

PMT 3205

Físico-Química para Metalurgia e Materiais I

Para casa

1. O manganês puro sólido tem quatro formas alotrópicas que são designadas de α , β , γ e δ . Fazendo-se a têmpera do $Mn\gamma$ até a temperatura ambiente, ocorre sua transformação parcial em α (sem passar pela transformação em β). Calcular a temperatura teórica de transformação $\gamma = \alpha$, assumindo que:

- as entalpias e entropias de transformação são independentes da temperatura;
- os dados de c_p para as fases α e γ podem ser extrapolados para temperaturas maiores e menores do que suas faixas de validade. Dados:

$$c_p (Mn\alpha) = 5,16 + 3,81 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots\dots [298K - 993K]$$

$$c_p (Mn\beta) = 8,33 + 0,66 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots\dots [993K - 1373K]$$

$$c_p (Mn\gamma) = 10,70 \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots\dots [1373K - 1410K]$$

$$c_p (Mn\delta) = 11,30 \text{ (cal/K.mol)} \dots\dots\dots [1410K - 1517K]$$

$$T(\alpha - \beta) = 720^\circ\text{C}; \Delta H(\alpha - \beta) = 0,48 \text{ kcal/mol};$$

$$T(\beta - \gamma) = 1\ 100^\circ\text{C}; \Delta H(\beta - \gamma) = 0,55 \text{ kcal/mol};$$

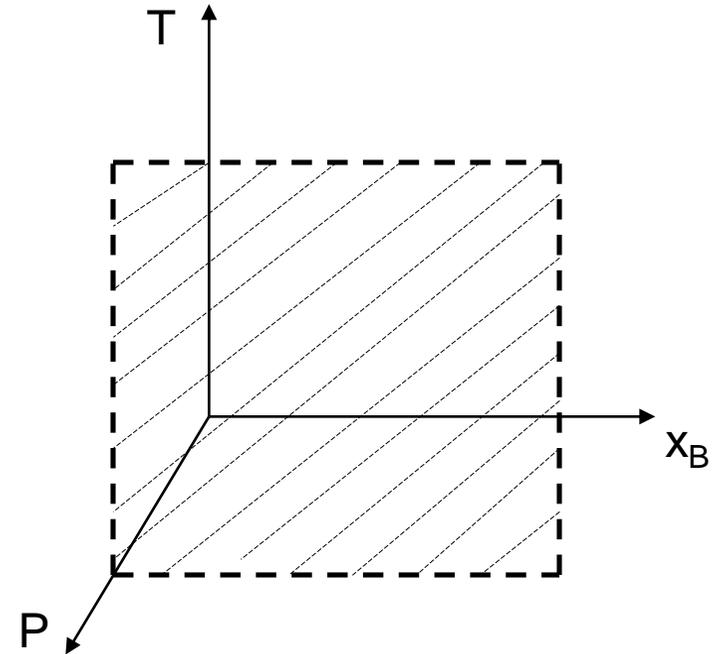
$$T(\gamma - \delta) = 1136^\circ\text{C}; \Delta H(\gamma - \delta) = 0,43 \text{ kcal/mol};$$

$$S_{298, Mn} = 7,6 \text{ cal/K.mol};$$

Diagramas Binários

Introdução

- Nos sistemas de um componente, a P e T determinam as fases de equilíbrio: *Equação de Clausius-Clapeyron determina os pares de pontos (P, T) dos equilíbrios.*
- Nos sistemas de **Binários - A-B** - é necessário considerar P , T e x_B .
 - Os diagramas são tridimensionais.
 - Fixando-se a P em 1 atm, tem-se **diagramas bidimensionais: T VS x_B .**



Equilíbrio:

- O estado de equilíbrio é aquele onde ocorre $G_{\text{sist, mín};P,T}$
- Determina-se $G_{\text{sist, mín};P,T}$ através de $dG_{\text{sist};P,T} = 0$ (*lembrando que $dG_{P,T} = 0$ inclui os equilíbrios estáveis e metaestáveis, é necessário verificar quais pontos são de fato $G_{\text{sist, min};P,T}$*).

Como determinar:

