Resumo do Capitulo 3

O propósito deste capítulo é mostrar a origem das equações que serão usadas no capitulo seguinte para estudar os parâmetros cinéticos. Estas caracterizam as reações envolvidas neste estudo. São apresentadas os procedimentos seguidos para obter estas equações, se bem os desenvolvimentos matemáticos mais complexos foram colocados nos anexos .Não todas as demonstrações foram colocadas nos anexos , algumas foram mantidas no texto principal pois elas estão envolvidas com as hipóteses fundamentais de trabalho.As equações são numeradas em ordem crescente. A seqüência numérica das mesmas continua nos anexos 16 e 17.Também é explicado em cada caso o jeito em que se pegam os dados experimentais para seu posterior uso no capitulo 4.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

3.1 *Modelos Cinéticos de Precipitação*

A melhora das propriedades dos aços comerciais é dependente da habilidade de se prever com exatidão a microestrutura a partir de uma determinada composição química. Uma das formas normalmente aceita de se fazer estas predições é por meio do modelamento dos mecanismos de endurecimento, como por exemplo, o endurecimento por precipitação. Os tratamentos térmicos de revenido prolongados, com freqüência, produzem coalescência dos precipitados, causando a redução do endurecimento. Portanto o desenvolvimento de modelos que permitam predizer a cinética de formação dos precipitados indiretamente, controla e otimiza as propriedades mecânicas.

No caso dos aços, um dos materiais estruturais mais utilizados, podem se formar seqüências complexas de precipitados. Como um exemplo, figura 3.1, a sequência de precipitacão em aços 2,25Cr1Mo (Baker e Nuting,1959)[59] onde M representa os compostos metálicos. Os diferentes tipos de precipitados conferem propriedades diferentes ao aço.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

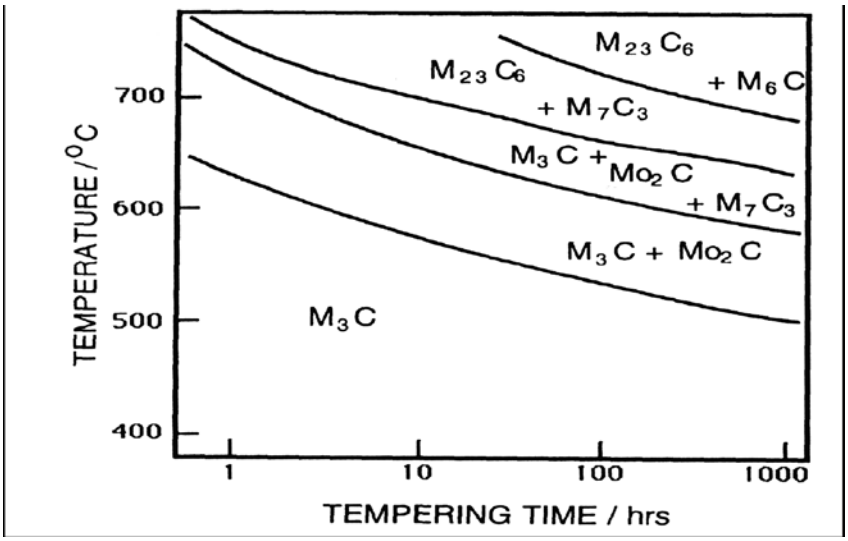

Figura.3.1 Cinética de precipitación en 2.25Cr1MO (Baker and Nutting ,1959)

O revenido, é realizado em maior freqüência em regime isotérmico sendo assim o melhor exemplo para a determinação do tempo de permanência e escolha da temperatura, para o conhecimento da cinética de precipitação dos carbonetos, assim como seus mecanismos de formação. Este conhecimento permitirá, portanto a determinação exata da temperatura e tempo de revenido fazendo possível deste modo melhorar propriedades mecânicas de forma mais específica.

Existem na literatura muitos trabalhos que buscam predizer a cinética das precipitações em aços e outros materiais. A tabela 3.1 mostra um resumo dos principais modelos desenvolvidos, os quais consideram apenas um tipo de precipitado [60]. A maior parte dos trabalhos consideram um precipitado como uma fase de equilíbrio e alguns outros usam a teoria de transformação baseada no conceito de volume estendido (Kolmogorov , 1937; Johnson e Mehl 1939; Avrami ,1939,1940,1941])[22,24]. Em geral a aplicação destes modelos combina um numero de parâmetros semi-empíricos os quais não sempre tem um significado claro e se restringe a liga a qual foi aplicada. De um modo geral só cobrem uma reação de precipitação que em cada caso é uma fase de equilíbrio. É bem conhecido que muitas reações só podem ocorrer de forma simultânea sendo as fases de transição as mais importantes neste processo (Fig. 1.1). Por exemplo, nos aços resistentes ao calor (ou que trabalham com calor)os processos de precipitação e dissolução continuam durante o serviço a temperaturas elevadas alcançando o equilíbrio. Neste caso os modelos convencionais mostrados na tabela 3.1 não podem ser aplicados diretamente as reações simultâneas que ocorrem em nestes aços .

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

Referência	Sistema	Condições	Comentário
Hall et AL. 1972	Mo_2C Fe-0.11C-1.95Mo	Isotérmicas Tratamento térmico	A velocidade de crescimento foi calculada usando um modelo de Zener –Hillert e por ajuste do coeficiente de Difusão
Saito et al 1988	NbC em ARBL	Deformação em altas Temperaturas	Fração volumétrica e tamanho de NbC calculada pela teoria clássica da nucleação e crescimento usando a teoria de KJMA
Akamatsu y col.,1992	NbC em ARBL	Deformação e altas temperaturas	Fração volumétrica y tamanho de NbC calculado pela teoria clássica da nucleação e difusão controlando o crescimento.
Liu y Jonas 1988	TIC em ARBL	Deformação altas temperaturas	O tempo para o inicio dos precipitados se calcula usando um teste de relaxação.
Miyahara e al .,1995	Laves em Fe-10Cr	Revenido	A fração volumétrica das fases de laves foi calculada usando a T. de KJMA
Okamoto e Suheiro, 1998	Nb (C,N) em ARBL	Tratamento isotérmico	A fração volumétrica e tamanho de NbC calculado pela teoria clássica da nucleação e difusão controlando o crescimento e capilaridade.
Gustafson et al ,1988	(V,Nb)N em Fe-10Cr	Tratamento isotérmico	o tamanho de (V,Nb)N durante o envelhecimento (ripening) foi calculado por difusão de multicomponentes
Lee et al , 1991	Mo_2C,gran endurecimento secundário ,em aços	Revenido	o tamanho de Mo_2C foi calculado durante o envelhecimento(ripening) usando a teoria LSW.
Mittemeijer et Al	M3C precipitações de um modo geral	Revenido	A cinética é calculada durante o revenido usando aproximações da integral de temperatura

Tabela 3.1: Lista de modelos onde se tem em conta a cinética de um precipitado. Aqui; HSLA : High Strength Low Alloy Steel . KJMA : Teoria de Kolmogorov, Johnson,Mehl, Avrami. y LSW : teoria de envelhecimento de Lifshitz-Slyosov-Wagner

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

A finalidade de modelar uma reação termicamente ativada no estado sólido é obter uma descrição completa do progresso da reação que seja valido para qualquer tratamento térmico (isotérmico ,aquecimento linear,ou qualquer outro)[61].O objetivo da metalurgia física é a obtenção confiável e não empírica dos parâmetros que governam os processos a partir de análises da termodinâmica e da teoria cinética das transformações de fase.A necessidade é controlar as transformações de fase com o fim de melhorar as propriedades dos materiais . O interesse cientifico consiste em entender, fazer uma descrição dos processos que governam as transformações de fase. A principal motivação desta tese é modelar ou fazer uma previsão que permita compreender as transformações de fase em os aços estruturais calculando os parâmetros cinéticos que melhor descrevem a transformação isotérmica ,o estudo utiliza os parâmetros de revenimento.

3.2 *Principais Modelos Históricos Da Cinética Anisotérmica*

De acordo com a literatura [12,62,63,64] considera-se que para os processos isocinéticos a velocidade de transformação de uma reação em muitos sistemas sólidos é o produto de duas funções ; uma dependendo somente da temperatura (T) e a outra da fração transformada (ξ). O grau de transformação, fração transformada (ξ) é definido ,como uma função da propriedade física (p) medida durante o curso da transformação. Se consideramos que a propriedade (p) é a dilatação relativa p(t) = δl/l(t) , assim:

$$\boldsymbol{\xi} = \frac{(\frac{\delta l}{l})_t - (\frac{\delta l}{l})_o}{(\frac{\delta l}{l})_1 - (\frac{\delta l}{l})_o} \qquad (3.1)$$

Onde $(\delta l/l)_o$ e $(\delta l/l)_1$ correspondem a os estados iniciais e finais da transformação respectivamente. Em análises não isotérmicos $(\delta l/l)_o$ e $(\delta l/l)_1$ dependem da temperatura [36].E portanto a Equação da velocidade de uma reação será :

$$\frac{d\xi}{dt} = \boldsymbol{K(T)g(\xi)} \qquad (3.2)$$

Onde g(ξ) é uma função especifica da fração transformada e K(T) é a constante de velocidade da reação. Assume-se que K(T) tem uma dependência de Arrhenius com a temperatura:

$$\boldsymbol{K(T) = Ko\ exp\left[-\frac{E}{R*T}\right]} \qquad (3.3)$$

Onde, E, Ko,e R são a energia de ativação da reação,o fator de freqüência e a constante universal dos gases respectivamente[65].

