3 parcialmente transformado. CP - 4A. (1500x).

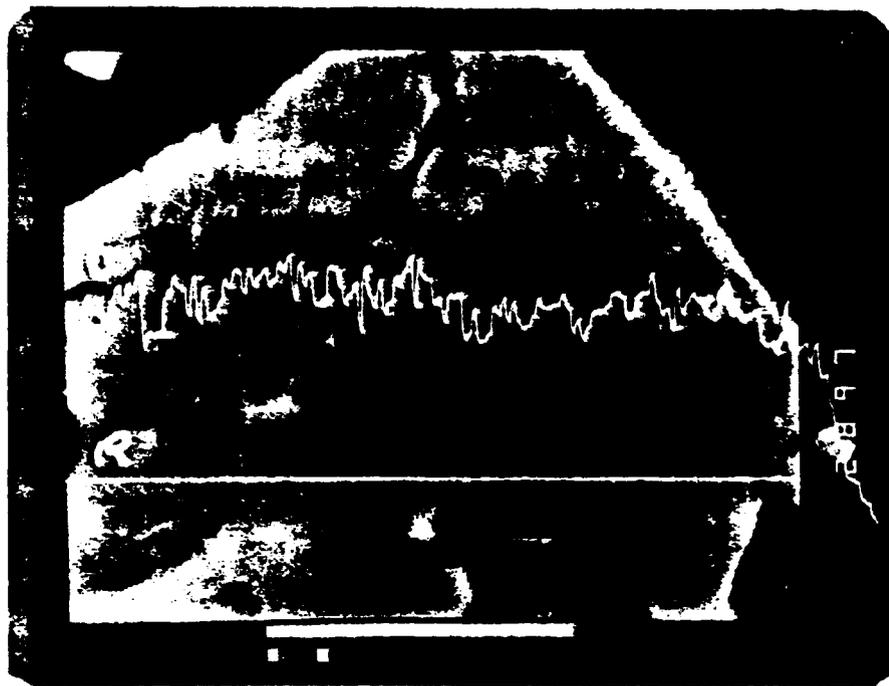


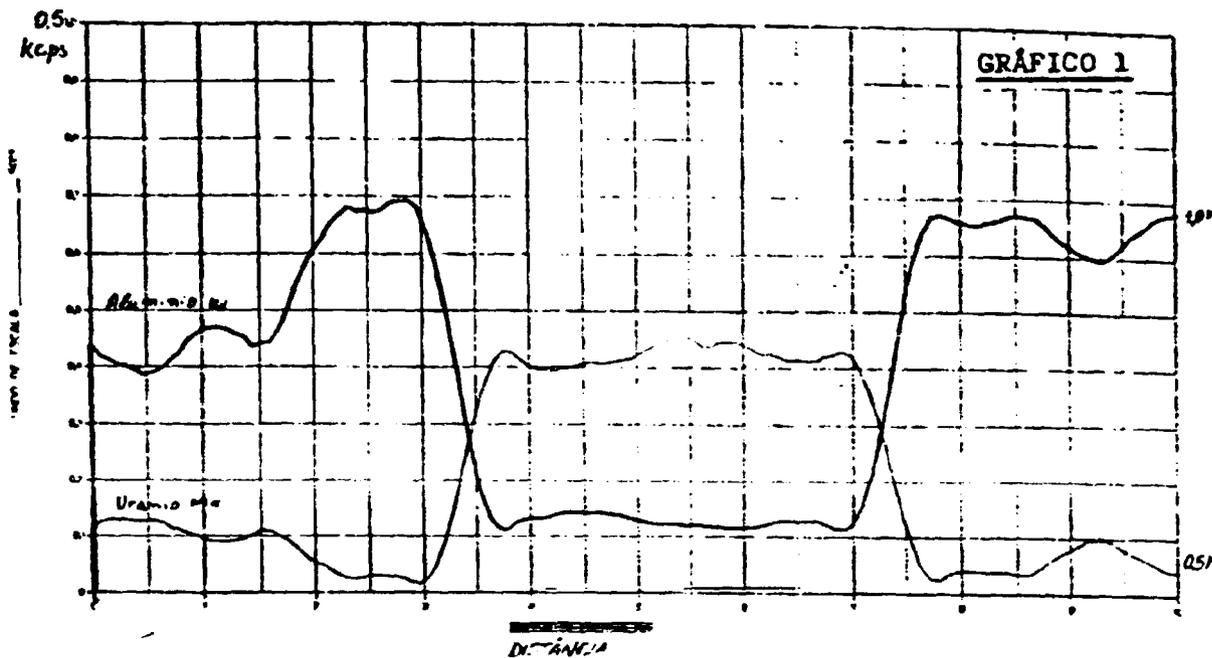
Foto 9- Detalhe da foto 8, apresentando perfil de U.
(4500x)



Foto 10- Imagem de elétrons secundários (25 kv) de um dos
cristais em que se analisou (EDS) centro e borda.
(7000x).

GRÁFICO 1

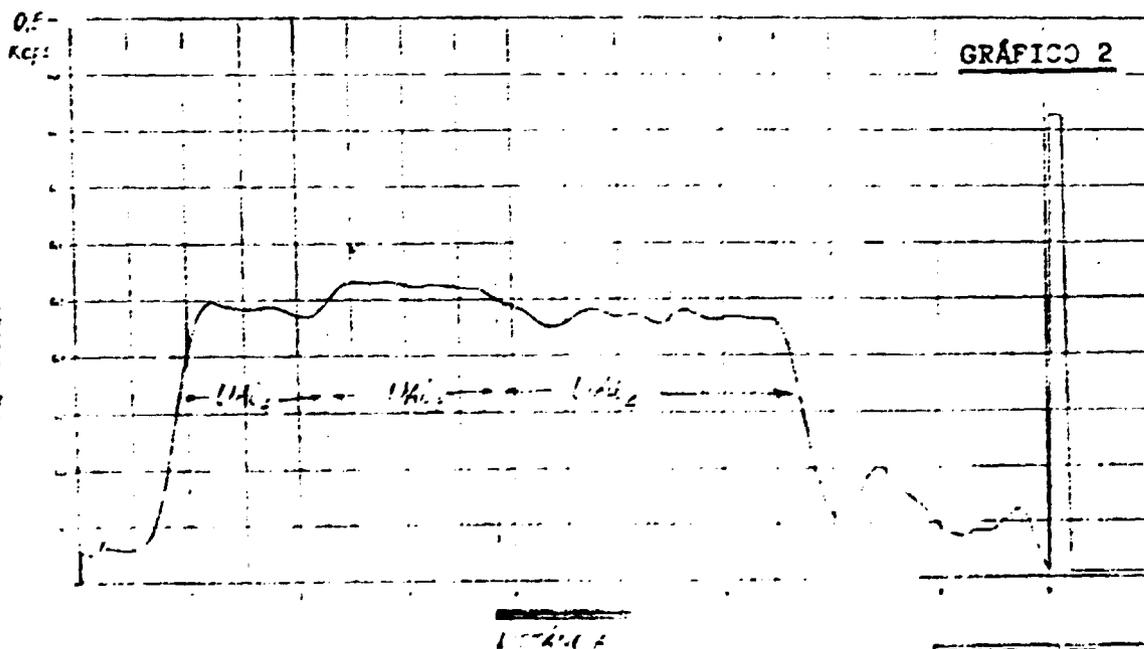
| | | | |
|--|-------|------|------|
| ANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA - LINE SCAN | | | |
| JS = | 0.5 = | 2890 | AL-U |



Perfil de U e Al em cristal de $UA1_3$ parcialmente transformado. Referência foto 7.

GRÁFICO 2

| | | | |
|--|--|------|--|
| ANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA - LINE SCAN | | | |
| | | 2237 | |



Perfil de U em cristal de $UA1_3$ parcialmente transformado. Referência foto 9.

Tabela 4- Análises por dispersão de energia
 UA13- centro e UA14- borda (25 kv)

| SMEFF) FRAME 3 ZAF COLLECTION | | | | ID:CENTRO | SERIO:NORMALIZE | |
|-------------------------------|-------|--------|--------|-----------------|-----------------|--|
| ELECTRON PROBE MICROANALYSIS | | | | ELEMENTS | 2 | |
| TENSÃO ACELEPRAC: 25 KV | | | | AL | 20.45% | |
| Tubo-019 000101P511 25 | | | | U | 79.54% | |
| COSEC(P51) 2 923E | | | | ID:TRANSFORMADO | | |
| AMOSTRA UAB3000000 | | | | SERIO:NORMALIZE | | |
| Z | I | C (%) | F. CHG | ELEMENTS | 2 | |
| 13 | 85229 | 25.87% | 17 | AL | 25.90% | |
| 92 | 76507 | 24.54% | 43 | U | 74.07% | |
| COND. TOTAL (%) 114.39% | | | | ID:SO1. SOLIDA | | |
| AMOSTRA UAL3PHEP. | | | | SERIO:NORMALIZE | | |
| Z | I | C (%) | F. CHG | ELEMENTS | 2 | |
| 13 | 11137 | 36.47% | 14 | AL | 98.05% | |
| 92 | 73489 | 22.55% | 42 | U | 1.94% | |
| COND. TOTAL (%) 115.96% | | | | ID:SO1. SOLIDA | | |
| AMOSTRA SOL. SOLIDA | | | | SERIO:NORMALIZE | | |
| Z | I | C (%) | F. CHG | ELEMENTS | 2 | |
| 13 | 76647 | 53.88% | 45 | AL | 20.66% | |
| 92 | 67212 | 4.82% | 44 | U | 79.33% | |
| COND. TOTAL (%) 98.53% | | | | ID:UA13 CENTRO | | |
| AMOSTRA UA13 CENTRO | | | | SERIO:NORMALIZE | | |
| Z | I | C (%) | F. CHG | ELEMENTS | 2 | |
| 13 | 85229 | 25.87% | 17 | AL | 20.66% | |
| 92 | 76507 | 24.54% | 43 | U | 79.33% | |
| COND. TOTAL (%) 115.38% | | | | ID:UA14 BORDA | | |
| AMOSTRA UA14 BORDA | | | | SERIO:NORMALIZE | | |
| Z | I | C (%) | F. CHG | ELEMENTS | 2 | |
| 13 | 11450 | 37.21% | 16 | AL | 27.51% | |
| 92 | 67212 | 22.47% | 41 | U | 72.48% | |
| COND. TOTAL (%) 114.67% | | | | | | |

Tabela 5- Análises por dispersão de energia
 UAl₃- centro e UAl₄- borda (15 kv)

| SHEFFI FRAME 3 ZAF CORRECTION | | | |
|-------------------------------|---------|--------|--------|
| ELECTRON PROBE MICROANALYZER | | | |
| TENSÃO ACELERAÇÃO | | 15 KV | |
| Take-off angle(PSI) | | 35 | |
| COSEC(PSI) | | 1.7434 | |
| AMOSTRA: UAL3 CENTRO | | | |
| Z | K | C(%) | F(CHI) |
| 13 | 0.15952 | 25.457 | .42 |
| 92 | 0.00000 | 74.542 | 1.00 |
| CONC. TOTAL (%) | | 100 | |
| AMOSTRA: UAL4 BORDA | | | |
| Z | K | C(%) | F(CHI) |
| 13 | 0.20245 | 31.242 | .44 |
| 92 | 0.00000 | 68.257 | 1.00 |
| CONC. TOTAL (%) | | 100 | |
| AMOSTRA: SOLUCAO SOLIDA | | | |
| Z | K | C(%) | F(CHI) |
| 13 | 0.99466 | 99.741 | .84 |
| 92 | 0.00000 | .258 | 1.00 |
| CONC. TOTAL (%) | | 100 | |

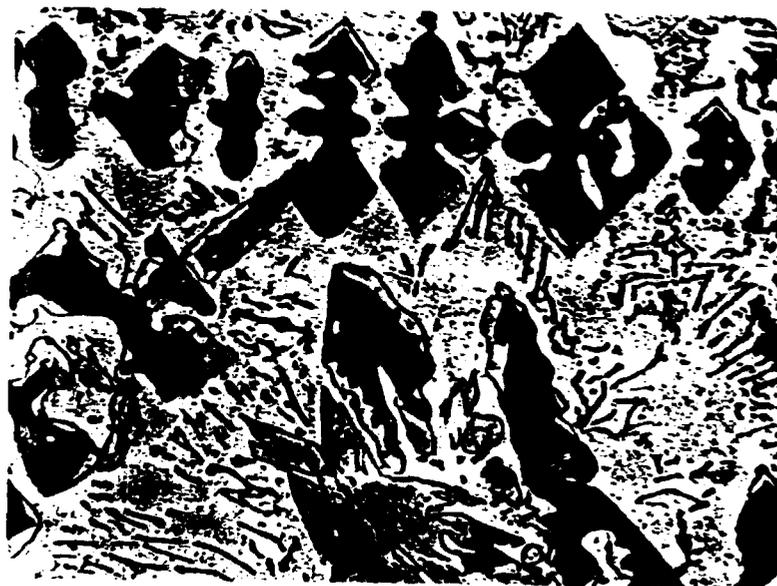


Foto 11a - Micrografia ilustrando a tendência observada da fase UAl₄ nuclear-se preferencialmente nos cantos dos cristais de UAl₃. CP - 2B. (730x).