$$G_{\text{sist, mín}; P, T} \text{ e } dG_{\text{sist}; P, T} = 0?$$

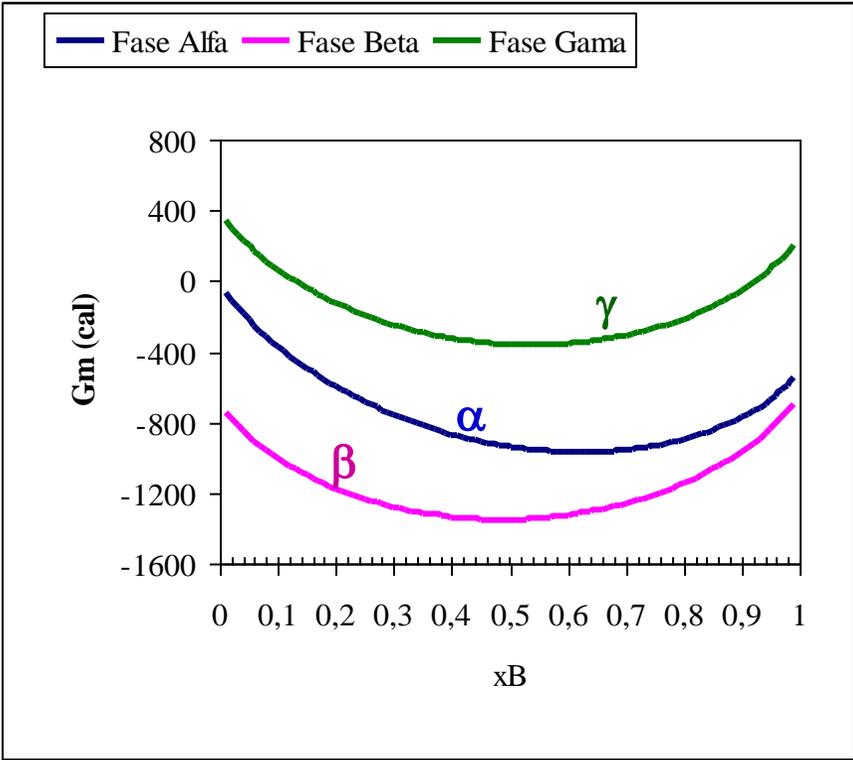
Há algumas “ferramentas”:

1. **As curvas G_m vs x_B** : por vezes a simples comparação entre as curvas das fases –
– já é suficiente para determinar a $G_{\text{sist, mín}}$.

$$G_m^\alpha, G_m^\beta, G_m^\gamma, G_m^l \dots$$

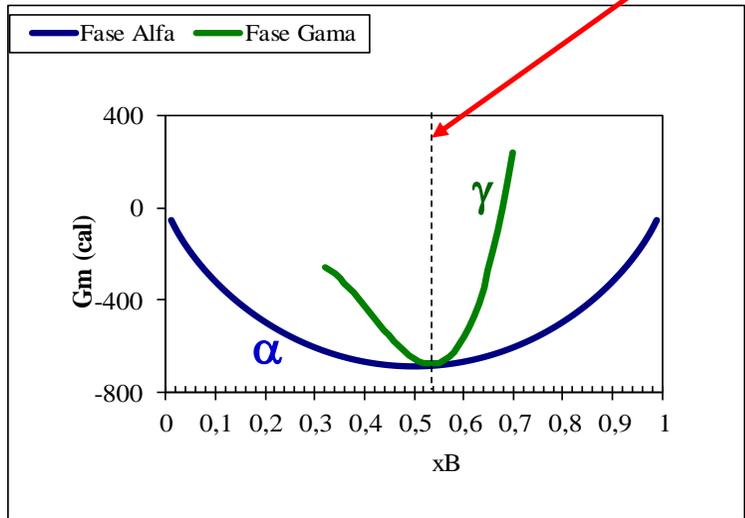
Quais são os Equilíbrios?

Obs. 1:
A Fase Beta é a mais estável em qualquer composição!!!

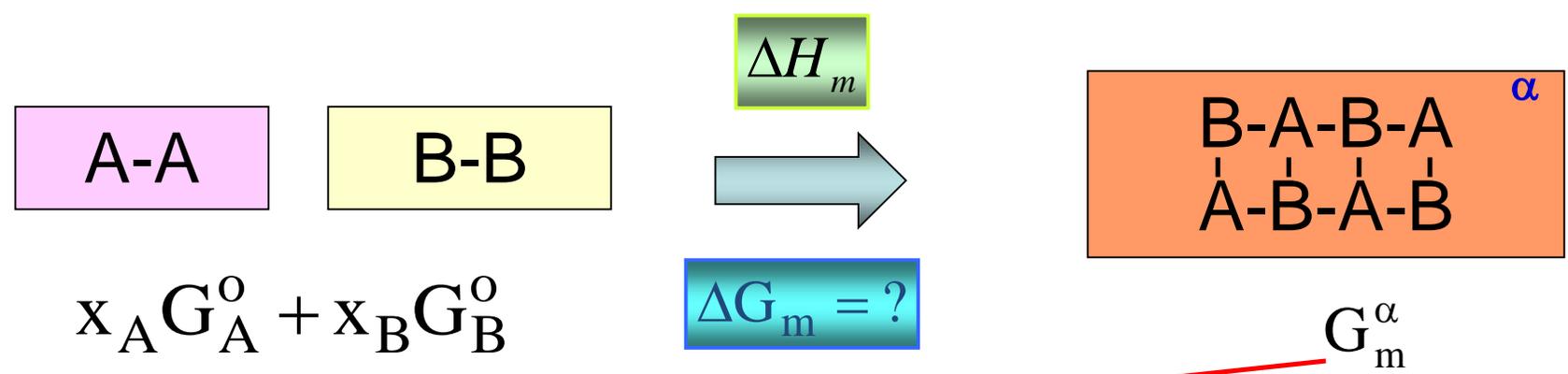


Quais são os Equilíbrios?