Alguns métodos, freqüentemente têm sido propostos para descrever o progresso de uma reação em sistemas sólidos partindo de experimentos não isotérmicos. Embora um experimento

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

não isotérmico pudesse usar qualquer historia térmica , o mais comum em análises térmicas é usar uma taxa constante de aquecimento-resfriamento ($\beta = dT/dt = cte$).

Com a finalidade de estudar a cinética das transformações de fase realizadas a uma taxa constante de aquecimento (β) uma faixa amplia de métodos têm sido estabelecidas para obter os parâmetros cinéticos das reações que obedecem a as eqs.(3.2) e (3.3) [61] .Os valores para a energia efetiva de ativação podem ser obtidos a partir de experimentos isócronos de certa temperatura T_ξ necessária para obter uma certa quantidade de transformação fixa (a, temperatura correspondente a o mesmo nível de transformação) que tenham sido medidas a diferentes taxas de aquecimento (β)[36] .Os procedimentos que usam a temperatura T_ξ para calcular a energia efetiva de ativação são conhecidos como o método de Kissinger [32,36,61] e dependem de certas aproximações da integral da temperatura [32,33, 36,66].

Outro conjunto de métodos conhecidos como métodos de Friedman [43] não usam qualquer aproximação matemática no calculo da integral de temperatura, porem requere o conhecimento da taxa da reação em estados com o mesmo grau de transformação (correspondendo a certo estado equivalente da reação) para diferentes taxas de aquecimento. Estes procedimentos são conhecidos como métodos de Friedman [43].

Como a determinação de g(x), E, e Ko (conhecidos como o trio cinético) é um problema inter-relacionado em os experimentos isotérmicos [28,61]um erro em qualquer um de eles causara erros nos outros . Por isto é muito importante iniciar a análise dos experimentos não - isotérmicos determinando um dos elemento do trio cinético com um alto grau de exatidão. Assim sendo, a energia efetiva de ativação é calculada pelo método de Kissinger para as reações de nucleação e crescimento [36,48,27]. O que permite fazer isto é que T_ξ é um parâmetro que pode ser determinado com grande exatidão nos experimentos não-isotérmicos de dilatometria .Para as reações de nucleação e crescimento em geral , a energia de ativação é uma função do tempo de transformação e da temperatura , pois a energia de ativação não permanece constante para um mesmo mecanismo de nucleação e crescimento. Por isto as aproximações dos métodos do tipo de Kissinger só são validas sim a energia de ativação permanece constante durante todo o intervalo de temperaturas de transformação[27]. Esta condição tem sido ignorada por muitos autores.

Como os parâmetros cinéticos não são constantes, ainda que o mecanismo da transformação seja o mesmo, é de grande importância no estudo de uma transformação a temperatura constante, fazer o prognóstico do comportamento do sistema na condição anisotérmica. De um modo geral, a cinética não isotérmica se desenvolve a partir de uma historia térmica a qual se especifica por uma função T(t) , onde T é a temperatura e t é o tempo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

Em a ciência dos materiais é muito importante poder predisser qual será o resultado de um experimento que tem certa historia térmica T1(t), partindo do conhecimento de outros experimentos feitos em condições diferentes, o seja com outra historia térmica, T2(t). Por exemplo, é muito importante obter os diagramas de transformação TTT(Transformação Tempo Temperatura) partindo do conhecimento dos diagramas CCT (Resfriamento Continua Temperatura) ou CHT(Aquecimento continuo Temperatura) [6].Em neste trabalho se abordara o procedimento de como obter informação da cinética das transformações de fase em um aço usando este método de transformação CHT → TTT.

Simultaneamente será abordada também, a partir de ambas descrições (TTT, CHT ou CCT) a forma na qual os parâmetros cinéticos E , n, Ko dependem da temperatura ou do tempo, sem a necessidade de recorrer a um modelo cinético especifico [6]

3.3 ANALISE NÃO ISOTERMICA

3*.3.1 Aproximação da integral de Temperatura A.1*

As reações de precipitação que acontecem durante o revenido dos aços de baixa liga podem ser classificadas como reações de nucleação e crescimento [67]. Estas transformações para o caso isotérmico são geralmente descritas por a relação de KMJA [25,24,22].

$$\boldsymbol{\xi = 1 - exp(-\theta)^n} \qquad (3.4)$$

Onde ξ é a fração transformada, veja a Equação (3.1), $\boldsymbol{\theta = K(T) * t}$. E o parâmetro, n, é conhecido como o expoente da Avrami e t é o tempo, K(T) é uma função da temperatura. Em este caso se assume que a mesma esta dada pela lei de Arrhenius, Equação (3.4).

Quando se faz um estudo não isotérmico, e com o propósito de manter o formalismo da Equação (3.4) se supõe que durante um tempo infinitesimal, Δt. --> 0,a temperatura permanece constante[48] , T = cte. Diferenciando o argumento da Equação (3.4) com relação a t e usando a Equação (3.3) :

$$\boldsymbol{d\theta = K(T)\, dt = Ko\, exp\left(-\frac{E}{R*T}\right) dt} \qquad (3.5)$$

Integrando esta Equação (Anexo 1,Eq. A.1.11) se obtém :

$$\boldsymbol{\theta(T) = \frac{T^2 R}{\beta E}\left(Ko\, exp\,(-\frac{E}{RT})\right)\left(1 - 2\frac{E}{RT}\right)} \qquad (3.6)$$

A propriedade física que será medida ,P(t) pode ser a longitude , dilatação relativa, dureza , resistividade , calor cedido ou absorvido , propriedades magnéticas e muitas outras.. Muitas vezes se usa uma variável esterológica que este vinculada a os câmbios micro-estruturais, tal

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

como a fração de volume ou tamanho de grão. O mais freqüente e fazer o estudo da evolução da propriedade, P em função do tempo ou da temperatura. Esta situação se ilustra de um modo esquemático em a figura 3.2. Em este caso a propriedade física elegida P(T) é a dilatação relativa $\Delta l/l(T)$.

Com a finalidade de obter uma relação entre a propriedade física ,$P(T) = \Delta l/l(T)$., a ser medida e os parâmetros cinéticos (E, Ko, n) é necessário utilizar as equações (3.1),(3.4) e (3.6).Uma quantidade fácil e acessível é a temperatura,Ti, em o ponto de inflexão da curva $P(T) = \Delta l/l(T)$ versus T.

O qual implica na determinação do ponto de inflexão da curva de $dP/dT = d\,\Delta l/l(T)/dT$ versus T .Este valor pode ser registrado por um dilatômetro.O metodo original de Kissinger para a analise termica[32] baseia-se nas reações homogeneas em lugar das reações heterogeneas que se consideraram aqui e faz a analise da quantidade df/dT , não de dP/dT. Devido a dependencia de $P = \Delta l/l(T)$ e $Po= \Delta l/l(T)_o$ da tempeartura o comportamento de ambas derivadas não é o mesmo.

Para obter a realação entre a energia E , o parametro n e Ko com a propiedade medida $P(T) = \Delta l/l(T)$ é necessário diferenciar a Equação (3.1) respeito a T.Seguindo o procedimento amostrado no ***anexo 16*** se obtém a relação buscada entre os parâmetros (E, n, Ko) e a temperatura no ponto de inflexão da curva de $P = \Delta l/l(T)$ vs T .

Sintetizando, este procedimento permite encontrar uma Equação diferencial que relaciona a temperatura θ, com a propriedade medida $P = \Delta l/l(T)$ e seus derivadas respeito a T, no ponto de inflexão da curva, figura 3.2.Veja a Equação 3.12 ***do anexo 16***. Substituindo em a Equação 3.12(anexo 16) a relação para θ, d ada por a Equação (3.6) se obtém depois de uma manipulação algébrica que se oferece no anexo 16, a relação de trabalho que se busca [17] [48]:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

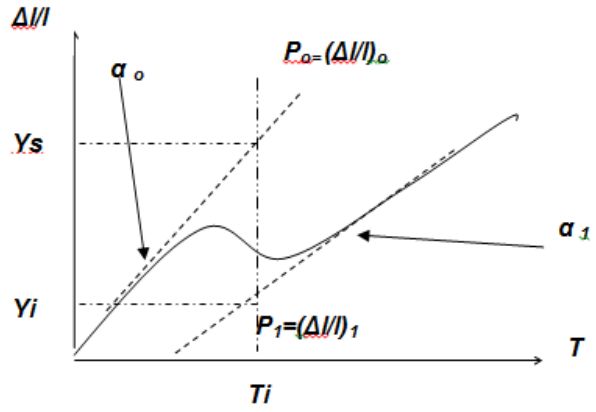

Figura 3.2: Representação esquemática que mostra o comportamento de P=δl/l da amostra durante o revenido. Se mostram os estados de referencia $P_{0=}$ $(\delta l/l)_o$ e $P_{1=}$ $(\delta l/l)_1$ como função da temperatura .Os mesmos se obtém por extrapolação linear na faixa de temperaturas onde ocorre a transformação de acordo com Mittemeijer et. col. Também é indicado como se obtém o valor de Δl/li en T_i , $\Delta l/li=Y_s - Yi$. [94]