Foto 11b - Micrografia ilustrando a tendência observada da fase UAl₄ nuclear-se preferencialmente nos cantos dos cristais de UAl₃. CP - 1D — contraste interferencial Nomarski. (670x).

Foto 12a-k - Sequência de micrografias ilustrando o progresso da transformação — contraste interferencial Nomarski. Liga Al-33,4%U. T=500°C.

T=500°C



Foto 12a: CP - 2D 350x



Foto 12b: CP - 2D 670x



Foto 12c: CP - 3D 350x



Foto 12d: CP - 3D 670x

T=500°C



Foto 12e: CP - 4D 350x



Foto 12f: CP - 4D 670x



Foto 12g: CP - 5D 350x



Foto 12h: CP - 5D 670x

T=500°C

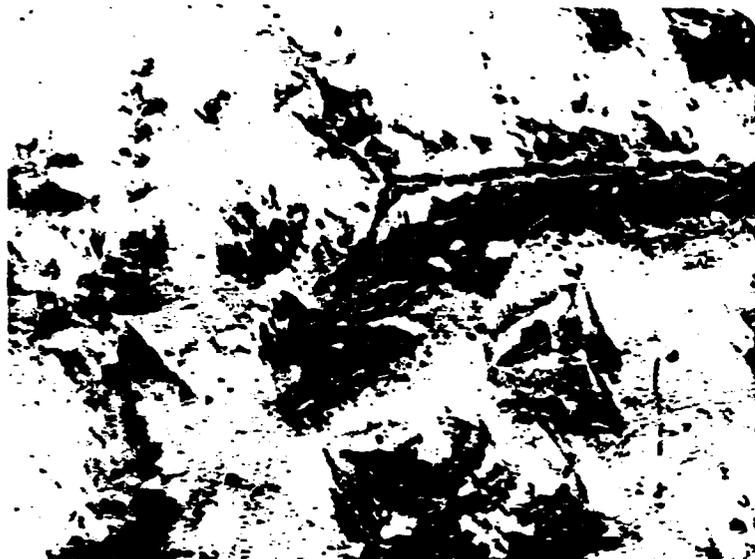


Foto 12i: CP - 6D

350x

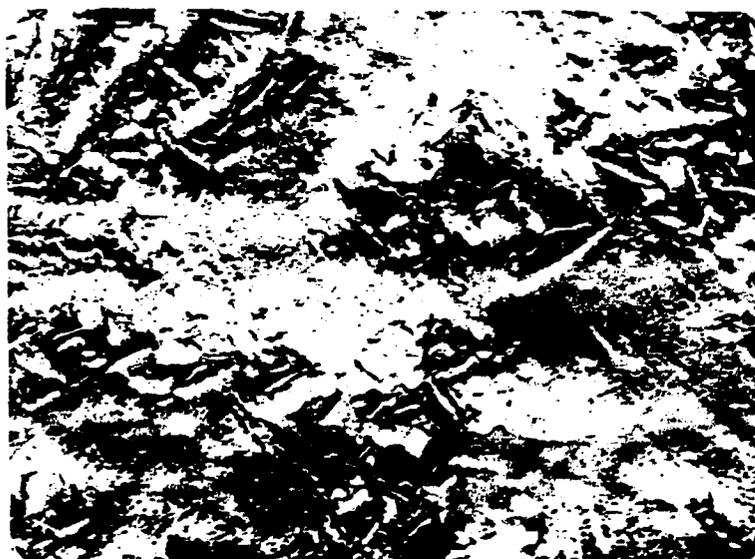


Foto 12j: CP - 6D

350x



Foto 12k: CP - 6D

670x

A observação microscópica da transformação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ indica que o processo ocorre através da migração, aparentemente assimétrica e em direções opostas, das interfaces UAl_4 / UAl_3 e UAl_4 / Al (cc).

Em todas as amostras, de ambas as séries, verificou-se que a transformação ocorre sem que haja mudança na morfologia do cristal original (UAl_3), isto é, mesmo após a transformação total para UAl_4 , a forma original do cristal primário UAl_3 é preservada.

Foi verificado ainda que os cristais primários de UAl_3 de menores dimensões dissolvem-se mais rapidamente (foto 5), isto é, transformação total destes se processa em tempos mais curtos.

Conforme mencionado na literatura⁽⁴⁾⁽⁹⁾, constatou-se o surgimento de trincas (fissuras) nos cristais transformados, tendo sido verificado ainda que tais trincas não ocorrem somente após a transformação total do cristal, mas sim à medida que a transformação se processa. Tal fato está ligado à variação de volume que acompanha a transformação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ e foi suficientemente evidenciado nas análises efetuadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fotos 13 a 18 ilustram o que acaba de ser mencionado mostrando cristais de UAl_3 total e parcialmente transformados, nos quais a fase UAl_4 presente revela a existência de trincas em sua estrutura.

Uma outra característica microestrutural que se observa nestas ligas e que foi particularmente bem evidenciada pelas análises efetuadas por microscopia eletrônica de varredura é que a morfologia na qual o eutético se cristaliza é a mesma do cristal primário de UAl_4 . Tal fato está ilustrado nas fotos 19 e 20 .

Medidas de Microdureza

Ensaios de microdureza efetuados nos diversos cons-



Foto 13- Cristais de UAl_3 totalmente transformados. Notar presença de trinças na estrutura da nova fase (UAl_4). CP - 5F . (580x).

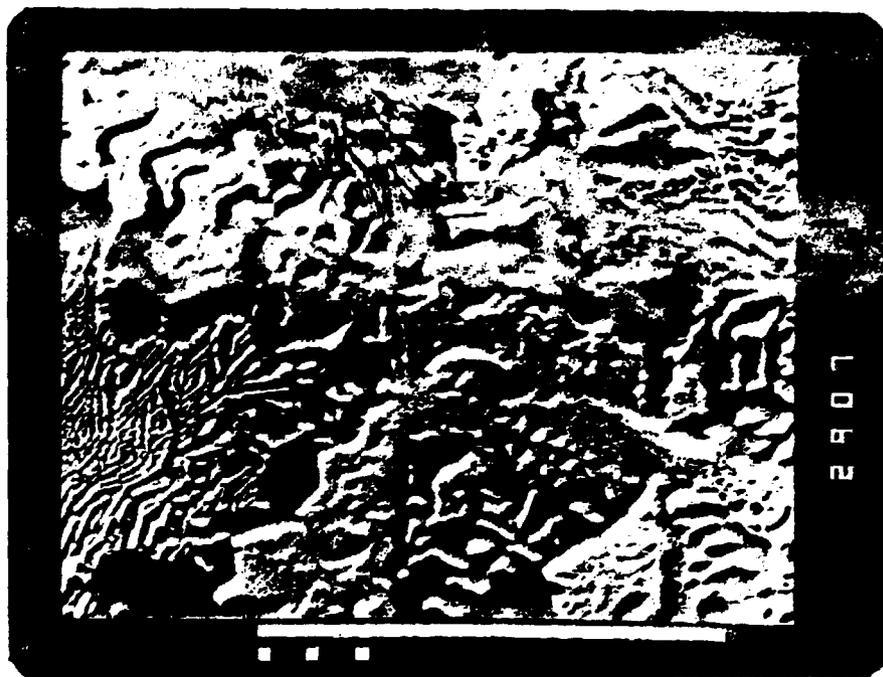


Foto 14- Imagem de topografia (25 kV) de cristais de UAl_3 parcialmente transformados. Notar presença de trinças na estrutura do cristal transformado (UAl_4). CP - 4A. (700x).

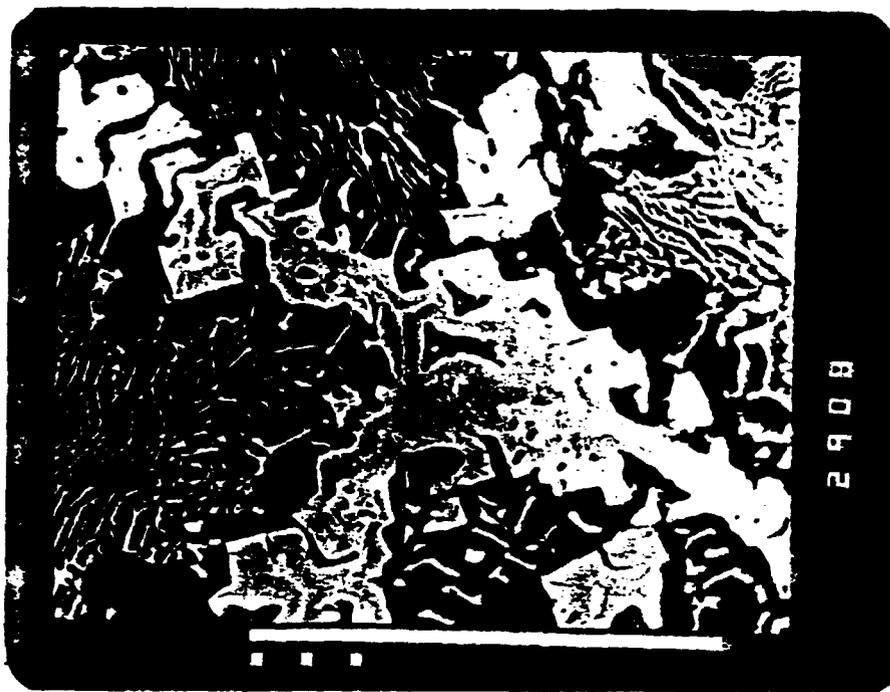


Foto 15- Mesmo campo da foto 14. Imagem de elétrons secundários (25 kV). (700x).



Foto 16- Detalhe da foto 15. Imagem de elétrons secundários (25 kV) mostrando as trincas já presentes em cristais de UAl_3 parcialmente transformados. (2000x).

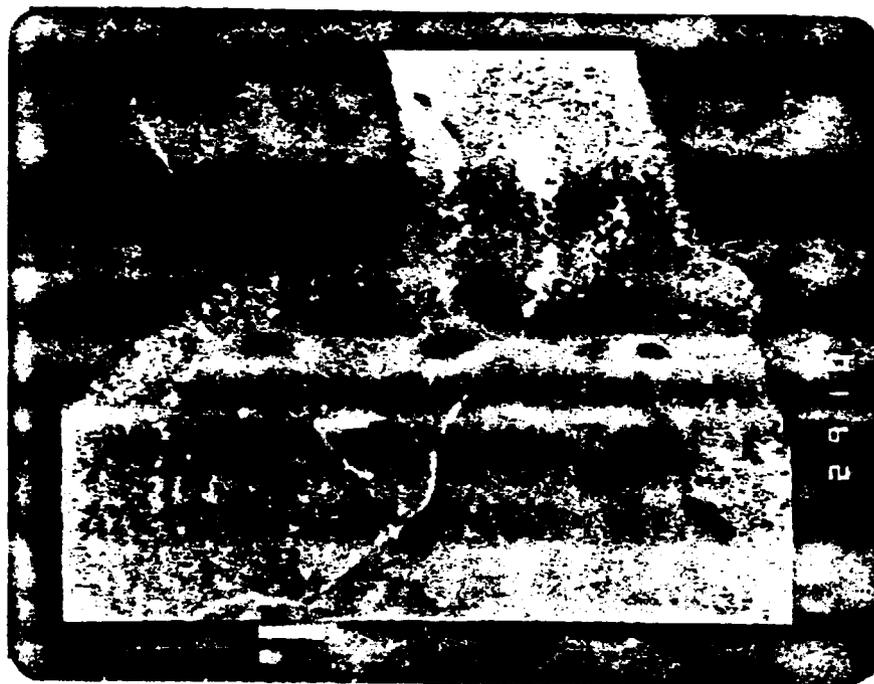


Foto 17- Detalhe da foto 16. Imagem de elétrons secundários (25 kV) mostrando o aspecto das trin-
cas presentes na fase UA_1 . (10.000x)



Foto 18- Mesmo campo da foto 17. Imagem de composição
(25 kV). Notar que a imagem de composição real-
ça a fase UA_3 ainda não transformada. (10000x).



Foto 19- Imagem de elétrons secundários (25 kV) mostrando o aspecto do eutético $Al(\alpha)-UAl_4$. CP - 4A. (450x).