Obs. 2:
Alfa e Gama estão em equilíbrio e com a mesma composição $x_{B,1}$.
Fora dessa composição, Alfa é estável.



Conformação da Solução



$$G_m^\alpha = x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B \quad \text{ou} \quad G_m^\alpha = x_A \mu_A + x_B \mu_B$$

$$G_m^\alpha = x_A (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + x_B (\mu_B^\circ + RT \ln a_B)$$

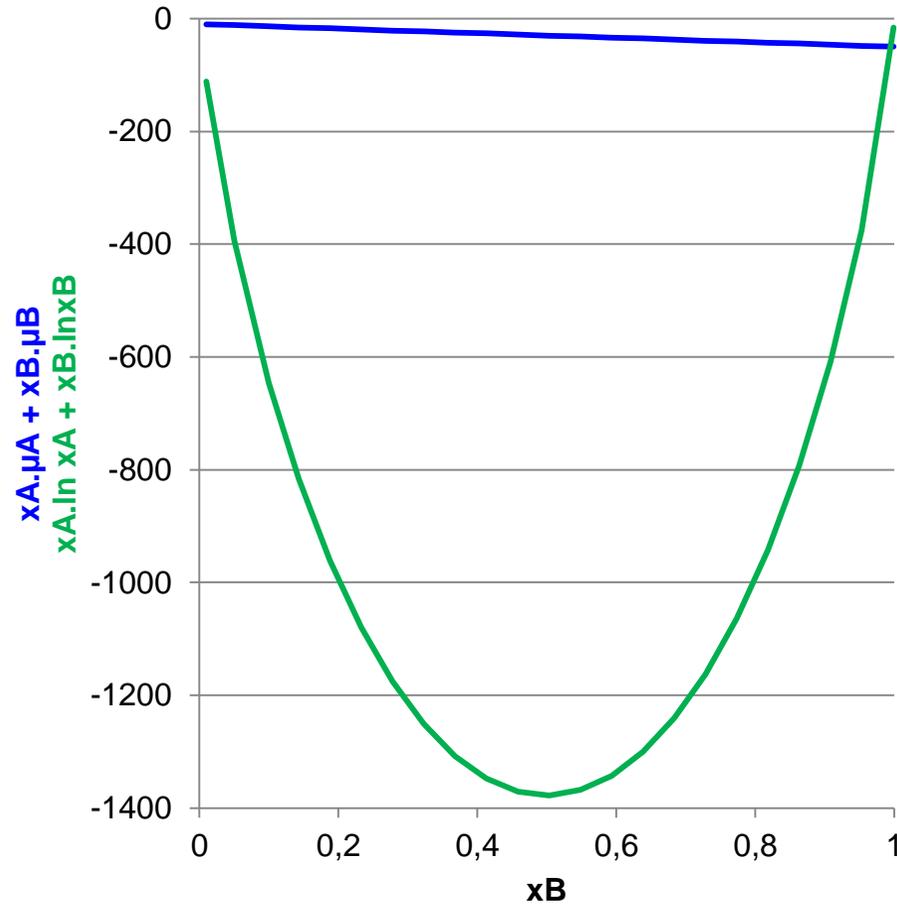
$$G_m^\alpha = x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ + x_A RT \ln a_A + x_B RT \ln a_B$$

$$G_m^\alpha = x_A \mu_A^\circ + x_B \mu_B^\circ + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