(veja o anexo 16, A numeração das equações continua no anexo16. Por isso a seguinte Equação é nomeada como 3.13):

$$ln\frac{Ti^2}{\beta} = ln\frac{E}{RKo} + \frac{E}{RT} + RES_{1+}\, RES_2 \qquad (3.13)$$

Onde: $RES_1 = \frac{Q}{n^2}\frac{RTi^2}{E}$, $RES_2 = 2\frac{RT_i}{E} * \left\{1 - \frac{1}{n^2} + nln\left[\frac{Ti^2 RK(Ti)}{\beta E}\right]\right\}$ e

$$Q(Ti) = 2\left(\frac{\frac{dP_1}{dT} - \frac{dP_o}{dT}}{P_1 - P_o}\right)_{Ti}$$

Se ambos residuais (Res1 e Res2) podem ser desprezados (anexo VII) .Utilizando dados experimentais de ln(β/Ti) versus 1/Ti (um ajuste do tipo de Kissinger) que se aproxima de uma línea reta na qual a inclinação será a energia de ativação efetiva , E [48,68] . È bom destacar que com a introdução da variável de estado θ [36,27], a adoção de um modelo especifico da reação não é uma condição necessária para obter a energia afetiva de ativação a partir da inclinação de um gráfico do tipo de Kissinger.

3.3.2 Uma solução quase - exata da Equação de velocidade de uma reação. A.2.(Segunda aproximação da integral da temperatura)

3.3.2.1 Uma solução exata da Equação de velocidade de uma reação.

Uma solução da Equação de velocidade de uma reação, Eq. (3.2), para o caso de uma taxa de aquecimento constante há sido encontrada por Farjas J e Roura P (2006)[55] .Eles assumirão

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

uma dependência exponencial para a velocidade de nucleação e para a velocidade de crescimento.Nesta seção serão resumidos os principais aspectos do desenvolvimento para obter as equações fundamentais , usadas neste trabalho.

Para uma transformação que envolve nucleação e crescimento e assumindo que os núcleos da nova fase ficam aleatoriamente distribuídos, Avrami,M [22,69,70], obteve a Equação:

$$\boldsymbol{\xi = 1 - exp[-v_{ext}]} \qquad (3.14)$$

Onde V_{ext} é o volume total por unidade de volume no tempo t desprezando a sobreposição dos grãos em crescimento:

$$\boldsymbol{v_{ext} = \int_0^t N(\tau) v(t,\tau)\, d\tau} \qquad (3.15)$$

Onde N(τ)é a velocidade da nucleação por unidade de volume, e $v(t,\tau)$ é o volume transformado por um único núcleo, que há nascido em o tempo τ ,durante o tempo t:

$$\boldsymbol{v(z,t) = \sigma \left(\int_\tau^t G(z)\, dz \right)^m} \qquad (3.16)$$

Onde σé um fator de forma (por exemplo, =4/3 π para um grão esférico), G(z) é a velocidade de crescimento e m depende do mecanismo de crescimento (por exemplo, m = 3 para um crescimento em três dimensiones).

Na maior parte das situações praticas é possível assumir uma dependência do tipo de Arrhenius da temperatura para N(z) e G(z) [1]:

$$\boldsymbol{N = Noexp[-\frac{EN}{KbT}]} \quad \text{e} \quad \boldsymbol{G = Goexp[-\frac{EG}{KbT}]} \qquad (3.17)$$

Só é possível escrever a Equação de velocidade de uma reação na forma da Equação (3.2) para o caso iso-cinético , o que é equivalente quando os parâmetros cinéticos não dependem do tempo ou da temperatura. De um modo simultâneo a mesma Equação pode ser aplicada a uma reação não isotérmica quando a taxa de transformação depende só da temperatura e não da historia térmica [71,72,73].Esta condição é satisfeita especialmente na saturação de sítios para a nucleação , quando a nucleação ocorre antes do crescimento dos cristais[11] ou para a situação iso-cinética , especialmente quando N e G possuem a mesma energia de ativação [55].

Para uma velocidade de aquecimento constante $\boldsymbol{\beta = \frac{dT}{dt} = Cte}$ e substituindo a Equação (3.17) na Equação (3.16) e seguindo desenvolvimento apresentado por Farjas J e Roura P (2006)[55] , obtêm-se (veja o anexo 17, ***A numeração das equações continua no anexo 17.Por isso a seguinte Equação é nomeada como 3.34***):

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

$$\xi = 1 - exp\left\{-\left[Ko\frac{E}{R\beta}P(\frac{E}{RT})\right]^{m+1}\right\} \quad (3.34)$$

Diferenciando a Equação (3.4) com respeito do tempo se obtém:

$$\frac{d\xi}{dt} = (m+1)K(1-\xi)(-ln\,(1-\xi))^{\frac{m}{m+1}} \quad (3.35)$$

E esta é uma forma da Equação (3.2).Pode-se verificar que a Equação (3.34) é uma solução exata da Equação (3.35) por derivação direta com respeito ao tempo da Equação (3.34).Por isso é que a solução (3.34) pode ser usada quando Em=Eg (caso iso - cinético) . De acordo com a literatura a Equação (3.2) é aplicável na saturação de sítios [74,75], para o qual a solução encontrada é útil para a saturação de sítios.

3.3.2.2 Uma solução quase - exata da Equação de velocidade de uma reação.

No caso geral em que acontece que En ≠ Eg é necessário obter uma solução da Equação 3.2, mas neste caso não é possível encontrar uma solução exata.Agora o procedimento seguido é diferente dos feitos ate o presente .Todo momento somente se esta buscando uma expressão para o volume estendido,v_{ext} e substituir o mesmo na Equação 3.14. Um resumo do desenvolvimento é o seguinte:

No caso general En ≠ Eg .a integral (Equação 3.29 do anexo 17) não pode ser analiticamente resolvida . Na maioria das situações experimentais E/RT >> 1, então P(x) é usualmente aproximado como o primeiro termo de uma serie de 1/x [41,61,71,54,76,77,78]:

$$P(x) \cong \int_x^{\infty}\frac{exp(-u)}{u}du = \frac{E_2(x)}{x} \sim \frac{exp\,(-x)}{x^2}\sum_{i=0}^{\infty}(-1)^i\frac{(1+i)!}{x^i} \quad (3.36)$$

$$P(x) \approx \frac{exp\,(-x)}{x^2} \quad (3.37)$$

Em geral com esta aproximação a solução obtida para a integral (Equação 3.29 do anexo 17) é sempre a mesma..

J.Farjas, P.Roura [55] utilizaram uma aproximação diferente para resolver a integral . Eles substituíram a função da integral (3.29,veja o anexo 17) com uma função ponderada. Em função da extensão e da complexidade disse desenvolvimento só será apresentado aqui o resultado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

$$V_{ext} =$$

$$No\sigma Go^m \left(\frac{Eg}{R\beta}\right)^{m+1} \int_w^{\infty} exp\left(-\frac{En}{Eg}w'\right)\frac{1}{w'^2}\left(P(y)-P(w')\right)^m dw' = \left[Ko\frac{E}{R\beta}CP(\frac{E}{RT})\right]^{m+1}$$

Onde $$C = \left(\frac{(m+1)!E^{m+1}}{\prod_{i=0}^{m}(En+iEg)}\right)^{\frac{1}{m+1}} \quad (3.38)$$

E substituindo (3.38) na Equação (3.14) :

$$\xi = 1 - exp\left\{-\left[KoC\frac{E}{R\beta}P(\frac{E}{RT})\right]^{m+1}\right\} \quad (3.39)$$

A Equação (3.39) é uma solução aproximada que coincide com a solução exata (14) exceto por a constante C . Como consequência a expressão (39) será a solução de uma Equação similar a Equação (3.35) , onde aparecera uma constante C , multiplicando K:

$$\frac{d\xi}{dt} = (m+1)CK(1-\xi)(-ln\,(1-\xi))^{\frac{m}{m+1}} \quad (3.40)$$

Pode verificar se por derivação direta que (3.39) é a solução de a Equação (3.40). Se Em=Eg ;C= 1;e estamos então no caso da solução exata.

3.3.2.3 Expressões para o calculo dos parâmetros cinéticos.

Como a solução encontrada e a Equação diferencial associada são formalmente do tipo (3.34) e (3.35) ou (3.2) e (3.14); e isso significa que este análise pode ser aplicada a o caso não isotérmico sempre que a constante general K(T) da Equação isotérmica (3.35) é agora modificada pela constante C, e deve ser ajustada em função dos dados fornecidos pelos experimentos.