Foto 20- Detalhe da foto 19. Imagem de elétrons secundários (25 kV). (1500x).

tituintes da microestrutura permitem uma primeira avaliação das características mecânicas dos mesmos. Os valores encontrados para cristais de UAl_3 e UAl_4 concordam com aqueles obtidos por Boucher⁽⁹⁾ e Nazaré⁽¹⁰⁾.

A foto 21 ilustra impressões de microdureza HV (15g) efetuadas em um cristal UAl_3 parcialmente transformado. Note-se que a dureza é mais elevada na região transformada (UAl_4).

Os resultados obtidos após o repolimento de algumas amostras com alumina 0,05 μm , que objetivava verificar o eventual efeito de um demasiado encruamento superficial, não revelaram variações significativas quando comparados com aqueles anteriormente obtidos.

A tabela 6 apresenta valores típicos observados nos diversos ensaios de microdureza efetuados em amostras de ambas as séries.



Foto 21- Micrografia ilustrando impressões de microdureza (HV - 15g) em cristal de UAl_3 parcialmente transformado. Notar que a dureza é mais elevada na região transformada (UAl_4). (460x).

TABELA 6 - Valores Obtidos nos Ensaio de Microdureza

| DUREZA VICKERS (HV - 15g) | | |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Constituinte | CP - 6A | CP - 3F |
| UAl ₃ | 252 / 267 / 278 | 252 / 278 / 278 |
| UAl ₄ (transf) | 385 / 343 / 343 | 385 / 385 / 352 |
| UAl ₄ (prim) | 414 / 435 / 414 | 414 / 414 / 425 |
| Al(oc) | 41,1 / 46,3 / 44,5 | 44,5 / 41,1 / 44,5 |
| UAl ₄ / Al(oc) | 54,9 / 59,6 / 60,2 | 60,2 / 59,0 / 60,2 |

Cinética da Transformação

Curvas de Transformação Isotérmica

As medidas da fração transformada em função do tempo, para os diversos tratamentos isotérmicos de ambas as séries, são apresentadas nas tabelas 7 e 8, sendo que as respectivas curvas estão apresentadas nos gráficos 3 e 4.

Tabela 7- Frações Transformadas e Desvios-Padrões para os Tratamentos Isotérmicos da liga Al-31,4% U.

| 500°C | | | 550°C | | | 600°C | | |
|-------|-----|----------------|-------|-----|----------------|-------|----|----------------|
| y(%) | t | $\bar{\sigma}$ | y(%) | t | $\bar{\sigma}$ | y(%) | t | $\bar{\sigma}$ |
| 12,1 | 120 | 3,0 | 4,3 | 5 | 2,8 | 16,0 | 2 | 2,7 |
| 38,1 | 240 | 1,3 | 15,3 | 15 | 2,3 | 25,2 | 3 | 3,9 |
| 61,9 | 300 | 2,9 | 33,9 | 30 | 1,6 | 55,4 | 6 | 2,6 |
| 84,2 | 360 | 3,1 | 78,1 | 60 | 3,7 | 82,9 | 9 | 3,9 |
| 95,7 | 420 | 3,2 | 93,1 | 90 | 3,1 | 95,1 | 12 | 3,4 |
| | | | 95,8 | 120 | 3,0 | | | |

t = tempo em minutos

Tabela 8- Frações Transformadas e Desvios-Padrões para os Tratamentos Isotérmicos da liga Al-33,4% U.

| 500°C | | | 550°C | | | 600°C | | |
|-------|-----|----------|-------|-----|----------|-------|----|----------|
| y(%) | t | σ | y(%) | t | σ | y(%) | t | σ |
| 1,3 | 60 | 0,8 | 3,3 | 5 | 2,2 | 23,2 | 3 | 3,0 |
| 9,8 | 120 | 3,3 | 9,1 | 15 | 3,1 | 51,4 | 6 | 2,5 |
| 17,2 | 240 | 3,1 | 24,8 | 30 | 3,5 | 70,2 | 9 | 3,3 |
| 32,3 | 300 | 1,5 | 64,1 | 60 | 3,0 | 96,6 | 15 | 4,0 |
| 47,1 | 360 | 2,2 | 86,3 | 90 | 3,2 | | | |
| 66,3 | 420 | 3,1 | 92,3 | 120 | 3,1 | | | |
| 95,0 | 600 | 3,2 | 97,8 | 150 | 3,3 | | | |
| 98,8 | 780 | 3,1 | | | | | | |

t = tempo em minutos

Conforme se pode observar pelos gráficos 3 e 4, tratam-se de curvas sigmoidais, típicas de processo termicamente ativado.

As curvas de transformação isotérmica para a liga Al-33,4% U (gráfico 4) revelam um leve deslocamento quando comparadas com as da liga Al-31,4% U (gráfico 3) em relação ao tempo. Os resultados mostram que a transformação foi mais lenta para a liga Al-33,4% U e isto, admite-se, deve-se ao fato desta liga apresentar um maior tamanho médio de partícula, decorrente de uma menor taxa de extração de calor durante a solidificação do lingote.

Os gráficos 3 e 4 mostram ainda que para as temperaturas estudadas a cinética global da reação é alterada a partir da temperatura de 550°C. Tal fato é bastante evidente nos gráficos 5 e 6 onde se pode observar a mudança na inclinação (e portanto em n) das retas de 550°C e 600°C.

Por outro lado, os gráficos 5 e 6, onde é plotado $\log \log 1/1-y$ x $\log t$, indicam um satisfatório grau de conformidade entre os resultados obtidos e a equação de Johnson e Mehl. Note-se que se a cinética de uma dada transformação é representada pela equação de Johnson e Mehl, o gráfico de $\log \log 1/1-y$ x $\log t$ será linear, sendo que tal gráfico possibilita-nos ainda

CURVAS DE TRANSFORMAÇÃO ISOTÉRMICA

GRÁFICO 3

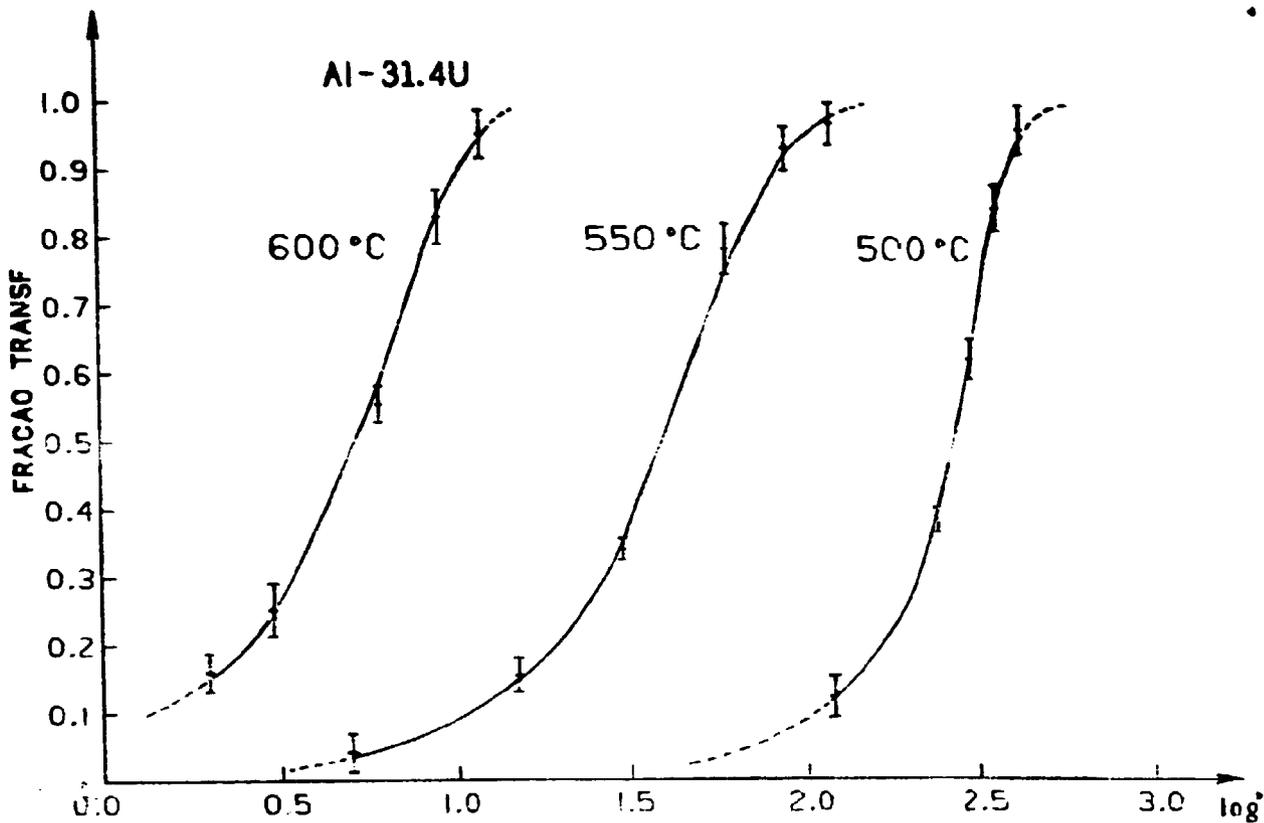


GRÁFICO 4

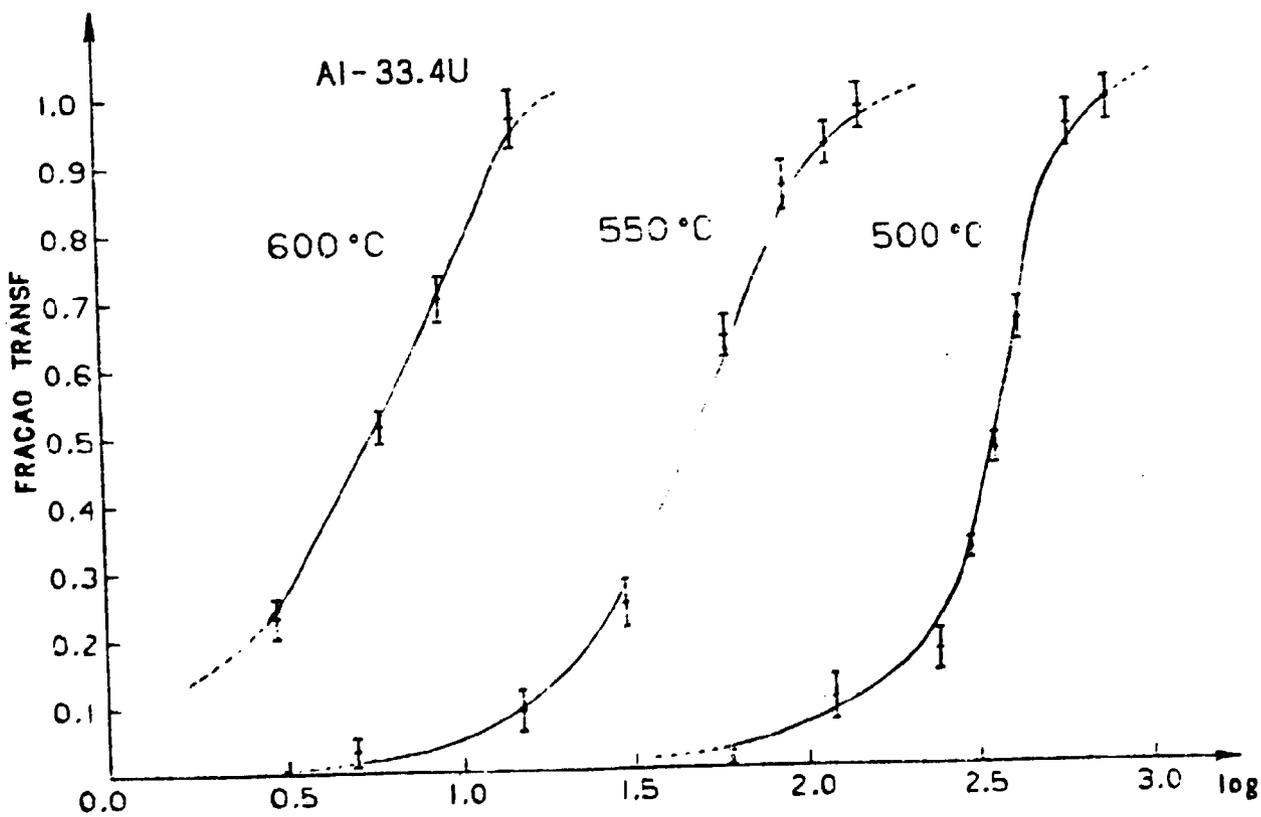
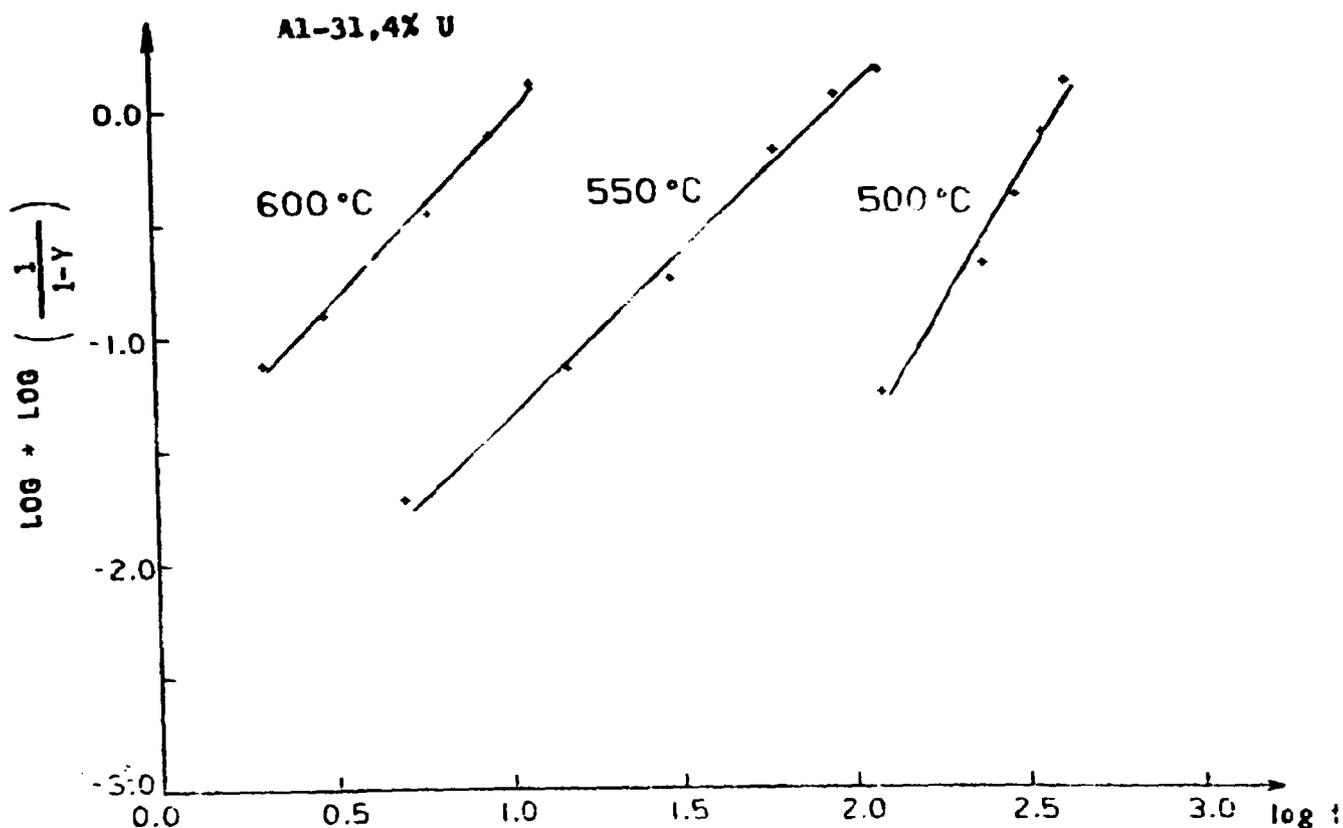