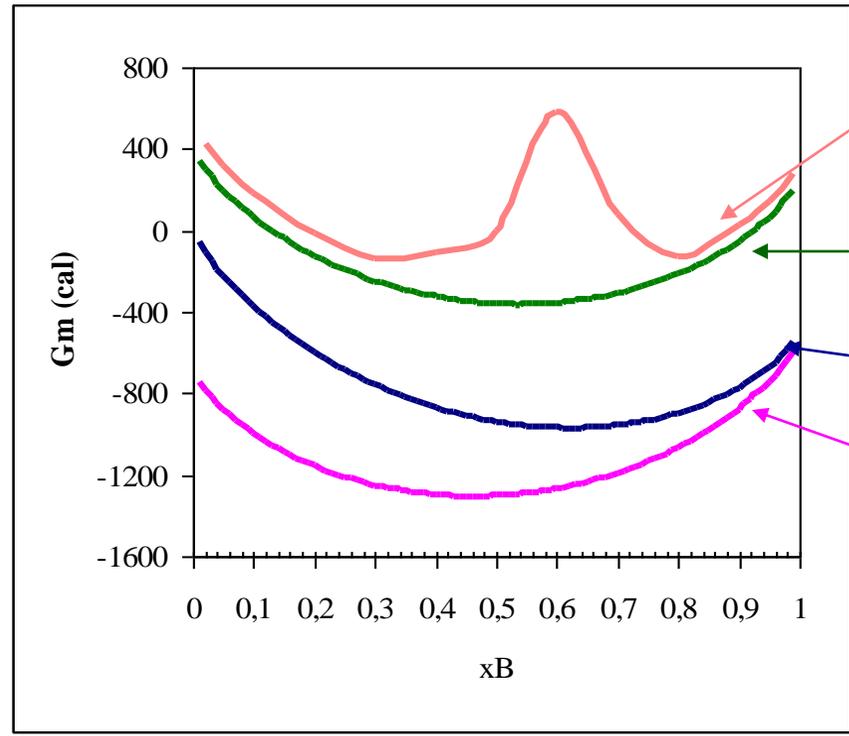
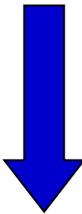
$$G_m^\alpha = \text{Mistura Mecânica A - B puros} + \Delta G_{m,IDEAL}$$

$\Delta G_{m,ideal}$

$$G_m^\alpha = x_A \mu_A^o + x_B \mu_B^o + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



$$G_m^\alpha = x_A \mu_A^o + x_B \mu_B^o + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