Com o propósito de obter uma forma adequada de determinar a energia de ativação do tipo Kissinger [32] se realiza um plot de ($\ln[\beta/T^2]$) VS 1/Tp. Onde P representa um ponto característico (ponto de inflexão) da curva da transformação ξ(T) versus temperatura T.Considerando a Equação geral , Eq.(3.2) e Eq.(3.3):

$$\frac{d\xi}{dt} = K'(T)g(\xi)\ onde\ K'(T) = CKoexp\left(-\frac{E}{RT}\right) = KC \quad (3.41)$$

Se empoemos a condição máxima para a segunda derivada valida no ponto de inflexão:

$$\left(\frac{d^2\xi}{dt^2}\right)_{Tp} = 0 \quad (3.42)$$

Substituindo a Eq.(3.41) na Eq. (3.42):

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

$$\left(\frac{d^2\xi}{dt^2}\right)_{Tp} = \frac{dK'(T)}{dT}\frac{dT}{dt}g(\xi) + K'(T)\frac{dg(\xi)}{d\xi}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{Tp} = 0 \quad (3.43)$$

Como: $\frac{dK}{dT} = \frac{E}{RT^2}K'(T)$ e $\beta = \frac{dT}{dt}$ (3.44)

Substituindo (3.44) e (3.41) na eq (3.43):

$$\left(\frac{d^2\xi}{dt^2}\right)_{Tp} = \frac{E}{RT^2}K'(T)\beta g(\xi_p) + K'(T)\frac{dg(\xi)}{d\xi}K'(T)g(\xi_p) = 0 \quad (3.45)$$

Depois de simplificar a Eq.(3.45):

$$\frac{E}{RT_p{}^2}\beta + K'(T)\frac{dg(\xi)}{d\xi} = 0 \quad (3.46)$$

Vamos representar : $g'(\xi) = \frac{dg(\xi)}{d\xi}$. Dividindo (3.46) por (g'(ξ)*E) e substituindo $K'(T)$ pela expressão , Eq.(3.41):

$$\frac{\beta}{RT^2{}_p * g'(\xi_p)} + C\frac{Ko}{E}exp\left(-\frac{E}{RTp}\right) = 0$$

Dividindo por C e aplicando logaritmo de Naper a esta ultima Equação depois de separar e agrupar convenientemente, obtemos:

$$ln\frac{\beta}{T_p{}^2} = -\frac{E}{RTp} + ln\left[-\frac{KoCg'(\xi_p)R}{E}\right] \quad (3.47)$$

Que é uma expressão útil para calcular E e Ko .Restando a incógnita g'(ξ_p) e o valor de ξ_p. Comparando a Equação (3.40) com (3.41); se tem:

$$g(\xi) = (m+1)(1-\xi)[-ln(1-\xi)]^{\frac{m}{m+1}} \quad (3.48)$$

Derivando a Eq.(48) com respeito a ξ.

$$g'(\xi) = -(m+1)[-ln(1-\xi)]^{\frac{m}{m+1}} + m[-ln(1-\xi)]^{-\frac{1}{m+1}} \quad (3.49)$$

Para se obter o valor de $\xi_{,p,}$ necessário para avaliar (49), devemos derivar a Equação (3.39) respeito a t duas vezes e igualar o resultado a 0, é se obtém [68]:

$$-(m+1)(K_oC)^{m+1}\left(\frac{E}{\beta R}\right)^m\left(p\left(\frac{E}{RTp}\right)\right)^{m+1}Exp\left(-\frac{E}{RTp}\right) + m\frac{\beta R}{E}Exp\left(-\frac{E}{RTp}\right) + \frac{\beta EP\left(\frac{E}{RTp}\right)}{RTp^2} = 0 \quad (3.50)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

A Equação (3.50) será usada para calcular o coeficiente (m+1) = n. Sim no ultimo membro da Equação (3.50) substituímos o primeiro termino das serie (3.36) ,o seja (3.37) :

$$-(m+1)(K_o C)^{m+1}\left(\frac{E}{\beta R}\right)^{m}\left(p(\frac{E}{RT})\right)^{m+1} Exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+m\frac{\beta R}{E}Exp\left(-\frac{E}{RT}\right)+\frac{\beta E}{RTp^{2}}\frac{Exp(-\frac{E}{RT})}{\frac{E}{RT}^{2}}\cong 0$$

simplificando :

$$-(m+1)(K_o C)^{m+1}\left(\frac{E}{\beta R}\right)^{m}\left(p(\frac{E}{RT})\right)^{m+1}+m\frac{\beta R}{E}+\frac{\beta R}{E}\cong 0$$

Multiplicando por: $-\frac{E}{\beta R(m+1)}$

$$\left[KoC\frac{E}{R\beta}P(\frac{E}{RT})\right]^{m+1}\cong 1 \qquad (3.51)$$

E substituindo (3.51) em (3.39) se obtém:

$$\xi_p \cong 1-exp(-1)\cong 0.632 \qquad (3.52)$$

E este é um resultado muito importante e conhecido [36,79].Se substituímos este resultado em (3.49) pode verificar se que g'(ξ_p)= -1.Uma justificação adicional de este resultado esta no anexo 4.

$$ln\frac{\beta}{T_p{}^2}=-\frac{E}{RTp}+ln\left[\frac{KoCR}{E}\right] \qquad (3.53)$$

A Equação (3.53) pode agora ser aplicada a umas dados dilatométricos não isotérmicas; na temperatura Ti, que correspondendo a diferentes pontos de inflexão para diferentes velocidades de aquecimento constantes (a temperatura Ti com uma boa aproximação corresponde ao estado equivalente da reação ξ_{Ti} = 0.632).Da literatura[36] que a temperatura para a velocidade máxima de reação (Tp em um experimento calorimétrico) pode ser substituído pela temperatura para o mesmo grau de transformação T_ξ. E, em um experimento dilatométrico com diferentes velocidades de aquecimento pode ser considerado Ti como boa aproximação, como o ponto equivalente. De fato há sido comprovado experimentalmente em nosso caso, que Ti e Tp coincidem praticamente.

Por tanto a Equação (3.53) vai coincidir com a Equação (3,13) no caso iso- cinético (Em=Eg) ou para a saturação de sítios C=1, se ambos residuais na Equação (3.13) podem ser

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

desprezados .Não entanto é preciso realizar análises de regressão não lineares e calcular o valor dos parâmetros Ko e C nos pontos Ti dos dados dilatométricos.

3.3.3 Aplicação de analises não isotérmicas da dilatometria para estimar os parâmetros cinéticos. A.3(Terceira Aproximação da integral da temperatura.

Um método alternativo para estimar a energia de ativação efetiva e os outros parâmetros cinéticos diretamente das curvas da dilatometria não isotérmica foi apresentado por Y. Tomita (1988, 1989)[80,81]. Este procedimento permite analisar se a energia obtida anteriormente do método de Kissinger é constante durante todo o processo.

Para esta analise vamos a definir a fração não transformada, Nft como, Nft = 1-ξ em acordo com a definição da função (1), onde o parâmetro P = Δl/l, é a mudança relativa de comprimento:

$$\boldsymbol{Nft = 1 - \xi = \frac{Pt - Pfin}{Po - Pfin1}} = \frac{\left(\frac{\Delta l(T)}{l}\right)_T - \left(\frac{\Delta l(T)}{l}\right)_{fin}}{\left(\frac{\Delta l(T)}{l}\right)_o - \left(\frac{\Delta l(T)}{l}\right)_{fin}} \qquad (3.54)$$

Nesta definição $(\Delta l(T)/l)_{fin}$, $(\Delta l(T)/l)_o$ e $(\Delta l(T)/l)_T$ são os comprimentos relativos para o final , o inicio e para cada instante de tempo, respectivamente , durante o transcurso da transformação ,como se ilustra em a figura 3.2.

De acordo com esta figura, 3.2 $(\Delta l(T)/l)_o$ é igual a zero . Cada valor $(\Delta l(T)/l)_T$ é obtido da diferença do valor do eixo das ordenadas ($y_r(T)=\Delta l(T)/l$) sobre a reta (linha tracejada) e o valor de ,$y_c(T)= \Delta l(T)/l$,sobre a curva dilatometrica para cada temperatura T : $(\Delta l(T)/l)_T$ =Yr(T)-Y(c)(T). De acordo com estas definições, Nft =1, e Nft=0, em no inicio T=To e final T=Tfin respectivamente. Em a situação descrita nesta tese, se estuda o comportamento de um aço durante o revenido com aumento da temperatura a uma taxa fixa constante , e a situação é precisamente como ter sido descrita em a Figura 3.2 ,descrição anterior .