GRÁFICO DE $\log \log (1/1-y) \times \log t$

GRÁFICO 5



| I | X(I) | Y(I) | |
|---|--------|---------|--------------------------------|
| 1 | 2.0800 | -1.2600 | 500 °C |
| 2 | 2.3800 | -0.6800 | |
| 3 | 2.4800 | -0.3800 | |
| 4 | 2.5600 | -0.1800 | |
| 5 | 2.6200 | 0.1500 | |
| | | | $Y^{\wedge} = -6,609 + 2,539X$ |

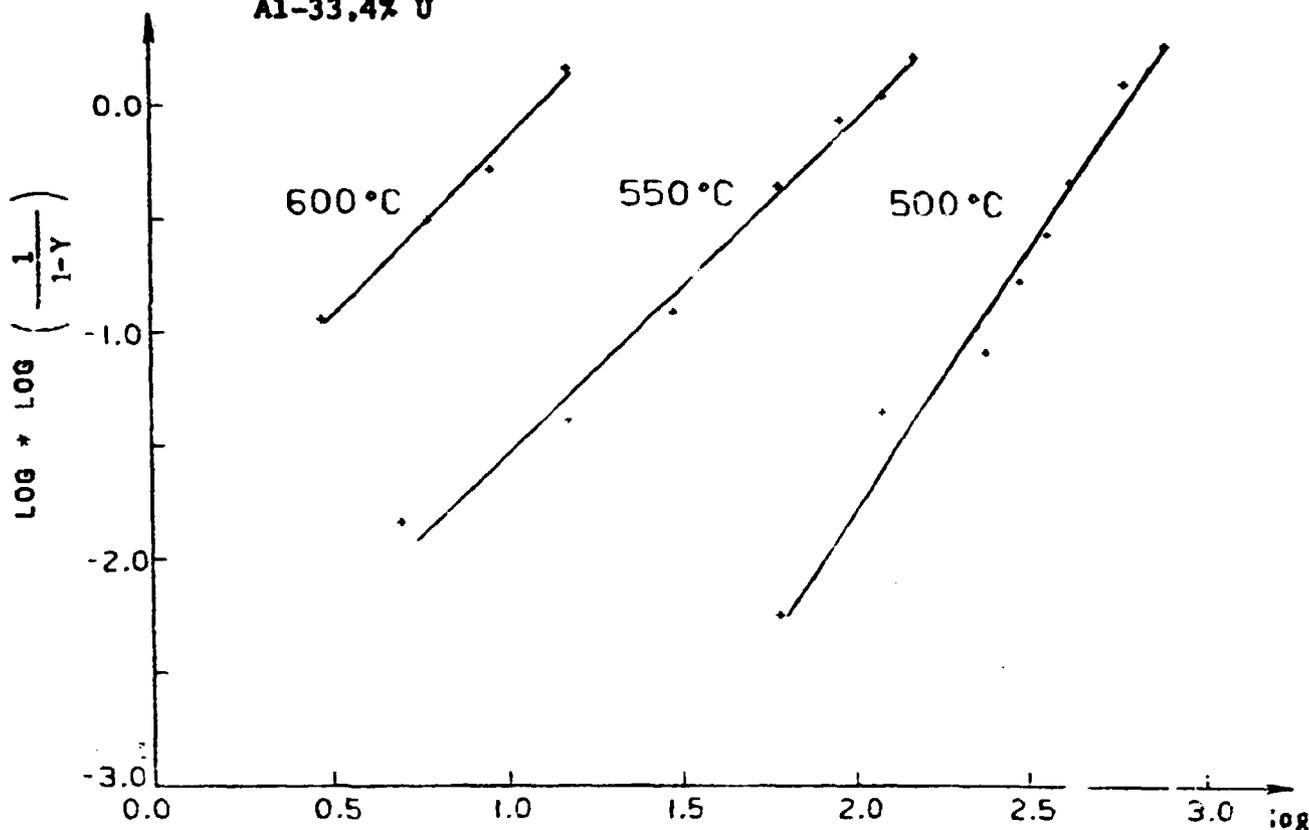
| I | X(I) | Y(I) | |
|---|--------|---------|--------------------------------|
| 1 | 0.7000 | -1.7500 | 550 °C |
| 2 | 1.1000 | -1.1500 | |
| 3 | 1.4800 | -0.7400 | |
| 4 | 1.7800 | -0.1800 | |
| 5 | 1.9500 | 0.0600 | |
| 6 | 2.0800 | 0.1800 | |
| | | | $Y^{\wedge} = -2,813 + 1,450X$ |

| I | X(I) | Y(I) | |
|---|--------|---------|--------------------------------|
| 1 | 0.3000 | -1.1200 | 600 °C |
| 2 | 0.4800 | -0.9800 | |
| 3 | 0.7800 | -0.4600 | |
| 4 | 0.9500 | -0.1100 | |
| 5 | 1.0800 | 0.1100 | |
| | | | $Y^{\wedge} = -1,638 + 1,591X$ |

GRÁFICO DE log log (1/1-y) x log t

GRÁFICO 6

Al-33,4% U



| I | X(I) | Y(I) | |
|---|--------|---------|----------------------------------|
| 1 | 1.7800 | -2.3600 | |
| 2 | 2.0800 | -1.3400 | |
| 3 | 2.3800 | -1.0900 | 500°C |
| 4 | 2.4800 | -0.7800 | |
| 5 | 2.5600 | -0.5600 | |
| 6 | 2.6200 | -0.3300 | Y [^] = -6,402 + 2,308X |
| 7 | 2.7800 | 0.1100 | |
| 8 | 2.8900 | 0.3600 | |

| I | X(I) | Y(I) | |
|---|--------|---------|----------------------------------|
| 1 | 0.7800 | -1.8800 | |
| 2 | 1.1800 | -1.3900 | |
| 3 | 1.4800 | -0.9000 | 550°C |
| 4 | 1.7800 | -0.3500 | |
| 5 | 1.9500 | -0.0700 | |
| 6 | 2.0800 | 0.0400 | Y [^] = -3,014 + 1,478X |
| 7 | 2.1800 | 0.2300 | |

| I | X(I) | Y(I) | |
|---|--------|---------|----------------------------------|
| 1 | 1.1800 | 0.1800 | |
| 2 | 0.9500 | -0.2800 | |
| 3 | 0.7800 | -0.5100 | 600°C |
| 4 | 0.4800 | -0.9400 | |
| | | | Y [^] = -1,724 + 1,577X |

obter os valores de n e k^* , parâmetros estes que permitem uma descrição suscinta da cinética da reação.

Assim, os resultados obtidos para ambas as ligas indicam que a cinética da transformação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ pode ser representada por uma equação de taxa como a acima mencionada, desde que se utilize valores de $n \approx 2,5$ para temperaturas de $500^\circ C$ e $n = 1,5$ para temperaturas de $550^\circ C$ e $600^\circ C$.

No que tange à determinação da energia de ativação do processo, E_A , utilizou-se a forma logarítmica da equação de Arrhenius, $\log k^* = \log A_A/2,3 - E_A/2,3k (1/T)$, sendo que os valores de k^* utilizados são aqueles obtidos diretamente das curvas sigmoidais apresentadas nos gráficos 3 e 4, como sugere Burke⁽¹⁾.

Dessa forma, foram plotadas as curvas $\log k^* \times 10^4$ para ambas as séries, as quais são apresentadas nos gráficos 7 e 8. Assim, foi possível estimar-se a energia de ativação do processo, E_A , para ambas as séries.