Desvio muito Positivo

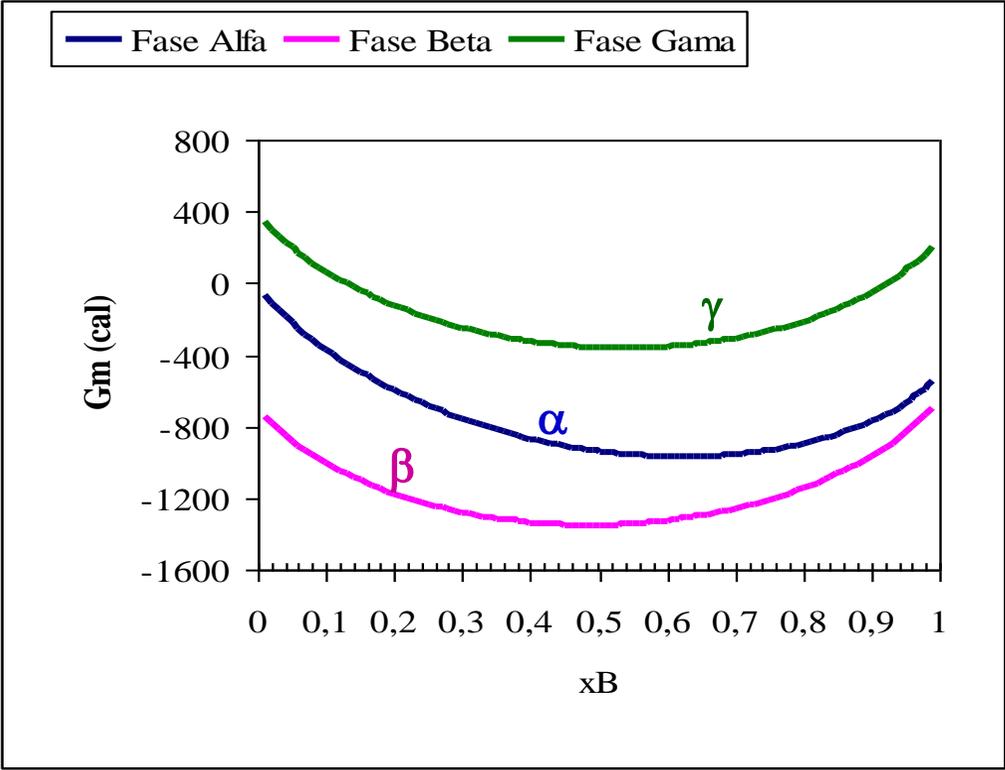
Desvio Positivo

Ideal

Desvio Negativo

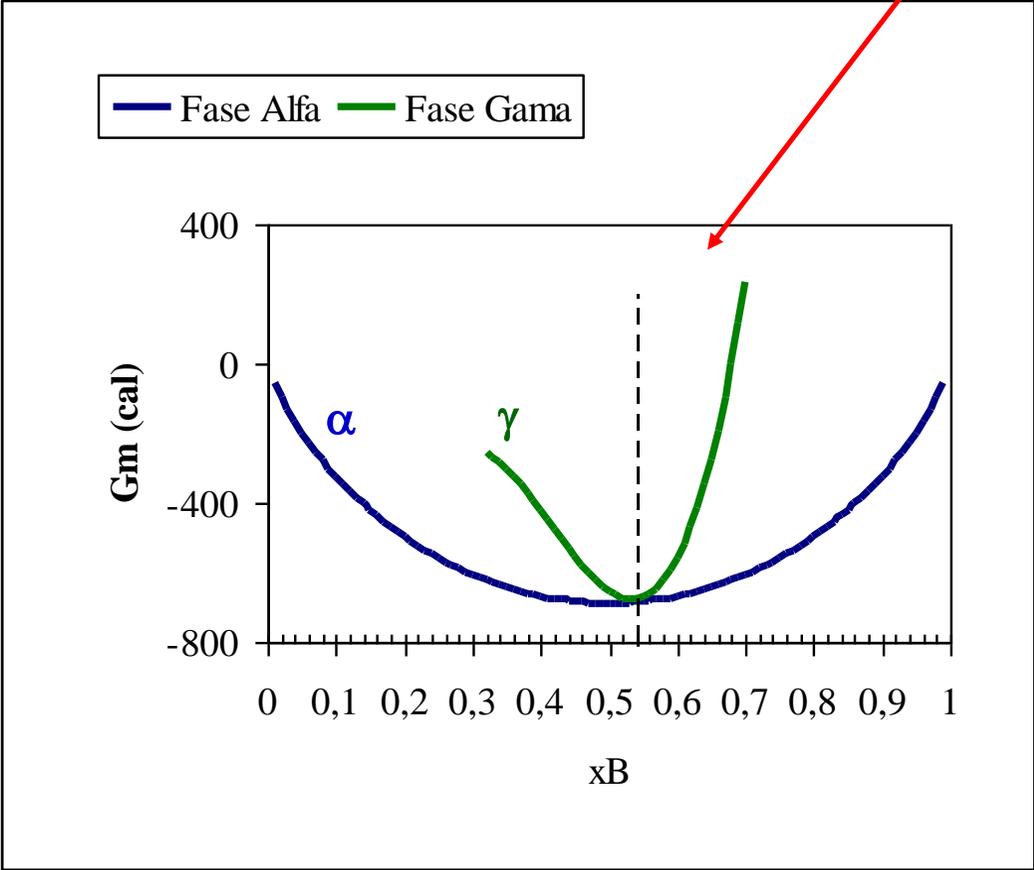
Quais são os Equilíbrios?

Obs. 1:
A Fase Beta é a mais estável em qualquer composição!!!



Quais são os Equilíbrios?

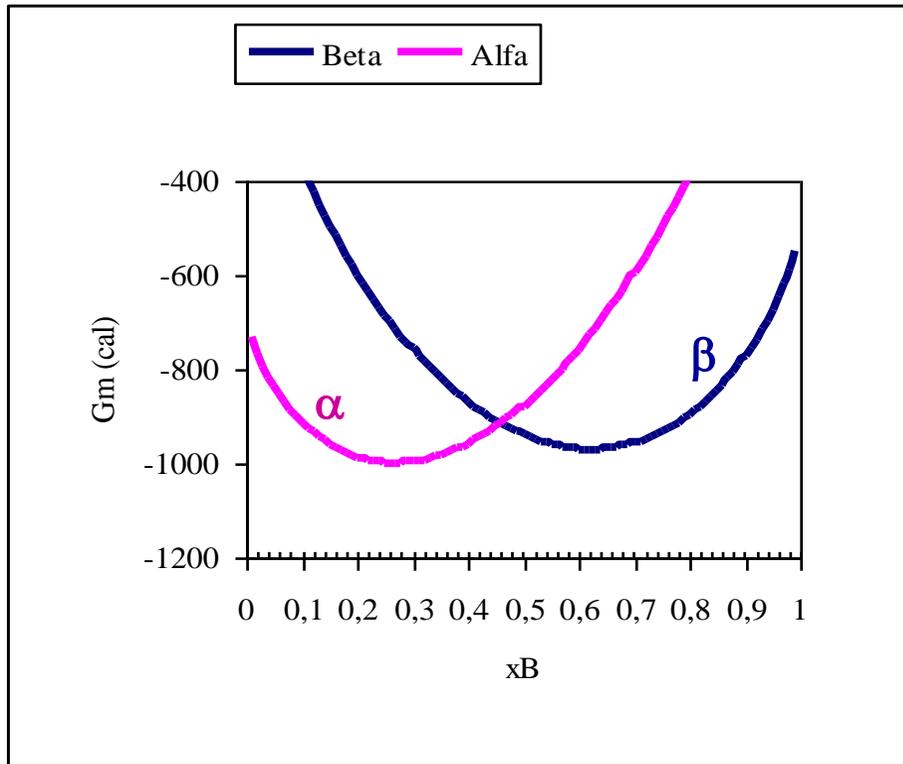
Obs. 2:
Alfa e Gama estão em equilíbrio e com a mesma composição $x_{B,1}$.
Fora dessa composição, Alfa é estável.