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

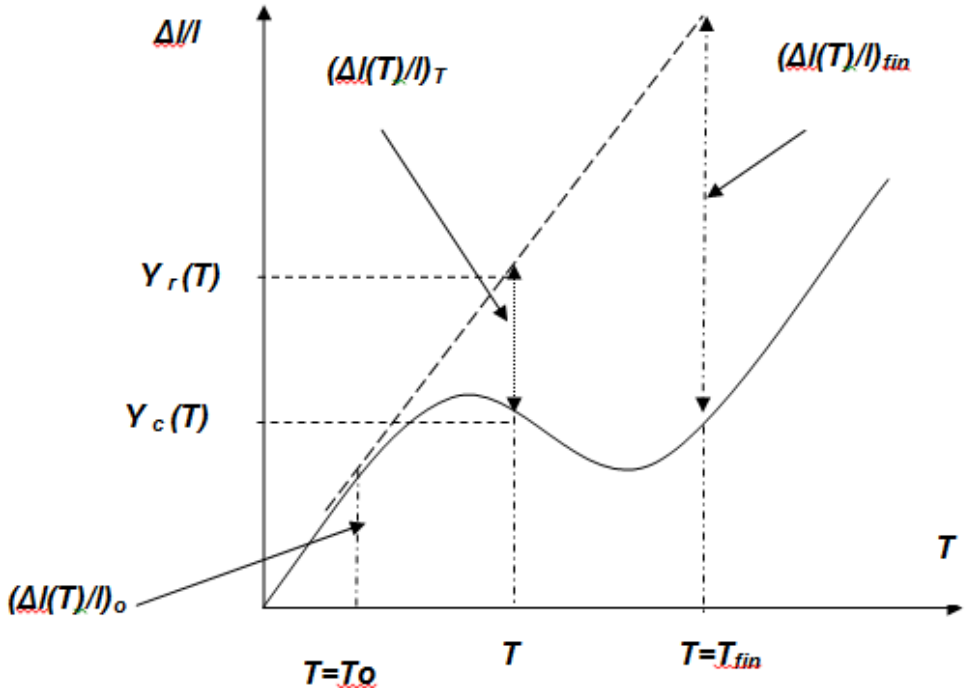

Figura 3.3:Cambio relativo de longitude em função da temperatura.Se indica como tomar os valores de Δl(T)/l em cada caso. $\Delta l(T)/l)_T = Yr(T)-Yc(T)$.[94]

Este procedimento aplicado nesta reação de nucleação e crescimento durante o revenido em um aço, usando uma expressão muito simplificada para a função g(ξ) ,$g(\xi) = (1 - \xi)^{no}$[81]. De este modo a analise considera uma reação homogênea com a seguinte taxa de reação:

$$\frac{dNft}{dt} = \frac{d(1-\xi)}{dt} = -K(T)(1-\xi)^{no} \qquad (3.55)$$

Onde n_o é o ordem da reação do revenido que se esta considerando.

Usando o fato: $\beta = \frac{dT}{dt}$ se tem:

$$\frac{d(1-\xi)}{dT} = \left(\frac{d(1-\xi)}{dt}\right)\left(\frac{dt}{dT}\right) = -\frac{K(T)(1-\xi)^{no}}{\beta} exp\,(-\frac{E}{RT}) \qquad (3.56)$$

Diferenciando a Equação (3.56) com relação a T:

$$\frac{d^2(1-\xi)}{dT^2} = -\frac{K(T)}{\beta} exp\,(-\frac{E}{RT})\left[no(1-\xi)^{no-1}\frac{d(1-\xi)}{dT} + (1-\xi)^{no}(\frac{E}{RT^2})\right] \qquad (3.57)$$

Como a Equação (3.57) pode ser igual a zero no ponto de inflexão da curva (1-ξ) versus a temperatura, se obtém depois de certa manipulação algébrica:

$$E = -noRT_p{}^2(1-\xi)_p{}^{no-1}\left(\frac{d(1-\xi)}{dT}\right)_p/(1-\xi)_p{}^{no} \qquad (3.58)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

Aqui Tp , (1-ξ)p, $(d(1-\xi)/dT)_p$ são a temperatura ,a fração no transformada, e a derivada no ponto de inflexão,p. K(T) se calcula como :

$$\boldsymbol{Ko = -\frac{\beta}{(1-\xi)_p{}^{no}}\left(\frac{d(1-\xi)}{dT}\right)_p exp\,(\frac{E}{RTp})} \qquad (3.59)$$

Para a aplicação deste método se deve estimar de algum modo o parâmetro n_o..Para estimar este parâmetro Y.Tomita (1988) [80] fez uma aproximação da integral da temperatura(A.3), que não será demostrada ., Y. Tomita [80] obteve a seguinte expresão:

$$\boldsymbol{(1-\xi)_p = no^{\frac{1}{1-no}}} \qquad (3.60)$$

De acordo com esta Equação, tomando a posição do ponto de inflexão da curva (1-ξ) VS T é possível estimar a magnitude do parâmetro no. De acordo com Y.Tomita, $(1-\xi)_p$ pode assumir valores que podem estar compreendidos na faixa (0 ate 1) . No entanto outros autores [55,79,82] como se mostra em o anexo 4, tem demonstrado que:

$$\xi_p = 1-1/e = 0.632 \qquad (3.61)$$

Ou seja, no ponto de inflexão onde a velocidade da reação é máxima $(1-\xi_p)=0.368$, um valor constante .Os métodos tipo Kissinger , amplamente usados e comprovados se fundamentam na validação da afirmação anterior (61) e na segurança da demonstração que leva ate ela, veja o anexo 4.

A adoção deste procedimento, equações (55,58,59) pode ser questionado em função da sua simplicidade e por assumir que a reação é homogênea não entanto pode ser usado para estimar , como já realizado anteriormente [81,83], se a energia de ativação permanece constante durante o curso da reação como verificado neste desenvolvimento.Portanto, se o formalismo da reação homogênea para o revenido for adotado , assumindo que a reação obedece ao modelo cinético de KJMA, uma relação entre o parâmetro no e o expoente n no modelo de KJMA pode ser encontrada como uma função da fração no transformada (1-ξ).Por tanto quando a velocidade de uma reação obedece o modelo de KJMA , a relação entre n e no pode ser determinada assim :

$$\boldsymbol{\xi = 1 - exp(-\theta)^n}$$

Já que $\boldsymbol{\frac{d(1-\xi)}{dt} = -\frac{d\xi}{dt}}$ então podemos usar a Equação (3.35) , e substituir (m+1)= n :

$$\boldsymbol{-\frac{d(1-\xi)}{dt} = nK(1-\xi)(-ln(1-\xi))^{\frac{n-1}{n}}} \qquad (3.62)$$

Se comparamos a Equação (3.62) com a Equação (3.55) se obtém:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

$$no = 1 + \frac{ln\left[n(-ln(1-\xi))^{\frac{n-1}{n}}\right]}{ln\,(1-\xi)} \qquad (3.63).$$

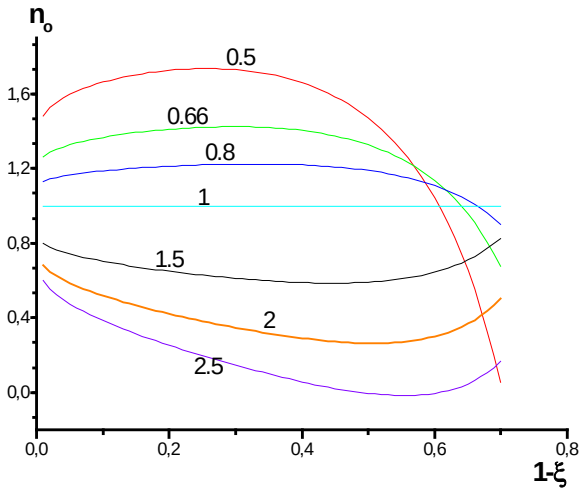

Figura 3.4: Comportamento do parâmetro no Versus a fração não transformada (1-ξ) para diferentes valores do expoente de Avrami [94] .

Como se pode ver na Figura 3.4, a dependência entre no e (1-ξ) é pequena para regiões distantes de (1-ξ)=1. Isto sugere que no pode ser considerado constante para estágios do desenvolvimento da reação maior que 0.4. Os valores de no são menores para os maiores valores do expoente de Avrami, n, e quando o expoente n torna n=1 a reação é de primeiro ordem, no=1 .A avaliação do no a partir de diferentes protocolos da nucleação e crescimento (dados por valores diferentes de n) permite usar o procedimento estabelecido em [81] para investigar sem a energia efetiva de ativação permanece constante durante o curso da reação. Para fazer isto a fração no transformada calculada a partir da Equação (3.59) , usando valores da energia E obtidos por outros procedimentos, será comparada com os valores experimentais obtidos diretamente do registro dilatométrico.

Simultaneamente é possível estimar diretamente o parâmetro no partindo da regressão não lineal.Este ultima analises é realizada para se obvter uma estimativa inicial de modo a dar inicio a regressão .

3.4. Método de Friedman para uma data dilatométrica (B).

Os métodos do tipo B, como o método de Friedman tem sido concebidos para utilizar dados calorimétricos e os mesmos não requerem nenhuma aproximação matemática [61,43] . Este procedimento permite obter a energia de ativação de uma reação,conhecida a velocidade da reação em um estado com o mesmo grau de transformação para varias taxas de aquecimento .

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

De acordo com a literatura este método usa se com baixa freqüência em dados dilatométricos não isotérmicos.