Os valores de E_A obtidos estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9- Energia de Ativação Empírica para a reação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$.

| | Al-31,4%U | Al-33,4%U |
|-------|---------------|---------------|
| E_A | 53,7 kcal/mol | 55,9 kcal/mol |

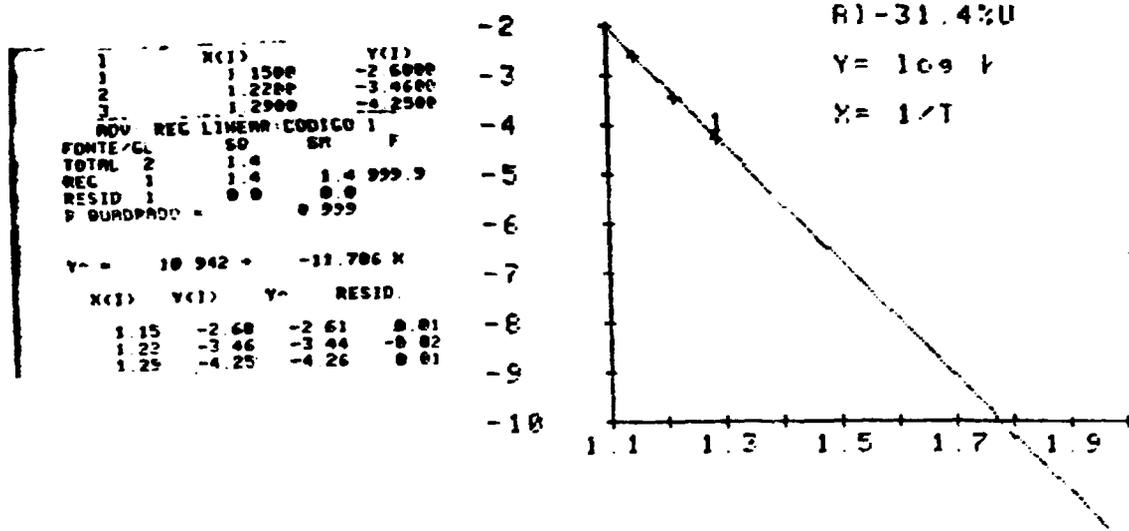
(*) Estimativa do tamanho médio dos cristais de UAl_3 :
 --Al-31,4%U $\approx 55 \mu m$
 --Al-33,4%U $\approx 65 \mu m$

Cinética de Crescimento da Fase UAl_4

Medidas da espessura média da camada de UAl_4 , \bar{w} , foram efetuadas para ambas as séries. As medidas apresentadas para as amostras da liga Al-31,4% U são aquelas obtidas a par-

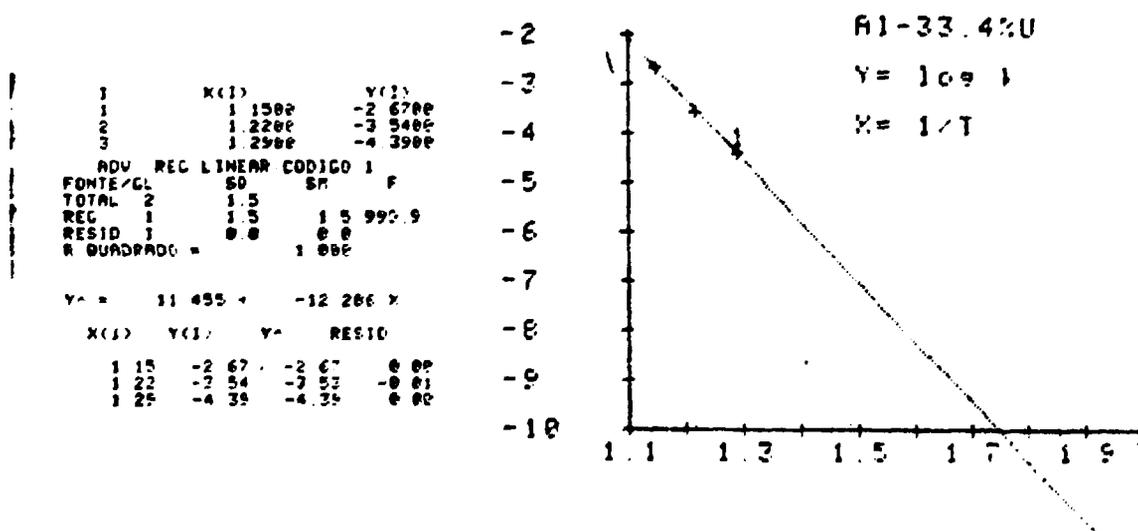
GRÁFICOS log k* x (1/T) x 10³

GRÁFICO 7



E_A = 53,7 kcal/mol

GRÁFICO 8



E_A = 55,9 kcal/mol

tir de projeção em tela e leitura efetuada com lupa graduada, en quanto que aquelas apresentadas para a liga Al-33,4% U dizem res peito às medições efetuadas no analisador de imagens.

Os gráficos 9 a 14 ilustram os resultados obtidos.

Conforme se observa pelos gráficos acima menciona- dos, as curvas de 500°C, 550°C e 600°C, para ambas as séries, a apresentam uma inclinação aproximadamente igual a 0,5, mostrando que a cinética de crescimento é proporcional a $t^{1/2}$. Resultados semelhantes foram obtidos por Schulson e Graham ⁽¹¹⁾ e Kimmel, Tomer e Bar-Or ⁽¹⁴⁾ no estudo dos peritetóides Zr_3Al e U_3Si , res- pectivamente.

As fotos 22 a 26 ilustram a cinética de crescimen- to da fase UAl_4 , a 600°C, para uma amostra da liga Al-33,4% U.



Foto 22- Microestrutura da amostra da liga Al-33,4% U ("bruto de fundição") utilizada para o acom- panhamento do crescimento da camada de UAl_4 a 600°C em cristais de UAl_3 previamente sele- cionados. (55x).



Foto 23- Detalhe da foto 22, mostrando os cristais de UAl_3 para os quais se acompanhou a cinética de crescimento da fase UAl_4 a $600^\circ C$. (580x)



Foto 24- Mesmo campo da foto 22, após 3 minutos a $600^\circ C$. Amostra levemente repolida. (115x).



Foto 25- Detalhe da foto 24, mostrando os mesmos cristais da foto 23 após 3 minutos a 600°C. Notar formação da camada de UAl_4 . (580x).

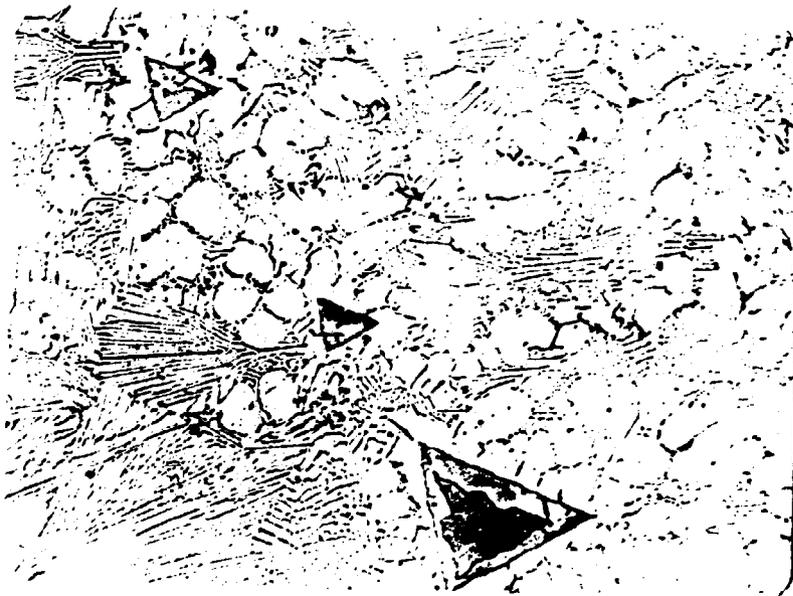


Foto 26- Mesmos cristais apresentados nas fotos 23 e 25, após 9 minutos a 600°C. Amostra levemente repolida. (580x).

CINÉTICA DE CRESCIMENTO DA FASE UAI

GRÁFICO 9

| 1 | X(I) | Y(I) |
|---|--------|--------|
| 1 | 2.3800 | 0.7600 |
| 2 | 2.4800 | 0.8000 |
| 3 | 2.5600 | 0.8400 |
| 4 | 2.6200 | 0.8900 |

| ADV | REG LINEAR | CODIGO | F |
|------------|------------|--------|------|
| FONTE/CL | SO | SM | |
| TOTAL | 3 | 0.0 | 42.9 |
| REG | 1 | 0.0 | 0.0 |
| RESID | 2 | 0.0 | 0.0 |
| F QUADRADO | | 0.955 | |

Y = -0.585 X + 0.562 X

| X(I) | Y(I) | Y' | RESID |
|------|------|------|-------|
| 2.38 | 0.76 | 0.75 | 0.01 |
| 2.48 | 0.80 | 0.81 | -0.01 |
| 2.56 | 0.84 | 0.85 | -0.01 |
| 2.62 | 0.89 | 0.89 | 0.01 |

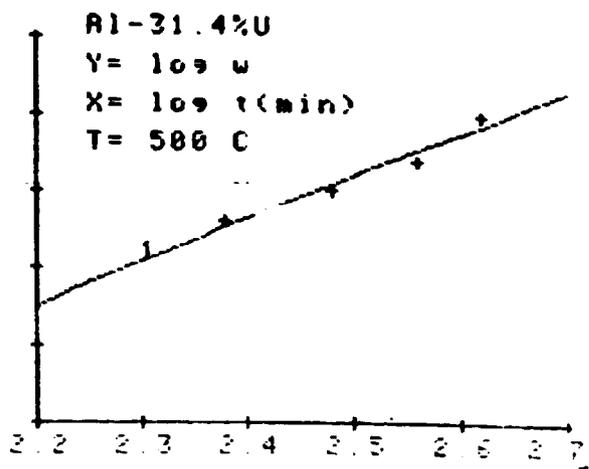


GRÁFICO 10

| 1 | X(I) | Y(I) |
|---|--------|--------|
| 1 | 1.7800 | 0.8500 |
| 2 | 1.9500 | 0.9600 |
| 3 | 2.0600 | 1.0000 |

| ADV | REG LINEAR | CODIGO | F |
|------------|------------|--------|------|
| FONTE/CL | SO | SM | |
| TOTAL | 2 | 0.0 | 28.1 |
| REG | 1 | 0.0 | 0.0 |
| RESID | 1 | 0.0 | 0.0 |
| F QUADRADO | | 0.966 | |

Y = -0.046 X + 0.587 X

| X(I) | Y(I) | Y' | RESID |
|------|------|------|-------|
| 1.78 | 0.85 | 0.86 | -0.01 |
| 1.95 | 0.96 | 0.94 | 0.02 |
| 2.06 | 1.00 | 1.01 | -0.01 |

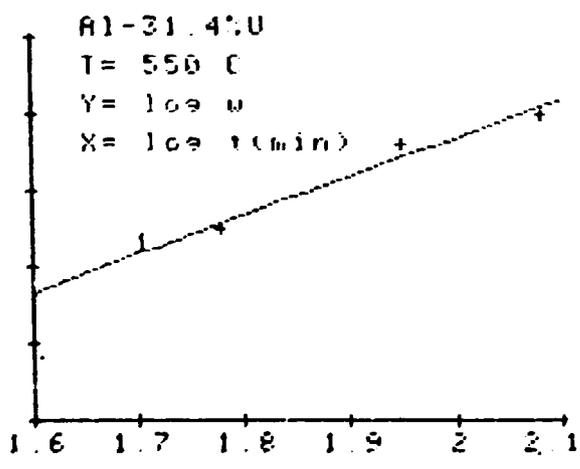


GRÁFICO 11

| 1 | X(I) | Y(I) |
|---|--------|--------|
| 1 | 0.4800 | 0.5000 |
| 2 | 0.7800 | 0.7500 |
| 3 | 0.9500 | 0.8300 |

| ADV | REG LINEAR | CODIGO | F |
|------------|------------|--------|------|
| FONTE/CL | SO | SM | |
| TOTAL | 2 | 0.0 | 46.4 |
| REG | 1 | 0.0 | 0.0 |
| RESID | 1 | 0.0 | 0.0 |
| F QUADRADO | | 0.996 | |

Y = 0.325 X + 0.526 X

| X(I) | Y(I) | Y' | RESID |
|------|------|------|-------|
| 0.48 | 0.50 | 0.51 | -0.01 |
| 0.78 | 0.75 | 0.74 | 0.01 |
| 0.95 | 0.83 | 0.87 | -0.04 |

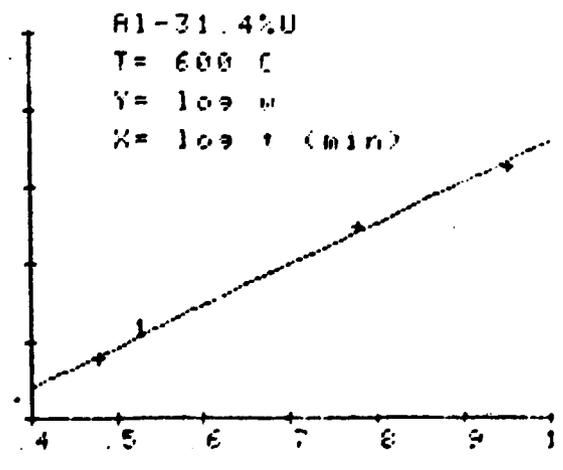


GRÁFICO 12

| | X(I) | Y(I) |
|---|--------|--------|
| 1 | 2.0000 | 0.5700 |
| 2 | 2.3000 | 0.7200 |
| 3 | 2.4000 | 0.7800 |
| 4 | 2.5600 | 0.8300 |
| 5 | 2.6200 | 0.8900 |

| ADV | REG | LINEAR | CODIGO | I |
|--------------|-----|--------|--------|-------|
| FONTE/CL | 50 | SM | F | |
| TOTAL | 4 | 0.1 | | |
| REG | 1 | 0.1 | 0.1 | 229.9 |
| RESID | 3 | 0.0 | 0.0 | |
| R QUADRADO = | | | | 0.987 |

$$Y = -0.630 + 0.573 X$$

| X(I) | Y(I) | Y^ | RESID |
|------|------|------|-------|
| 2.00 | 0.57 | 0.56 | 0.01 |
| 2.30 | 0.72 | 0.73 | -0.01 |
| 2.40 | 0.78 | 0.75 | -0.01 |
| 2.56 | 0.83 | 0.84 | -0.01 |
| 2.62 | 0.89 | 0.87 | 0.02 |