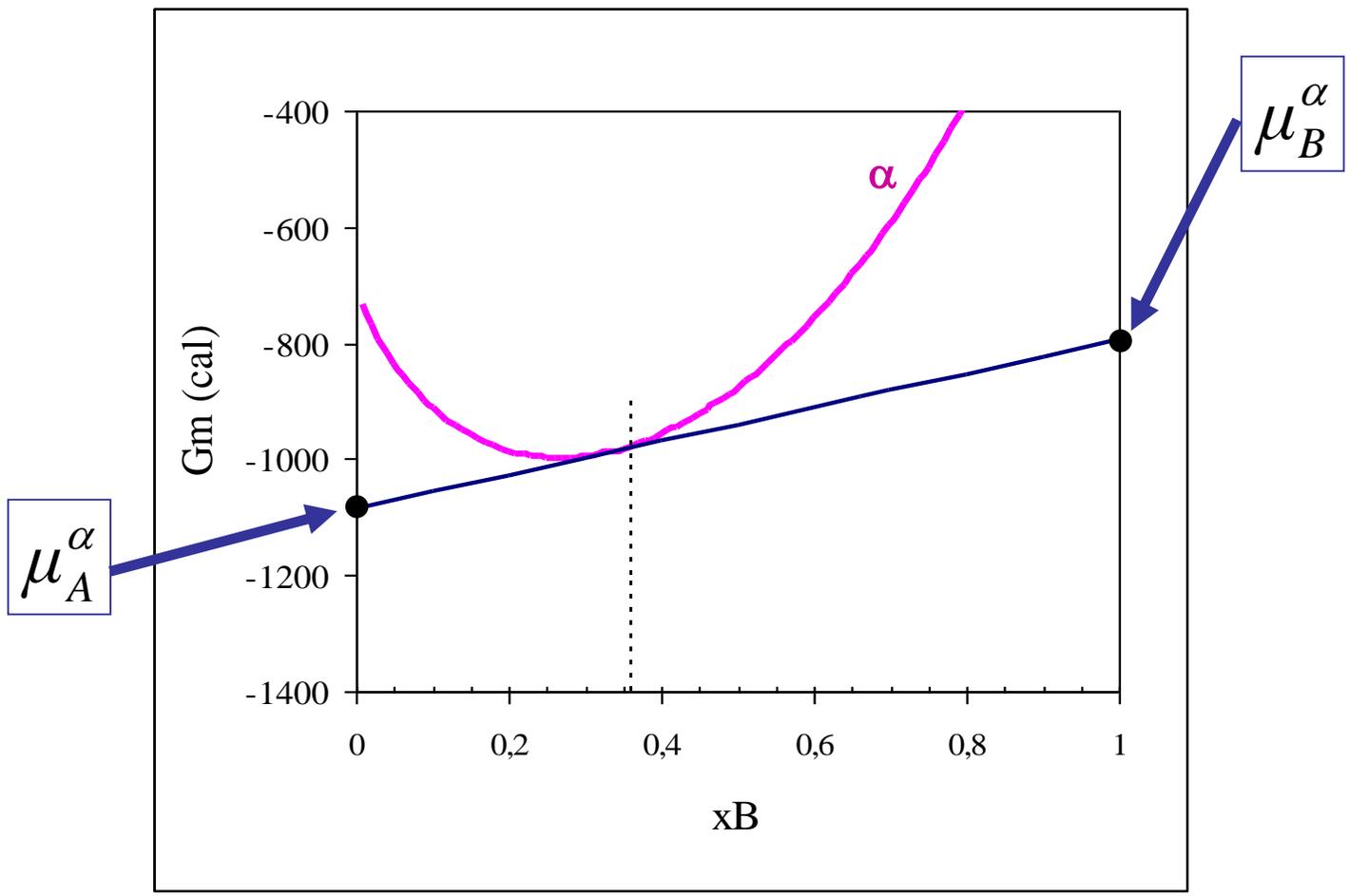


Quais são os Equilíbrios?