Se $\frac{d\xi}{dt}$ na temperatura correspondente ao ponto da inflexão (Tp) é conhecido, então substituindo a Equação (3.3) na Equação (3.2) e lembrando que $\boldsymbol{\beta} = \frac{dT}{dt}$, depois de aplicar logaritmo a ambos membros se obtém:

$$\boldsymbol{ln}\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{Tp} = \boldsymbol{ln}\left(\boldsymbol{\beta}\frac{d\xi}{dT}\right)_{Tp} = -\frac{E}{RT_p} + \boldsymbol{ln}\,(\boldsymbol{Ko}\,\boldsymbol{g}(\boldsymbol{\xi})) \qquad (3.64)$$

Como no registro dilatométrico se obtém $(\frac{\delta l}{l})_t = \frac{lt-l}{l}$ onde l é o comprimento inicial da amostra e lt é o comprimento em qualquer instante do tempo,então:

$$\frac{dlt}{dT} = \boldsymbol{l}\left(\frac{d}{dT}(\frac{\delta l}{l})_t\right) \qquad (3.65)$$

Diferenciando a Equação (3.1) com respeito ao tempo e trocando na eq,(1) o parâmetro p, por $\frac{\delta l}{l}$ se obtém :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{lt-lo}{lt-lo}\right) = \frac{1}{l1-lo}\frac{dlt}{dt} = \boldsymbol{h_l}\frac{dlt}{dt} = \boldsymbol{h_l\beta}\frac{dlt}{dT} = \boldsymbol{\beta}\frac{d\xi}{dT} \qquad (3.66)$$

Onde $\boldsymbol{h_l} = \frac{1}{l1-lo}$.

Substituindo (65) em (66):

$$\boldsymbol{\beta}\frac{d\xi}{dT} = \boldsymbol{h_l\beta l}\left(\frac{d}{dT}(\frac{\delta l}{l})_t\right) \qquad (3.67)$$

Avaliando a Eq.(67) no ponto de inflexão, Tp, e aplicando logaritmo natural em ambos membros :

$$\boldsymbol{ln}\left(\boldsymbol{\beta}\frac{d\xi}{dT}\right)_{Tp} = \boldsymbol{ln}(\boldsymbol{h_l l}) + \boldsymbol{ln}\left(\boldsymbol{\beta}\frac{d}{dT}(\frac{\delta l}{l})_{Tp}\right) \qquad (3.68)$$

Comparando a Equação (3,68) com a Eq.(3.64) :

$$\boldsymbol{ln}(\boldsymbol{h_l l}) + \boldsymbol{ln}\left(\boldsymbol{\beta}\frac{\boldsymbol{d}}{\boldsymbol{dT}}(\frac{\boldsymbol{\delta l}}{\boldsymbol{l}})_{Tp}\right) = -\frac{\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{RT_p}} + \boldsymbol{ln}\,(\boldsymbol{Ko}\,\boldsymbol{g}(\boldsymbol{\xi_{Tp}}))$$

A última Equação pode se escrever:

$$\boldsymbol{ln}\left(\boldsymbol{\beta}\frac{d}{dT}(\frac{\delta l}{l})_{Tp}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \boldsymbol{Const.} \qquad (3.69)$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

E de acordo com esta ultima Equação é possível calcular a energia efetiva de ativação, se conhecemos , $\frac{d}{dT}(\frac{\delta l}{l})_{Tp}$. No entanto não se pode calcular Ko, o fator de freqüência..

3.5 Determinação dos parâmetros cinéticos em função da relação entre as curvas não isotérmicas de transformação (CHT) e as curvas isotérmicas de transformação (TTT).

Um problema muito conhecido da cinética tradicional é a conversão dos dados isotérmicos da cinética de transformação para predizer a cinética em sistemas não isotérmicos de aquecimento /resfriamento . Estes resultados são muito usados em processo reais como resfriamento continuo, ciclos térmicos e envelhecimento seqüencial .Para muitos processos os dados cinéticos isotérmicos são descritos por curvas do tipo TTT convertido em dados não isotérmicos , freqüentemente descritos como CCT ou CHT . Este processo de conversão é de muito interesse .E é freqüentemente acompanhado por o principio de aditividade [1,11] o qual esta relacionado com a Equação (3.2):

$$\int_0^t \frac{dt'}{\tau(\xi_o,T)} = 1 \qquad (3.70)$$

Onde $\tau(\xi_0, T)$ representa o tempo de transformação isotérmica para $\xi = \xi_0$, para a temperatura T, e t é tempo total da transformação . Cahn [11] demonstrou que a Equação (3.2) é uma condição suficiente para (70).

O problema inverso [6]: Extrair informação isotérmica para amostras metálicas, partindo da cinética não isotérmica tem recebido pouca atenção.

O estudo da literatura mostra que um grande numero de trabalhos [83,84,85,86,87] utilizam o principio de aditividade para realizar os estudos de conversão (TTT ↔ CHT) porem não existia uma metodologia geral adequada para realizar este trabalho ate o trabalho publicado por Rios(2005) [6]. Neste trabalho foi aplicada esta metodologia: Como extrair informação isotérmica partindo de um conjunto de dados de aquecimento continuo , sem usar um modelo de transformação especifico. E isto e muito importante pois se utilizam preferencialmente os experimentos atérmicos aos isotérmicos por uma serie de razões muito importantes : a) se requer tempo considerável para realizar um estudo isotérmico b) Quando a amostra sofre uma reação devido a absorção ou perda de calor a temperatura pode não ser constante e os resultados não são confiáveis c) Muitas transformações podem ocorrer na amostra ate alcançar a temperatura T de estudo isotérmico [81].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

A seguir será apresentada a metodologia para obter curvas TTT a partir de curvas CHT .Também será apresentado como utilizar estes resultados para obter o comportamento dos parâmetros cinéticos com o tempo e a temperatura N(T,ξ),K(T, ξ),E(T, ξ).

3.5.1 Curvas de CHT e TTT.

Quando uma transformação ocorre isotermicamente a fração transformada ξ pode ser descrita como uma função de duas variáveis ξ= ξ(τ,T) onde T é a temperatura de transformação , que se supõe constante e τ é o tempo de transformação necessário para alcançar a fração transformada ξ na temperatura T .

Em lugar de representar ξ= ξ(τ,T) em um gráfico 3D é mais conveniente representar a fração transformada no plano (τ,T). Cada contorno representa um valor fixo da fração transformada ξ=cte. Estes diagramas são conhecidos como digramas TTT (Tempo ,Temperatura , Transformação).

Fig. esquemática

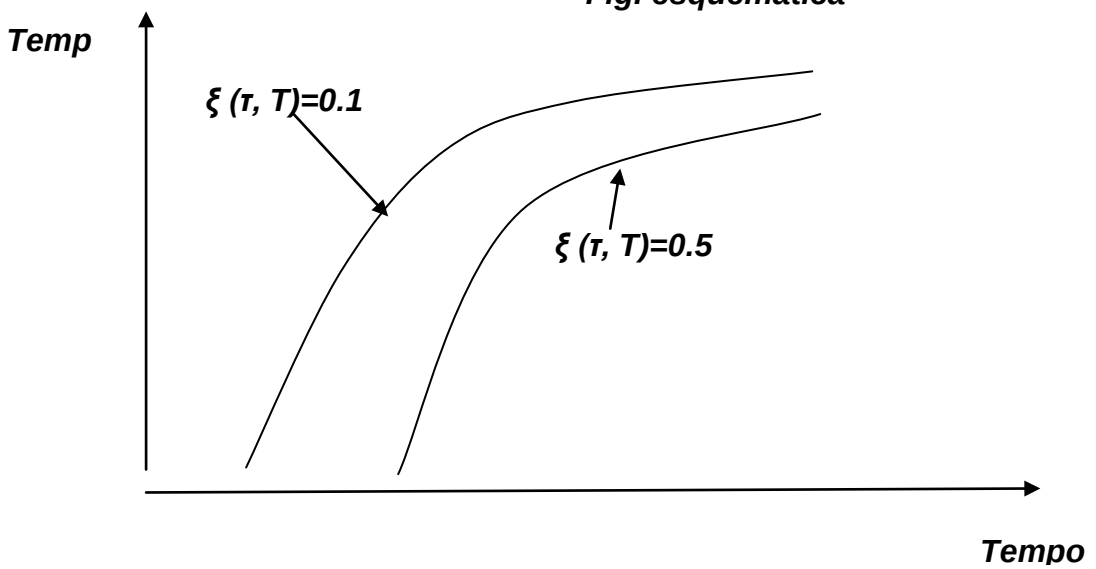

Figura 3.5 Diagrama esquemático de curvas TTT. A curva TTT é um contorno de ξ= ξ(τ,T). Cada curva representa um valor constante de ξ(τ,T). ξ(τ,T)=0.1 e ξ(τ,T)=0.5 estão representadas.