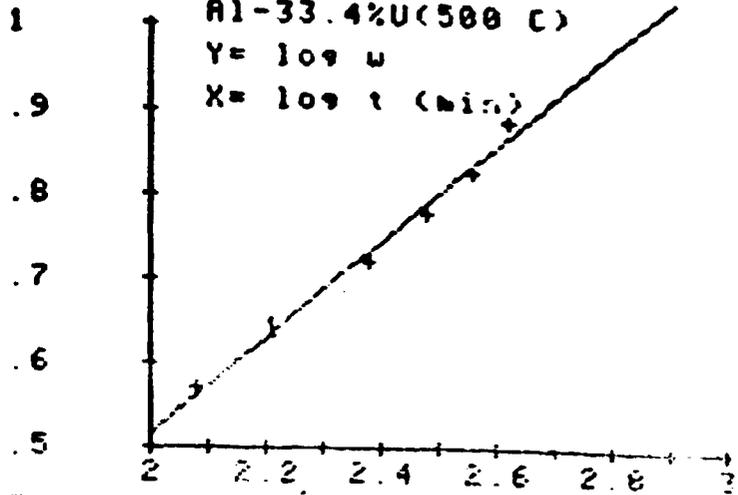


GRÁFICO 13

| | X(I) | Y(I) |
|---|--------|--------|
| 1 | 1.7000 | 0.8300 |
| 2 | 1.9500 | 0.9300 |
| 3 | 2.0000 | 0.9900 |

| ADV | REG | LINEAR | CODIGO | I |
|--------------|-----|--------|--------|-------|
| FONTE/CL | 50 | SM | F | |
| TOTAL | 2 | 0.0 | | |
| REG | 1 | 0.0 | 0.0 | 225.3 |
| RESID | 1 | 0.0 | 0.0 | |
| R QUADRADO = | | | | 0.996 |

$$Y = -0.122 + 0.536 X$$

| X(I) | Y(I) | Y^ | RESID |
|------|------|------|-------|
| 1.70 | 0.83 | 0.83 | -0.00 |
| 1.95 | 0.93 | 0.92 | 0.01 |
| 2.00 | 0.99 | 0.95 | -0.02 |

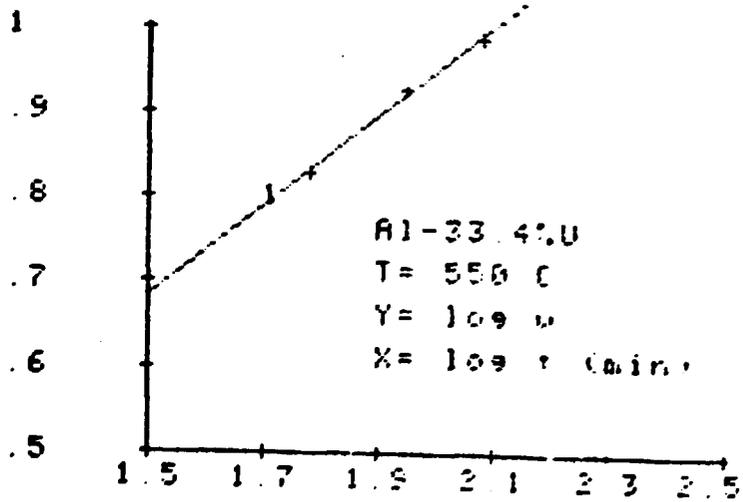


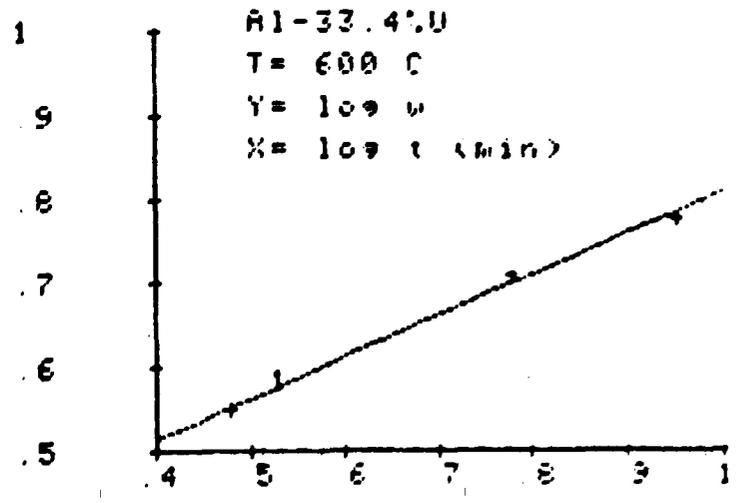
GRÁFICO 14

| | X(I) | Y(I) |
|---|--------|--------|
| 1 | 0.4800 | 0.5500 |
| 2 | 0.7800 | 0.7100 |
| 3 | 0.9500 | 0.7800 |

| ADV | REG | LINEAR | CODIGO | I |
|--------------|-----|--------|--------|-------|
| FONTE/CL | 50 | SM | F | |
| TOTAL | 2 | 0.0 | | |
| REG | 1 | 0.0 | 0.0 | 244.7 |
| RESID | 1 | 0.0 | 0.0 | |
| R QUADRADO = | | | | 0.996 |

$$Y = 0.216 + 0.454 X$$

| X(I) | Y(I) | Y^ | RESID |
|------|------|------|-------|
| 0.48 | 0.55 | 0.55 | -0.00 |
| 0.78 | 0.71 | 0.70 | 0.01 |
| 0.95 | 0.78 | 0.79 | -0.01 |



Os resultados obtidos para ambas as ligas mostram que a transformação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ ocorre com a nova fase (UAl_4) nucleando heterogeneamente na interface $UAl_3 / Al(\alpha)$ e, então, crescendo através do avanço (migração) das interfaces UAl_4 / UAl_3 e $UAl_4 / Al(\alpha)$. Embora o volume da região transformada aumente com o tempo, sua forma permanece essencialmente inalterada, indicando a natureza termicamente ativada do processo de crescimento. Assim, a referida transformação é do tipo nucleação e crescimento, na qual o movimento independente de átomos individuais ao longo das fases e através das interfaces cumpre papel relevante.

O acompanhamento da transformação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ para ambas as séries mostrou não haver diferenças qualitativas entre as mesmas, isto é, as mudanças estruturais que acompanham a transformação são idênticas para ambas as ligas. Note-se neste sentido que a tendência largamente observada de as bordas (cantos) dos cristais de UAl_3 serem sítios preferenciais para a nucleação da nova fase foi constatada em todas as amostras do presente trabalho, sem exceção.

O fato de que as partículas de menor tamanho transformam-se mais rapidamente está em boa concordância com o observado nas curvas de transformação isotérmica, uma vez que, desprezando-se os erros experimentais, é de se esperar que na liga apresentando menor tamanho médio de partícula a transformação ocorra num tempo ligeiramente menor.

A variação de volume que acompanha a transformação é bem caracterizada microscopicamente pela presença das trincas (fissuras) no cristal de UAl_4 transformado. Embora a presença de tais trincas pudessem, em princípio, influenciar a cinética da transformação, esta influência deve ter sido similar em todas as amostras.

No que tange à morfologia e características de crescimento do eutético, verificou-se que estas ligas comportam-se similarmente àquelas com teor $\leq 20\%$ U em peso, já des-

critas por Ambrozio⁽³¹⁾. Note-se que o crescimento em espiral, com duas direções preferenciais de crescimento das plaquetas de UAl_4 do eutético, faz com que este cristalize com morfologia similar àquela do cristal primário de UAl_4 .

Os resultados obtidos na determinação da taxa de crescimento da camada de UAl_4 para ambas as séries mostram que esta é proporcional a $t^{1/2}$ o que indica que o processo é controlado por difusão e segue uma lei de crescimento parabólico.

Por outro lado, os valores de n observados para as curvas de transformação isotérmica revelam uma diferença entre a cinética global a $500^\circ C$ e aquela verificada às temperaturas de $550^\circ C$ e $600^\circ C$ (para ambas as ligas), fato este que pode ser abordado, segundo a literatura, como uma mudança na taxa de nucleação, I .

Assim, os valores de $n = 1,5$ ($550^\circ C$ e $600^\circ C$) são atribuídos a processos controlados por difusão nos quais a nucleação é instantânea, enquanto que $n = 2,5$ relaciona-se a processos controlados por difusão que apresentam taxa de nucleação, I , constante. Os exemplos apresentados na secção "Tratamentos Aproximados de Cinéticas de Precipitação" ilustram o que acaba de ser dito.

Quanto à Energia de Ativação do processo obteve-se valores diferentes para as ligas Al-31,4% U (53,7 kcal/mol) e Al-33,4% U (55,9 kcal/mol). Além de erros experimentais, evidentemente, admite-se também aqui que, em parte, tal diferença esteja associada à diferença no tamanho médio dos cristais verificada para ambas as ligas. Contudo, os valores obtidos apresentam boa concordância com aquele determinado por Nazaré, Ordracek e Tumbler⁽¹⁰⁾. Note-se que o valor médio da Energia de Ativação determinado no presente trabalho, 54,8 kcal/mol, é bastante próximo daquele observado por Nazaré e colaboradores⁽¹⁰⁾, $E_A = 52,6$ kcal/mol.

A abordagem que se segue procura analisar os resultados até aqui apresentados segundo a teoria clássica de nu-

cleação e crescimento termicamente ativado.

Nucleação

A teoria clássica de nucleação prediz, conforme mencionado no Capítulo II, que a alguma temperatura T_M abaixo de T_E a taxa de nucleação I atinge um máximo e, correspondentemente, o tempo de incubação, τ , atinge um mínimo.

A observação das curvas de transformação isotérmica mostra que, para as temperaturas estudadas, τ é mínimo para 600°C . Assim, embora as temperaturas em que a transformação foi estudada não tenha permitido uma visualização mais clara deste fato, os resultados obtidos sugerem que I é máximo em torno de 600°C .

Para nucleação em uma interface, a teoria também prediz que a taxa de nucleação é proporcional à área interfacial, isto é, $I \propto \psi_0/r_0$, onde ψ_0 e r_0 são, respectivamente, a fração volumétrica e o raio das partículas primárias.

Uma vez que τ é inversamente proporcional a I é razoável supor que uma equação empírica da forma $\tau = K(T)r_0/\psi_0$, onde $K(T)$ é um fator que depende da temperatura, possa exprimir a dependência do tempo de incubação, τ , com o tamanho médio das partículas, como sugerido por Schulson e Graham ⁽¹¹⁾.

Para os resultados obtidos no presente trabalho, observa-se que $K(T)$, a 550°C , é da ordem de $0,015 \text{ min}/\mu\text{m}$.

Por outro lado, no que respeita à observação de que os cantos dos cristais de UAl_3 comportam-se como sítios preferenciais para nucleação da nova fase, acredita-se que tal região apresente uma maior concentração de defeitos estruturais e, portanto, é uma região energeticamente favorável do ponto de vista da nucleação.

Crescimento

O crescimento é analisado considerando o perfil de composição apresentado na figura 12, para partículas de UAl_3 com faces planas. Para os propósitos do presente trabalho UAl_4 , embora dado como uma linha (68,8% U em peso) no diagrama de equilíbrio, é observado como uma nova fase com variação composicional. Isto é justificado, com base no fato de que a uma dada temperatura a tangente comum às curvas energia livre x composição para as fases $Al(\alpha)$ e UAl_4 devem tocar a curva do UAl_4 em um ponto diferente daquele tocado pela tangente comum entre as curvas do UAl_4 e do UAl_3 , conforme ilustrado esquematicamente na figura 13.

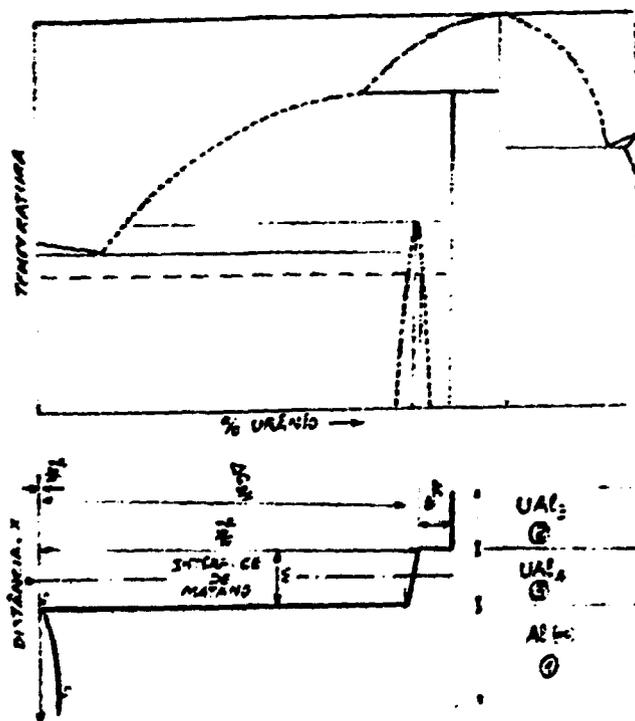


Fig. 12- Diagrama esquemático ilustrando o gradiente de concentração através de interfaces planas. A referida ilustração mostra a relação entre o diagrama de equilíbrio de fases e os gradientes.