Os digramas (TTT) ,Figura 3.5, são obtidos por um mapeamento feito em o plano (β,T) do tipo seguinte

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

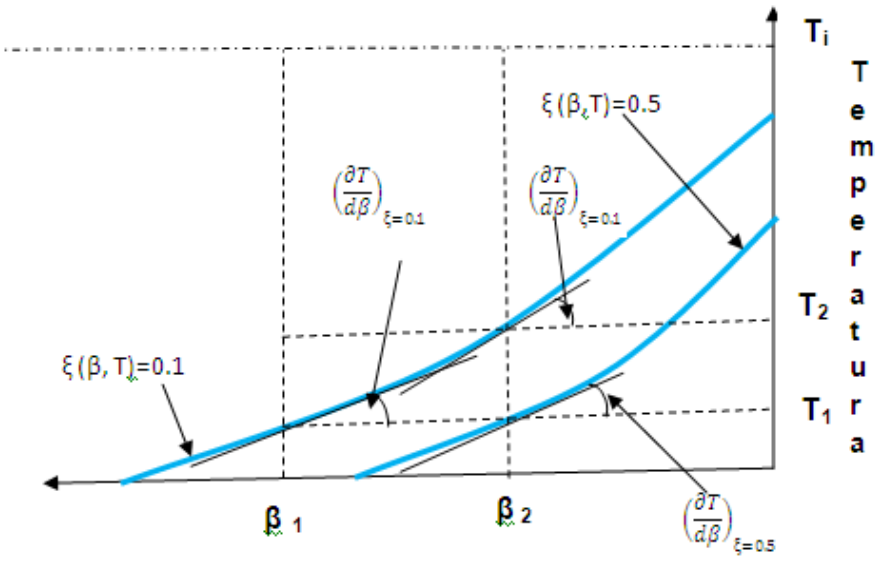

Figura 3.6: Gráfico esquemático de um processo de resfriamento continua e transformação (CCT). As curvas ou contornos representam valores fixos de ξ(β,T); ξ(β,T)=0.1 e ξ(β,T)=0.5.As linhas tangentes serviram para obter o digrama (TTT), fig 3.5. Como se estudara.

Em contraste com a transformação isotérmica, as transformações não isotérmicas ocorrem durante um processo continuo de aquecimento ou resfriamento. Quando a taxa do processo de aquecimento/resfriamento, é constante, independente do tempo ou temperatura, a fração transformada ξ pode ser escrita como uma função da taxa β, de aquecimento/resfriamento e da temperatura de transformação, T: ξ = ξ(β,T).Esta função pode ser representada como um contorno em o plano (β,T) . Uma curva típica em CHT (aquecimento continuo transformação) é mostrada na Figura 3.7:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

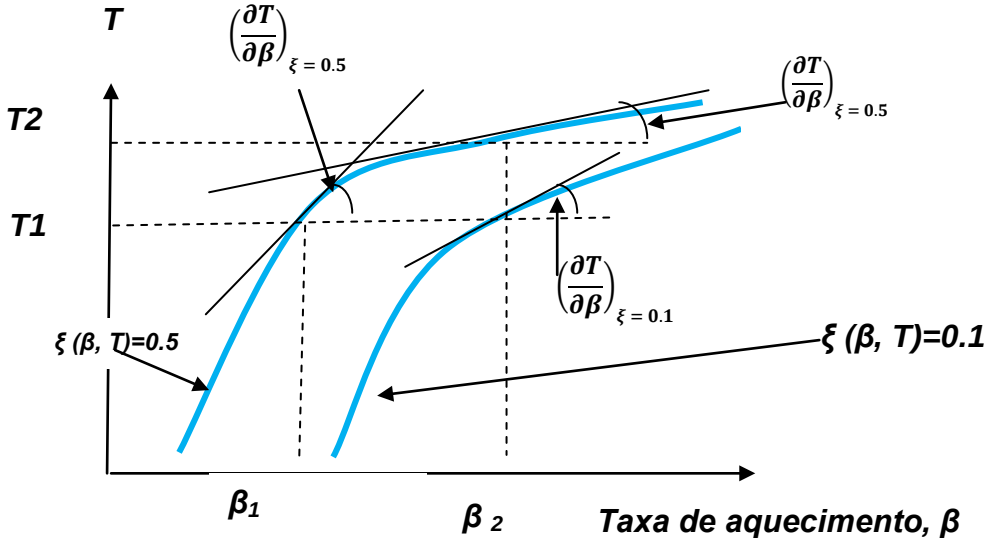

Figura 3. 7 Diagrama esquemático de aquecimento continuo CHT . Cada contorno ou curva representa um valor de ξ(β,T); ξ(β,T)=0.1 e ξ(β,T)=0.5 As tangentes como se explicara mais adiante representam o tempo em cada ponto.

Note que em este diagrama (Fig 3. 7) as línhas verticais β=cte são curvas de aquecimento, o qual se inicia a uma temperatura Ti que fica abaixo das representadas em o esquema. As curvas representadas nas Figuras 3. 5 e 3.7 envolvem as variáveis ξ,T(τ)(TTT), (ξ,T, β)(CHT) respectivamente.Qualquer uma de estas variável pode se representar em função das outras duas . Por isto necessário determinar quais delas serão as variáveis independentes. Quando controlamos T(t) podemos considerar ξ como variável independente. Porem outras escolhas são possíveis [6].

Um mapeamento feito em a Figura 3.7 dará origem a um diagrama ,TTT, como esta representada em a figura esquemática 3.8.

:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

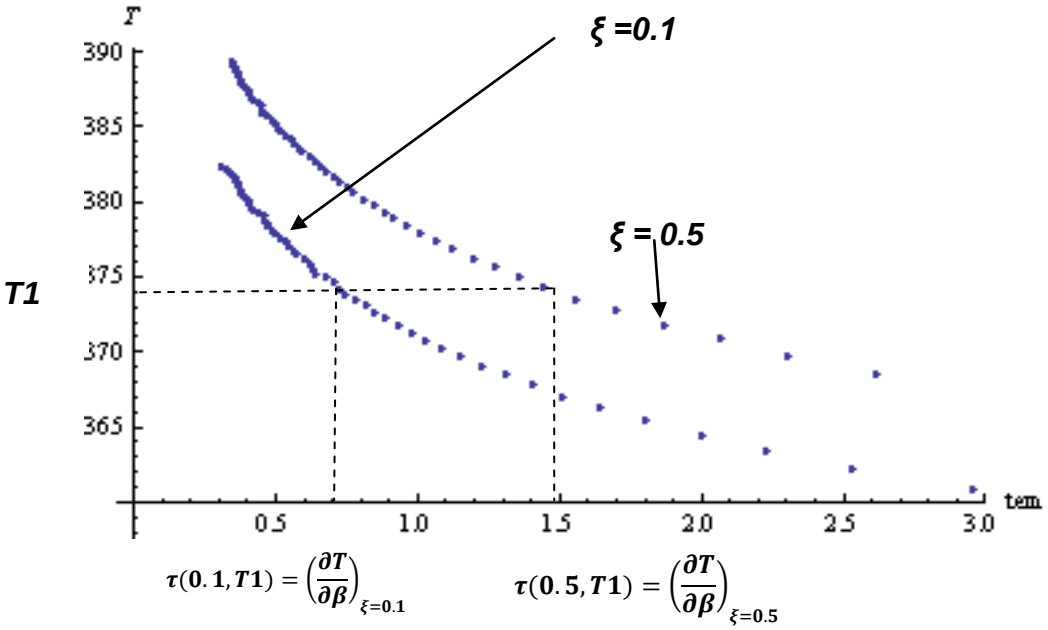

Figura 3.8: Curva TTT esquemática. Cada curva é um ξ(contorno τ,T); ξ(τ,T)=0.1 ; ξ(τ,T)=0.5.Cada valor do tempo representado em as abscissa se obtém como se indica a a partir da derivada em cada T em a Figura 3.7.

3.5.2 Método matemático para transformar as curvas CHT nas curvas TTT.

Assumindo que o tempo necessário para alcançar certo grau de transformação ξ isotérmica na temperatura T é τ(ξ,T), pode-se encontrar o tempo necessário para alcançar o mesmo grau de transformação ξ depois de um aquecimento continuo usando o principio de aditividade, para uma taxa de aquecimento constante $\boldsymbol{\beta} = \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ onde usamos φ para indicar a variável temperatura com a finalidade de evitar a confusão com a temperatura T da transformação , T=T(ξ,β) em o plano (β,T).

Como: $\boldsymbol{\beta} = \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ substituído na expressão para o principio de aditividade, Eq.(70) e trocando T por φ:

$$\boldsymbol{\beta} = \int_{Ti}^{T} \frac{d\varphi}{\tau(\xi,\varphi)} \qquad (3.71)$$

Aplicando derivada parcial com relação a φ , se tem:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\beta}}{\partial \varphi} = \frac{1}{\tau(\xi,\varphi)}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

Invertendo a ordem e trocando T por φ:

$$\boldsymbol{\tau(\xi, T)} = \left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\xi} \qquad (3.72)$$

Estas são as linhas tangentes que se indicam em a Figura 3.6. e 3.7, $\boldsymbol{\tau(\xi, T)}$ é o tangente a curva é constante ξ(β,T)= cte , ou seja ca lculando esta derivada para cada ponto da curva ξ(β,T)= cte.,Figura 5, podemos calcular o tempo $\boldsymbol{\tau(\xi, T)}$ necessário para alcançar este grau de transformação $\boldsymbol{\xi}$ na temperatura , T. Em a Figura3. 6 ,β<0.DE este modo se obtêm os diagramas TTT partindo dos diagramas (CHT ou CCT). É preciso ser muito cuidadoso quando se trata de uma curva de resfriamento continuo (Figuras 3.5 e 3. 6) . As curvas de resfriamento no plano (T,τ) , podem ter a forma "C". Esta situação foi ilustrada ainda nos digramas esquemáticos anteriores. Note que a concavidade da curva ξ(β,T)= cte no plano (β,T) é positiva , (Figura 3.6)o qual significa, que em a medida que T diminuí o tempo (a tangente a curva é menor) é menor . Quando as curvas excedem o nariz da curva em "C" na medida em que a temperatura diminui, como sabemos, o tempo, significando que a tangente as curvas ξ(β,T)= cte no plano (β,T) deve aumentar e istoósocorrera se a concavidade das curvasξ(β,T)= cte no plano ((β,T) for negativa. Esta situação esta ilustra na Figura 3.9.

75

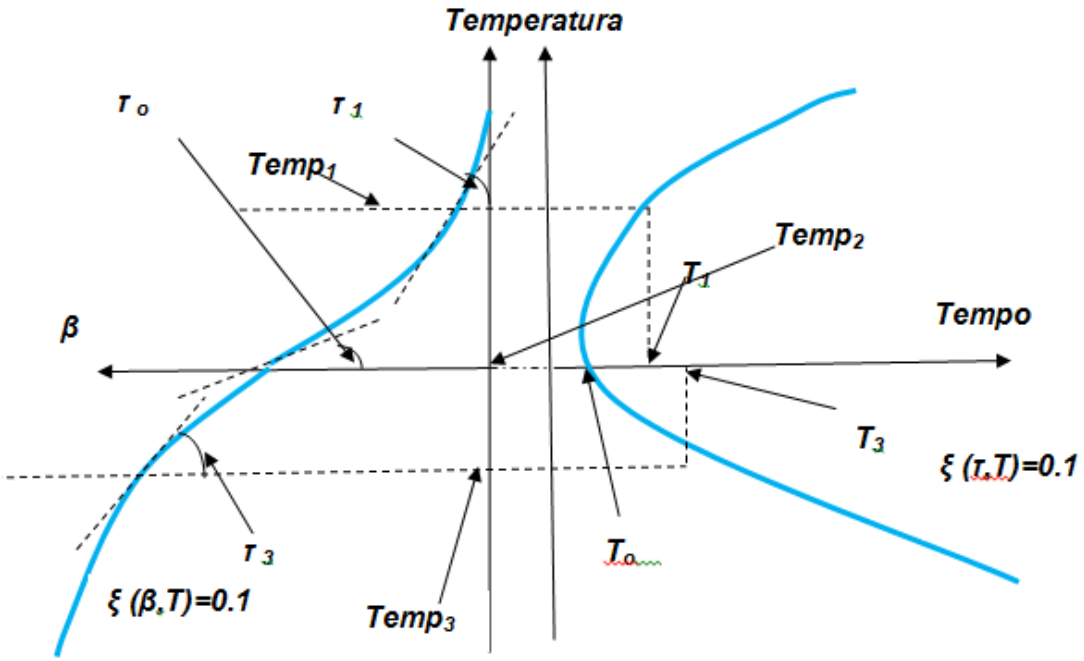

Figura 3.9: Ilustra a situação para temperaturas maiores e menores que a correspondente a nariz da curva em C.

Para uma reação é isso - cinética, a Equação de velocidade de uma reação se pode escrever como a Equação (3.2) :

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

$$\frac{d\xi}{dt} = f(\xi, T) = K(T)g(\xi)$$

Neste caso podem se derivar relações que simplificam o problema de conversão (TTT↔ CHT). Separando as variáveis em a relação anterior, e integrando:

$$\int \frac{d\xi}{g(\xi)} = U(\xi) = \int K(T)dt \qquad (3.73)$$

Da Equação anterior, o tempo τ ,para uma transformação isotérmica ξ_o é dado por :

$$\tau(\xi_o, T) = \frac{U(\xi_o)}{K(T)} \qquad (3.74)$$

Para uma transformação ξ arbitraria o tempo é:

$$\tau(\xi, T) = \frac{U(\xi)}{K(T)} = \frac{U(\xi)}{U(\xi_o)}\tau(\xi_o, T) \qquad (3.75)$$

Se inserimos a Equação (3.75) na Equação (3.71) :

$$\beta(\xi, T) = \int_{Ti}^{T} \frac{U(\xi_o)}{U(\xi)} \frac{d\varphi}{\tau(\xi_o,\varphi)} = \frac{U(\xi_o)}{U(\xi)} \int_{Ti}^{T} \frac{d\varphi}{\tau(\xi_o,\varphi)} \qquad (3.76)$$

Se nesta ultima relação se considera $\xi = \xi_o$

$$\beta(\xi_o, T) = \int_{Ti}^{T} \frac{d\varphi}{\tau(\xi_o,\varphi)} \qquad (3.77)$$

E multiplicamos (76) por $\frac{U(\xi)}{U(\xi_o)}$ e usamos (77) e (75) se obtém finalmente :

$$\beta(\xi, T)\tau(\xi,T) = \beta(\xi_o, T)\tau(\xi_o, T) \qquad (3.78)$$

Se substituímos na Equação anterior $\tau(\xi_o, T) = \left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\xi_o}$ se obtem :

$$\tau(\xi, T) = \left[\beta(\xi_o, T)\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\xi_o}\right]\frac{1}{\beta(\xi,T)} \qquad (3.79)$$

A quantidade $\beta(\xi, T)$ é a taxa de aquecimento constante que produz uma fração transformada ξ a temperatura T. Esta Equação é conseqüência direta da reação ser iso–cinética. A derivativa $\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\xi_o}$ necessita ser calculada uma única vez para $\xi = \xi_o$, assim toda a cinética pode ser calculada sem a necessidade de se determinar a derivada em cada ponto.

3.5.3 Aplicação do método em algumas situações especiais

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

A) Quando a saturação de sítios ocorre [11] é conhecido que o principio de aditividade é valido [1,11]. Neste caso o numero de núcleos presentes no tempo t=0 será Nv = cte.o seja a velocidade de nucleação é zero . Das expressões (Eq. 14-16) da teoria de KMJA se pode obter:

$$\boldsymbol{ln\left(\frac{1}{1-\xi(\tau,T)}\right) = \frac{4\pi Nv}{3} G^3(T)\tau^3(T)} \qquad (3.80)$$

Onde Nv é o numero de núcleos por unidade de volume. Como foi demonstrado é possível transformar ξ(τ,T) em ξ(β,T). Usando a relação $\boldsymbol{\beta = \frac{\partial \varphi}{\partial t}}$, a Equação (3.80) pode ser escrita como :

$$\boldsymbol{ln\left(\frac{1}{1-\xi(\beta,T)}\right) = \frac{4\pi Nv}{3\beta^3}\left(\int_{Ti}^{T} G(\varphi)d\varphi\right)^3} \qquad (3.81)$$

Se ξ(β,T)= cte, separando β em no membro esquerdo da Eq. (3.81) e derivando com relação a φ e relembrando a Eq.(3.72) , se obtém depois de certa manipulação algébrica :

$$\boldsymbol{\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\xi} = \tau(T) = \left(\frac{4\pi Nv}{3ln\left(\frac{1}{1-\xi(\beta,T)}\right)}\right)^{-\frac{1}{3}} G^{-1}(T)} \qquad (3.82)$$

É possível obter a forma em que a velocidade de crescimento depende da temperatura. É útil lembrar que a ultima Equação só é valida para o caso isso- cinético, ou seja quando os parâmetros cinéticos não dependam da temperatura ou tempo.

B) Usando novamente a Equação (3.4), adotando a aproximação fenomenológica de que uma dada reação pode ser descrita pelo formalismo de JMAK:

$$\boldsymbol{\xi(\tau,T) = 1 - exp\,(K(T)\tau^{n(T)}} \qquad (3.83)$$

e se aceitamos que o principio de aditividade é comprido , o que não sempre e verdadeiro [Rios] , pode se obter para o tempo de transformação isotérmico que :

$$\boldsymbol{lnln\left(\frac{1}{1-\xi}\right) = ln\big(K(T)\big) + n(T)ln\left[\left(\frac{\partial T}{d\beta}\right)_{\xi}\right]} \qquad (3.84)$$

Para uma temperatura fixa T= T1 e considerando diferentes valores de ξ se gera uma linha reta a inclinação é n(T) e a intersecção é ln(K(T1)) de este modo e possível descobrir a dependência n e K com a temperatura.

Se encontramos que n (T) é constante, não depende da temperatura,usando a Equação (3.79) e fazendo ξ=ξo pode se obter a útil relação:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA

$$K(T) = \frac{ln\left(\frac{1}{1-\xi_o}\right)}{\left(\left(\frac{\partial T}{\partial \beta}\right)_{\xi_o}\right)^n} \quad (3.85)$$

A vantagem da metodologia apresentada ate aqui é que podem ser extraídas dados isotérmicos dos dados não isotérmicas sem nenhuma suposição matemática acerca das formas funcionais das curvas isotérmicas de transformação .

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1011949/CA