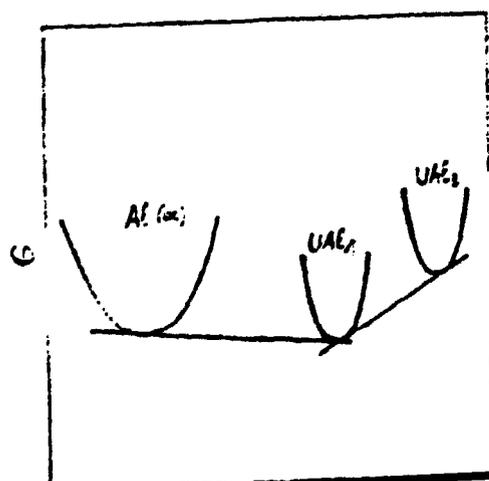


Fig. 13- Diagrama energia livre x concentração para as fases $Al(\alpha)$, UAl_4 e UAl_3 (esquemático).

O modelo em questão assume equilíbrio local nas interfaces em movimento, que são admitidas planas, e assume que difusão em longa distância é o processo controlador da taxa de crescimento.

No modelo adotado para análise do crescimento da fase UAl_4 , considera-se que processos junto às duas interfaces (UAl_4/UAl_3 e $UAl_4/Al(\alpha)$) devem possivelmente controlar a taxa de crescimento no início da formação da nova fase, mas, posteriormente, difusão em volume deve dominar porque as duas interfaces estão movendo-se em regiões de diferente composição média.

Conforme mencionado anteriormente, a observação microscópica do crescimento da fase UAl_4 indica que o avanço das interfaces $UAl_4/Al(\alpha)$ e UAl_4/UAl_3 , diferentemente do observado por Schulson e Graham⁽¹¹⁾ para o crescimento do peritetóide de Zr_3Al , é assimétrico.

Assim, observando-se o avanço das interfaces UAl_4/UAl_3 e $UAl_4/Al(\alpha)$ à medida que a transformação progride, verifica-se que enquanto a interface UAl_4/UAl_3 evidencia pequenas perturbações associadas a variações localizadas na espessura da camada de UAl_4 (parâmetro que controla a distância de difusão e, portanto, a taxa de dissolução do UAl_3), a interface $UAl_4/Al(\alpha)$ apresenta-se uniforme, mostrando, pois, que a superfície originalmente plana do cristal permanece essencialmente inalterada. Tal fato, que é possível de ser observado em praticamente todas as micrografias apresentadas neste trabalho, sugere que a interface UAl_4/UAl_3 migra a uma velocidade diferente daquela da interface $UAl_4/Al(\alpha)$.

A análise que se segue procura dar uma abordagem analítica à questão da migração das interfaces UAl_4/UAl_3 e $UAl_4/Al(\alpha)$, até aqui tratada qualitativamente.

É importante observar inicialmente que diversos trabalhos sobre interdifusão no sistema $Al-U$ ⁽³²⁾⁽³³⁾ têm ressaltado o fato de que os átomos de alumínio difundem-se mais rapi-

damente na fase urânio, do que os átomos de urânio na fase alumínio. Castleman⁽³²⁾ salienta ainda que as investigações com traçadores mostraram que a difusão na fase UAl_3 ocorre predominantemente pelo movimento da íons alumínio.

Kiessling⁽³³⁾ observa que a reação no estado sólido Al-U revela inicialmente a formação de núcleos de UAl_2 em alguns pontos próximos da interface Al-U, mas sempre na fase urânio. Destaca também que nas experiências realizadas a $500^\circ C$ a fase UAl_3 cresce rapidamente, "aparentemente" através do UAl_2 e em direção à fase urânio. Kiessling⁽³³⁾ mostra ainda que em todas as experiências - e particularmente naquela realizada a $600^\circ C$ por quatro horas - uma zona porosa se forma na fase alumínio junto à interface original Al-U e comenta: "A posição desta zona com poros no lado da fase alumínio mostra que a taxa de difusão dos átomos de alumínio através das diferentes fases U-Al em direção à fase urânio é maior que para os átomos de urânio através das mesmas fases em direção à fase alumínio. Esta mais alta taxa de difusão dos átomos de alumínio que dos átomos de urânio está de acordo com o fato de que os átomos de alumínio são menores que os de urânio ($r_{Al} = 1,35A$; $r_U = 1,54A$), bem como com o fato de que o Al está muito mais próximo da sua temperatura de fusão ($653^\circ C$) que o urânio ($1133^\circ C$)". Em suas conclusões sustenta: "Devido a alta taxa de difusão dos átomos de alumínio para o interior da fase urânio, uma transferência de massa do alumínio para o urânio ocorre e uma zona porosa é formada que interrompe o contato entre o alumínio e o urânio".

Assim, seguindo tratamento similar ao de Schulson e Graham⁽¹¹⁾, a velocidade de cada interface é obtida a partir de considerações sobre balanço de massa e é dada por:

$$\dot{\xi}_{3/1} = | D^{(1)} \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{1/3} - D^{(3)} \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{3/1} | \frac{1}{\Delta C_{3/1}} \quad (71a)$$

e

$$\dot{\xi}_{3/2} = | D^{(3)} \left(\frac{C}{X} \right)_{3/2} - D^{(2)} \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{2/3} | \frac{1}{\Delta C_{2/3}} \quad (71b)$$

onde: $D^{(1)}$, $D^{(2)}$ e $D^{(3)}$ são, respectivamente, os coeficientes de difusão química em presença de interfaces móveis nas fases $Al(\infty)$, UAl_3 e UAl_4 ; $(\partial C/\partial x)_{i/j}$ ($i/j = 1/3, 3/1, 2/3, 3/2$) são os gradientes de U no lado i do contorno i/j e $\Delta C_{3/1}$ e $\Delta C_{2/3}$ são, respectivamente, as faixas de imiscibilidade através das interfaces $3/1$ e $2/3$.

Note-se que as equações (71a) e (71b) podem ser interpretadas fisicamente como se segue: a velocidade de avanço da interface ($\dot{\xi}$) é igual ao produto do fluxo difusional líquido através da mesma pelo inverso da faixa de imiscibilidade, que no caso em questão representa o potencial termodinâmico que sustenta esse fluxo difusional através da referida interface.

Então, desprezando difusão nas fases matrizes ($Al(\infty)$ e UAl_3) e assumindo que $(\partial C/\partial x)_{3/1} \approx (\partial C/\partial x)_{3/2} \approx -\Delta C/W$, onde W é a largura da fase UAl_4 e C a faixa de composição da fase UAl_4 , as equações (71a) e (71b) fornecem:

$$\dot{\xi}_{3/1} \Delta C_{3/1} \approx D^{(3)} \frac{\Delta C}{W} \approx - \dot{\xi}_{3/2} \Delta C_{3/2} \quad (72)$$

Através da fig. 12 verifica-se que, para as temperaturas de interesse, $\Delta C_{2/3} = 5,0$ at% e $\Delta C_{3/1} \approx 24,9$ at% (fração atômica) e, portanto, pela expressão (72) a interface $UAl_4/Al(\infty)$ deve mover-se mais lentamente que a interface UAl_4/UAl_3 , isto é,

$$\dot{\xi}_{3/2} \approx 4,98 \dot{\xi}_{3/1} \quad (73)$$

Note-se que para chegar ao resultado expresso pela equação (73) a hipótese inicial assume que $(\partial C/\partial x)_{3/1} \approx (\partial C/\partial x)_{3/2}$ - o que é bastante razoável uma vez que no próprio diagrama de equilíbrio a fase UAl_4 é representada por uma linha - (68,8% U em peso) - e despreza difusão nas matrizes - o que também é razoável, uma vez que observando a fig. 12 constata-se que $(\partial C/\partial x)_{2/3} = 0$ (UAl_3 ; composição constante = 74,6% U em peso)

e $(\partial c / \partial x)_{1/3}$ é muito pequeno, praticamente desprezível.

Por fim, observando a igualdade da direita na equação (72), vemos que

$$\dot{\xi}_{3/2} \Delta c_{2/3} \cong D^{(3)} \frac{\Delta c}{w} \quad (74)$$

e, portanto, $D^{(3)}$ pode ser empiricamente estimado.

Assim, considerando que:

(i) $\Delta c = 1,4\%$ at. (domínio de homogeneidade da fase UAl_4 determinado por Boucher ⁽⁹⁾: 64,2 — 66,3% U em peso).

(ii) $w =$ largura média da camada de UAl_4 num determinado instante t , que pode ser avaliada pelas curvas de crescimento.

(iii) $\dot{\xi}_{3/2} = w / 2t$ — admitindo que apenas $\dot{\xi}_{3/2}$ esteja avançando, o que é razoável visto que a equação (73) mostra que $\dot{\xi}_{3/2} \gg \dot{\xi}_{3/1}$ e, portanto, podemos admitir que $\dot{\xi}_{3/1}$ é desprezível numa primeira abordagem.

(iv) $\Delta c_{3/2} = 5,0\%$ at. — obtido diretamente do diagrama de equilíbrio.

vemos que, para os resultados obtidos no presente trabalho,

$$D_{600^\circ C}^{(3)} \cong 1,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

- (1) A transformação de fase no estado sólido $UAl_3 + Al \longrightarrow UAl_4$ é um processo de nucleação e crescimento termicamente ativado. A nucleação ocorre heterogeneamente na interface $UAl_3/Al(\infty)$ e o crescimento é controlado por difusão em volume.
- (2) A energia de ativação empírica do referido processo é da ordem de 54,8 kcal/mol.
- (3) A cinética de crescimento da fase UAl_4 obedece uma lei parabólica.
- (4) As interfaces UAl_4/UAl_3 e $UAl_4/Al(\infty)$ migram em direções opostas, sendo que a velocidade da interface UAl_4/UAl_3 é aproximadamente cinco vezes maior que a da interface $UAl_4/Al(\infty)$.
- (5) O coeficiente de difusão química para o Al e o U na fase UAl_4 é da ordem de 10^{-9} cm²/s a 600°C.

CAPÍTULO VII - SUGESTÕES PARA NOVOS ESTUDOS

No desenvolvimento do presente trabalho verificou-se alguns pontos que poderiam ser objeto de estudos posteriores. Assim, como continuação deste trabalho experimental, propõe-se:

- 1) Produção de uma liga U-Al com composição próxima à do composto UAl_4 (68,8% U em peso), a fim de se aumentar a fração voluétrica de UAl_3 na microestrutura e, consequentemente minimizar o erro na determinação da fração transformada.
- 2) Estudo da influência do tamanho das partículas de UAl_3 na cinética desta transformação. Este estudo envolveria a produção de lingotes com diferentes condições de solidificação, o que permitiria uma avaliação mais precisa desta variável.
- 3) Produção de uma liga Al-U de composição próxima a estudada no presente trabalho, porém fundida em forno com atmosfera controlada (argônio) - para minimizar a absorção de $H^{(*)}$ e tratadas isotermicamente sob vácuo. Tal fato possibilita avaliar algumas variáveis não controladas no presente trabalho, como por exemplo a influência do O na cinética da reação $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$.

(*) e a oxidação do banho.

APÊNDICE 1

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

NOME: *Luiz*
 ENDEREÇO: *Car. 12*
 CIDADE: *Car. 12*

GRUPO: *Luiz*
 DATA: *20/10/77*

| ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA | ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA | ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----|
| Li | 487 | Li | 487 |
| Na | 789 | Na | 789 |
| K | 766 | K | 766 |
| Ca | 850 | Ca | 850 |
| Sc | 845 | Sc | 845 |
| Ti | 492 | Ti | 492 |
| V | 413 | V | 413 |
| Cr | 427 | Cr | 427 |
| Mn | 448 | Mn | 448 |
| Fe | 447 | Fe | 447 |
| Ni | 442 | Ni | 442 |
| Cu | 445 | Cu | 445 |
| Zn | 481 | Zn | 481 |
| As | 413 | As | 413 |
| Sb | 405 | Sb | 405 |
| Bi | 473 | Bi | 473 |
| Pb | 405 | Pb | 405 |
| Sn | 451 | Sn | 451 |
| Al | 396 | Al | 396 |
| Mg | 789 | Mg | 789 |
| Si | 413 | Si | 413 |
| B | 455 | B | 455 |
| C | 427 | C | 427 |
| N | 413 | N | 413 |
| O | 447 | O | 447 |
| F | 427 | F | 427 |
| Cl | 447 | Cl | 447 |
| Br | 447 | Br | 447 |
| I | 447 | I | 447 |
| Hg | 447 | Hg | 447 |
| Pt | 447 | Pt | 447 |
| Au | 447 | Au | 447 |
| Ag | 447 | Ag | 447 |
| Cd | 447 | Cd | 447 |
| In | 447 | In | 447 |
| Tl | 447 | Tl | 447 |
| Pb | 447 | Pb | 447 |
| Bi | 447 | Bi | 447 |
| Po | 447 | Po | 447 |
| At | 447 | At | 447 |
| Rn | 447 | Rn | 447 |
| Ac | 447 | Ac | 447 |
| Th | 447 | Th | 447 |
| Pa | 447 | Pa | 447 |
| U | 447 | U | 447 |
| Np | 447 | Np | 447 |
| Pu | 447 | Pu | 447 |
| Am | 447 | Am | 447 |
| Cm | 447 | Cm | 447 |
| Bk | 447 | Bk | 447 |
| Cf | 447 | Cf | 447 |
| Es | 447 | Es | 447 |
| Fm | 447 | Fm | 447 |
| Md | 447 | Md | 447 |
| No | 447 | No | 447 |
| Lr | 447 | Lr | 447 |

CONTINUAÇÃO

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

NOME: *Luiz*
 ENDEREÇO: *Car. 12*
 CIDADE: *Car. 12*

GRUPO: *Luiz*
 DATA: *20/10/77*

| ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA | ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA | ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----|
| Li | 487 | Li | 487 |
| Na | 789 | Na | 789 |
| K | 766 | K | 766 |
| Ca | 850 | Ca | 850 |
| Sc | 845 | Sc | 845 |
| Ti | 492 | Ti | 492 |
| V | 413 | V | 413 |
| Cr | 427 | Cr | 427 |
| Mn | 448 | Mn | 448 |
| Fe | 447 | Fe | 447 |
| Ni | 442 | Ni | 442 |
| Cu | 445 | Cu | 445 |
| Zn | 481 | Zn | 481 |
| As | 413 | As | 413 |
| Sb | 405 | Sb | 405 |
| Bi | 473 | Bi | 473 |
| Pb | 405 | Pb | 405 |
| Sn | 451 | Sn | 451 |
| Al | 396 | Al | 396 |
| Mg | 789 | Mg | 789 |
| Si | 413 | Si | 413 |
| B | 455 | B | 455 |
| C | 427 | C | 427 |
| N | 413 | N | 413 |
| O | 447 | O | 447 |
| F | 427 | F | 427 |
| Cl | 447 | Cl | 447 |
| Br | 447 | Br | 447 |
| I | 447 | I | 447 |
| Hg | 447 | Hg | 447 |
| Pt | 447 | Pt | 447 |
| Au | 447 | Au | 447 |
| Ag | 447 | Ag | 447 |
| Cd | 447 | Cd | 447 |
| In | 447 | In | 447 |
| Tl | 447 | Tl | 447 |
| Pb | 447 | Pb | 447 |
| Bi | 447 | Bi | 447 |
| Po | 447 | Po | 447 |
| At | 447 | At | 447 |
| Rn | 447 | Rn | 447 |
| Ac | 447 | Ac | 447 |
| Th | 447 | Th | 447 |
| Pa | 447 | Pa | 447 |
| U | 447 | U | 447 |
| Np | 447 | Np | 447 |
| Pu | 447 | Pu | 447 |
| Am | 447 | Am | 447 |
| Cm | 447 | Cm | 447 |
| Bk | 447 | Bk | 447 |
| Cf | 447 | Cf | 447 |
| Es | 447 | Es | 447 |
| Fm | 447 | Fm | 447 |
| Md | 447 | Md | 447 |
| No | 447 | No | 447 |
| Lr | 447 | Lr | 447 |

CONTINUAÇÃO

(*) CINÉTICA DE CRESCIMENTO DA FASE UA₂ (Gráficos 9 a 14 - pag. 89 e 90)

| Al - 51,48U | | | | | |
|-------------|-----------|---------|------------|---------|-----------|
| 500°C | | 550°C | | 600°C | |
| t (min) | W (µm) | t (min) | W (µm) | t (min) | W (µm) |
| 240 | 5,7 ± 0,9 | 60 | 7,1 ± 0,8 | 3 | 3,5 ± 0,6 |
| 300 | 6,3 ± 0,8 | 90 | 9,1 ± 0,6 | 6 | 3,6 ± 0,6 |
| 360 | 6,9 ± 0,8 | 120 | 10,0 ± 0,6 | 9 | 6,5 ± 0,7 |
| 420 | 7,9 ± 0,9 | | | | |

| Al - 33,45U | | | | | |
|-------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| 500°C | | 550°C | | 600°C | |
| t (min) | W (µm) | t (min) | W (µm) | t (min) | W (µm) |
| 120 | 3,7 ± 0,8 | 60 | 6,8 ± 0,9 | 3 | 3,6 ± 0,7 |
| 240 | 5,3 ± 0,9 | 90 | 8,5 ± 1,0 | 6 | 5,1 ± 0,9 |
| 300 | 6,0 ± 0,9 | 120 | 9,8 ± 0,8 | 9 | 6,0 ± 1,2 |
| 360 | 6,8 ± 0,7 | | | | |
| 420 | 7,8 ± 1,0 | | | | |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BURKE, J. - "The Kinetics of Phase Transformation in Metals" - Pergamon Press Ltd., Glasgow, 1965.
- (2) CHRISTIAN, J.W. - "The Theory of Transformations in Metals and Alloys" - Pergamon Press Ltd., Oxford, 1975.
- (3) RHINES, F.N. - "Phase Diagrams in Metallurgy" - McGraw - Hill Book Company, Inc., pp. 34-57, 1956.
- (4) GENTILE, E.F. - "Metalografia de Ligas Alumínio-Urânio" - Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met., v.24, nº 124, pp. 187-192, 1968.
- (5) HAYDT, H.M., CINTRA, S.H.L. - "Nota Preliminar sobre a Fabricação de Elementos Combustíveis Planos Contendo Núcleo de Liga Al-U" - Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met., v. 23, nº 120, pp. 955-960, 1967.
- (6) CINTRA, S.H.L., GENTILE, E.F., HAYDT, H.M., CAPOCCHI, J.D. T. - "Desenvolvimento de Placas Combustíveis Contendo Núcleo de Liga Al-20% U e Al-20% U-O, 0,8% Si" - Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met., v. 24, nº 137, pp. 781-787, 1968.
- (7) AMBROZIO, F^o, F., QUADROS, N.F., HAYDT, H.M., SANTOS, T.D.S. - "Estudo da Fabricação de Elementos Combustíveis Planos com Núcleo de Liga Alumínio-Urânio" - Metalurgia - Rev. Ass. Bras. Met., v. 32, nº 222, pp. 327-333, 1976.
- (8) THURBER, W.C., BEAVER, R.J. - "Development of Si-modified 48 wt % U-Al Alloys for Al-plate-type Fuel Elements" - Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, pp. 1-47, Mar.

- (9) BOUCHER, R. - "Etude des Alliages Aluminium Uranium. Application a la Transformation a L'Etat Solide UAl_3-UAl_4 " - J. Nuclear Materials, v. 1, pp. 13-27, 1959.
- (10) NAZARÉ, S., ONDRACEK, G., THUMMLER, P. - "Investigations on UAl_x-Al Dispersion Fuels for High-Flux Reactors" - Journal of Nuclear Materials, v. 56, pp. 251-259, 1975.
- (11) SCHULSON, E.M., GRAHAM, D.B. - "The Peritectoid Formation of Ordered Zr_3Al " - Acta Metallurgica, v. 24, pp. 615-625, Pergamon Press, Great Britain, 1976.
- (12) BERTHIAUME, L.C., WYATT, B.S. - "Effect of Primary U_3Si_2 Particle Size and Distribution on the Peritectoid Reaction in Uranium/silicon Alloys" - Atomic Energy of Canada Limited (3222), Chalk River, Ontario, Dec. 1968.
- (13) WYATT, B.S. - "The Effect of Carbon on the δ -Peritectoid Reaction in Uranium-Silicon Alloys" - Journal of Nuclear Materials, v. 27, pp. 201-215, 1968.
- (14) KIMMEL, G., TOMER, A., BAR-OR, A. - "The Kinetics of U_3Si Formation in Cast U_3Si Alloy" - Journal of Nuclear Materials, v. 40, pp. 242-248, 1971.
- (15) EYRING, H., GLASSTONE, S., LAIDLER, K.J. - "The Theory of Rate Processes" - McGraw-Hill, Inc., New York, 1941.
- (16) VOLMER, M., WEBER, A. - Z. Phy. Chem., v. 119, pp. 277, 1925.
- (17) BECKER, R., DORING, W. - Ann. Phys., v. 24, pp. 719, 1935.
- (18) CLEMM, P.J., FISHER, J.C. - Acta Met., v. 3, pp. 70, 1955.

- (19) CAHN, J.W. - Acta Met., v. 5, pp. 169, 1957.
- (20) AVRAMI, M. - "Kinetics of Phase Change I - General Theory" - Journal of Chemical Physics, v. 7, pp. 1103-1112, Dec. 1939.
- (21) AVRAMI, M. - "Kinetics of Phase Change II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" - Journal of Chemical Physics, v. 8, pp. 212-224, Feb. 1940.
- (22) DEHLINGER, U. - "The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds" - Paper 4B. H.M.S.O., 1959.
- (23) ZENER, C., WERT, C. - J. Appl. Phys. v. 21, pp. 5, 1950.
- (24) JOHNSON, W.A., MEHL, R.P. - "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth" - Trans. A.I.M.E., v. 135, pp. 416-458, 1939.
- (25) ZENER, C. - Trans. A.S.M., 41, 1057, 1949.
- (26) AUSTIN, J.B., RICKETTS, R.L. - Trans. A.I.M.E., v. 135, pp. 396, 1939.
- (27) DE HOFF, R.T., RHINES, F.N. - "Quantitative Microscopy" - McGraw-Hill Book Company, 1968.
- (28) RHINES, F.N. - "Quantitative Microscopy" - Instituto Militar de Engenharia - Rio de Janeiro, Set. 1969.

- (29) SEABRA, A.V., OLIVEIRA, M.M., SOARES, L. - "Metalografia Quantitativa - Determinação Quantitativa da Grafite" - Pundição, v. 138, pp. 89-113, 1981.
- (30) WOODHEAD, J.H., GLADMAN, T. - "The Eccuracy of Point in Metallography Investigations" - J. Iron Steel Inst., v.194, pp. 189, 1960.
- (31) AMBROZIO, F.F. - "Microestruturas de Solidificação de ligas Alumínio-Urânio" - Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1973.
- (32) CASTLEMAN, L.S. - "Layer Growth During Interdiffusion in the Aluminum-Uranium Alloy System" - Journal of Nuclear Materials, v. 3, pp. 1-15, 1961.
- (33) KIESSLING, R. - "The Solid State Reaction Between Uranium and Aluminium" - Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, v. 9, pp. 69-73, 1956.

ERRATA

Página 51

linha 8 - leia-se: $k^* = A_A e^{-E_A/RT}$

linha 21 - leia-se: $\log k^* = \log A_A - \frac{E_A}{2,3k} (1/T)$

linha 29 - leia-se: eixo $\log k^*$ fornece o valor de $\log A_A$.

Página 84

linha 10 - leia-se: $\log k^* = \log A_A - \frac{E_A}{2,3k} (1/T)$

Página 97

linha 19 - onde se lê: $\Delta C_{3/1} = 24,9 \text{ at.}\%$.

leia-se $\Delta C_{3/1} = 20 \text{ at.}\%$

linha 22 - onde se lê: $\dot{\xi}_{3/2} \cong 4,8 \dot{\xi}_{3/1}$.

leia-se $\dot{\xi}_{3/2} = 4 \dot{\xi}_{3/1}$

Nota- Em decorrência desta alteração na página 07, nas páginas 09 (Conclusões), .iv. (Resumo) e .v. (Abstract) onde se lê que "a velocidade da interface UAl_4/Al_3 é aproximadamente cinco vezes maior que aquela da interface $UAl_4/Al(\infty)$ ", leia-se: "a velocidade da interface UAl_4/Al_3 é aproximadamente quatro vezes maior que aquela da interface $UAl_4/Al(\infty)$ ".