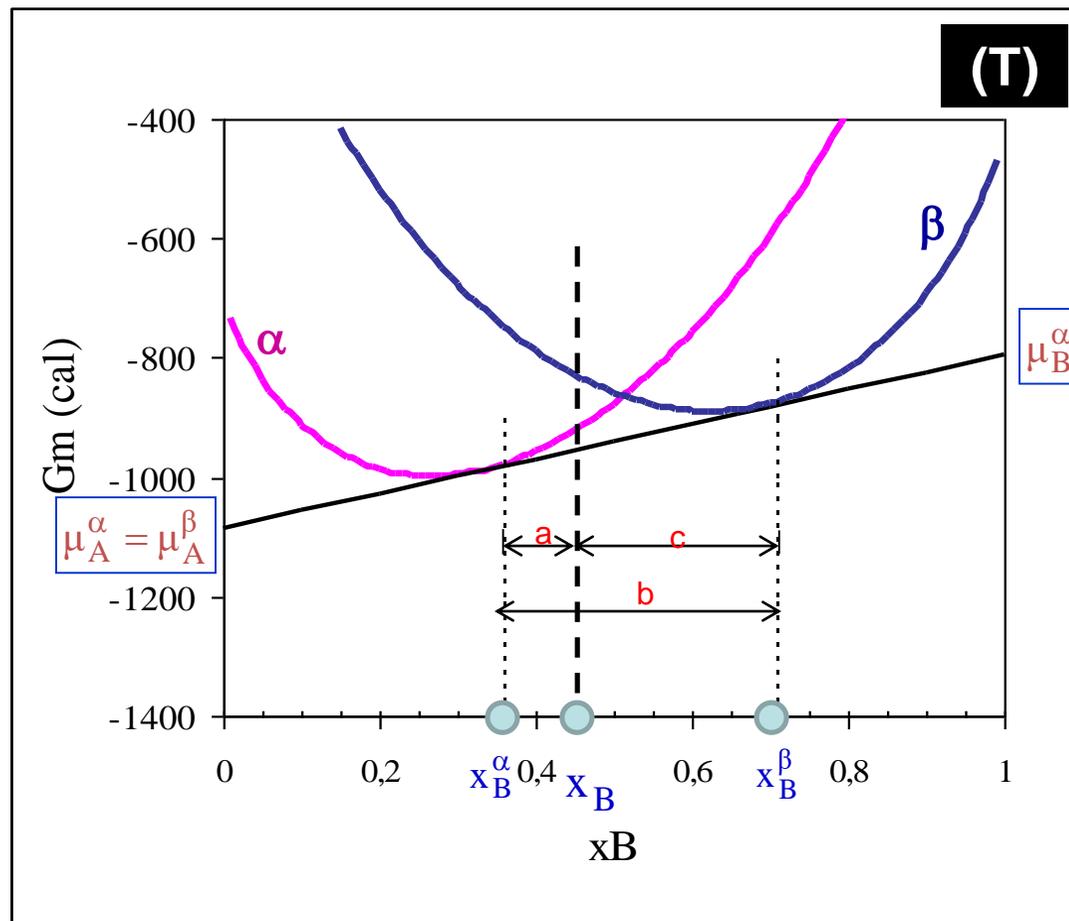
Obs. 3:

Neste caso, algumas composições são estáveis como Alfa, outras como Beta e também há condições de misturas Alfa + Beta estáveis...



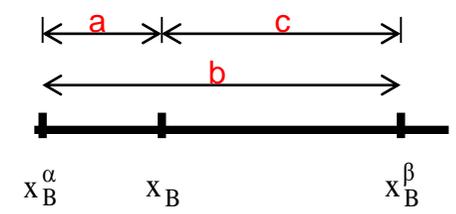


Conclusão para duas curvas:



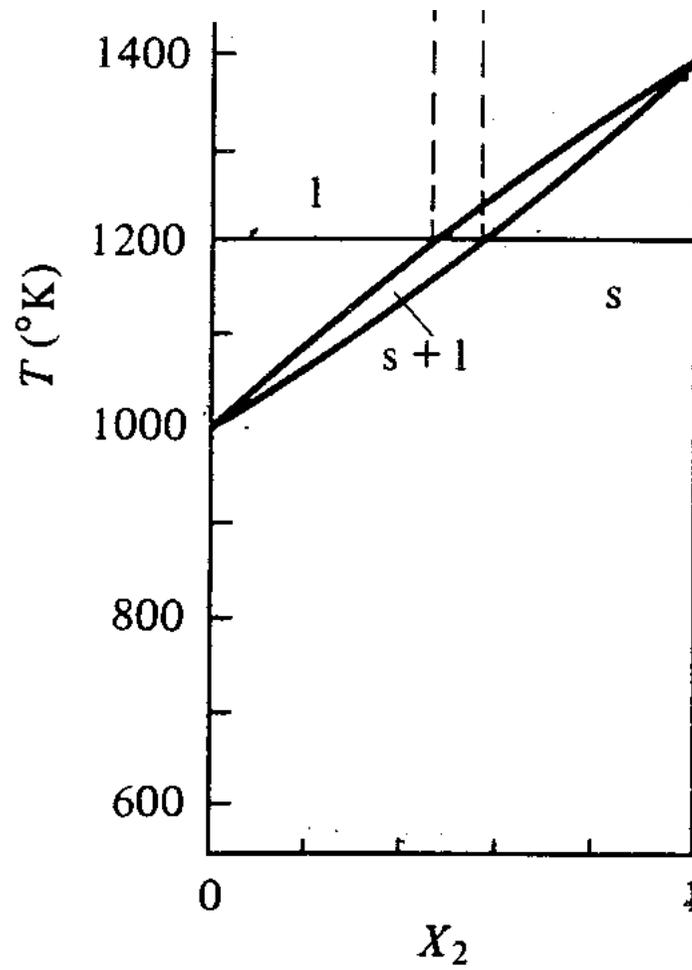
$$\frac{\% \alpha}{100} = \frac{c}{b}$$

$$\frac{\% \beta}{100} = \frac{a}{b}$$



Sistema Isomorfo

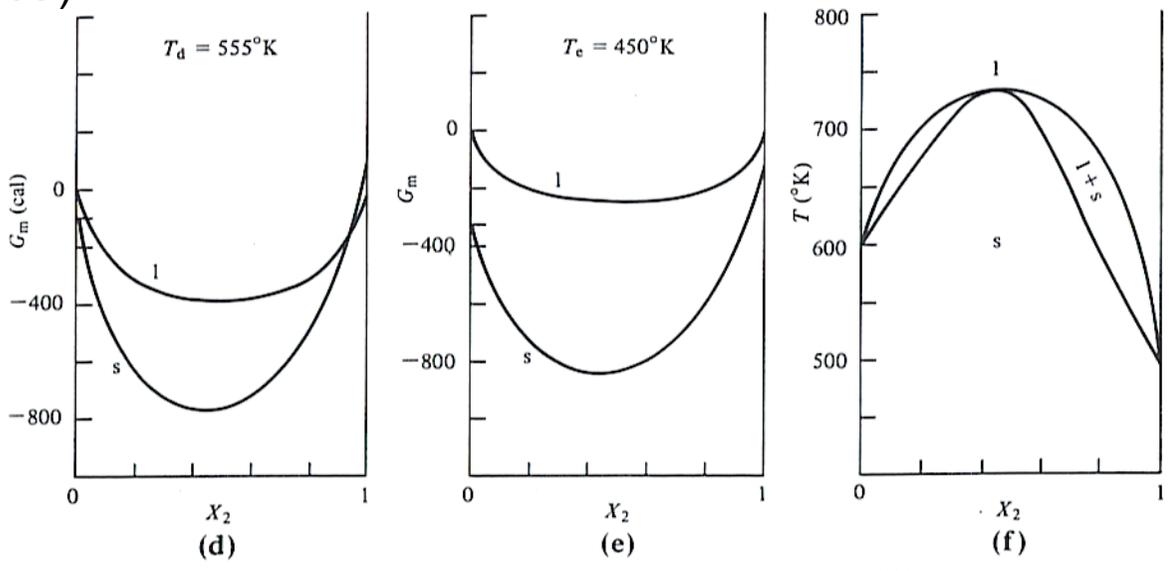
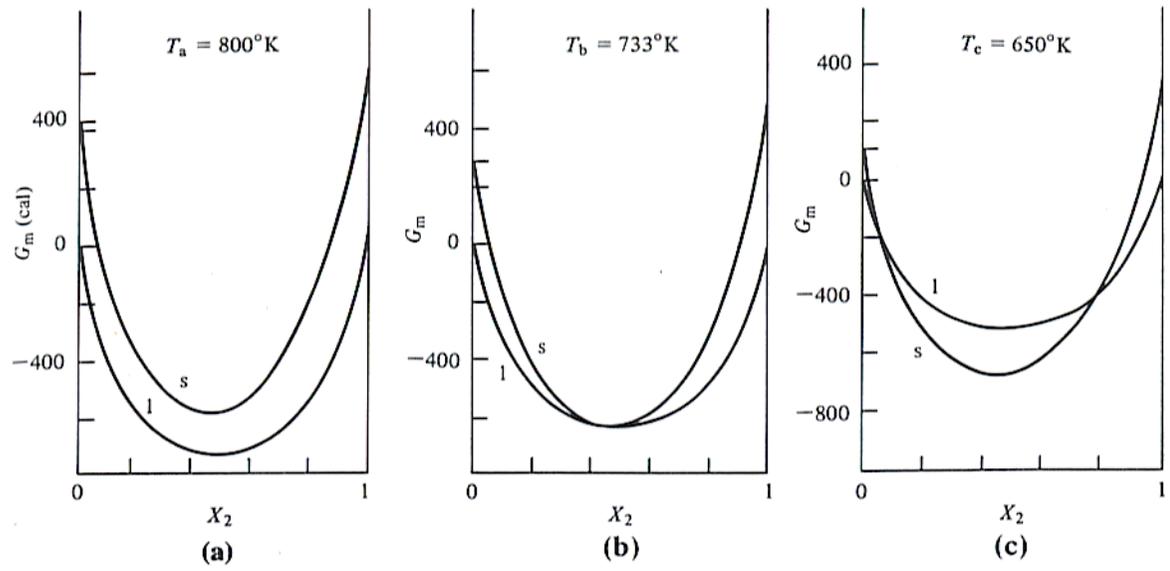
- Mesma estrutura cristalina
- Diâmetros atômicos similares
- Interações A-A, B-B e A-B parecidas





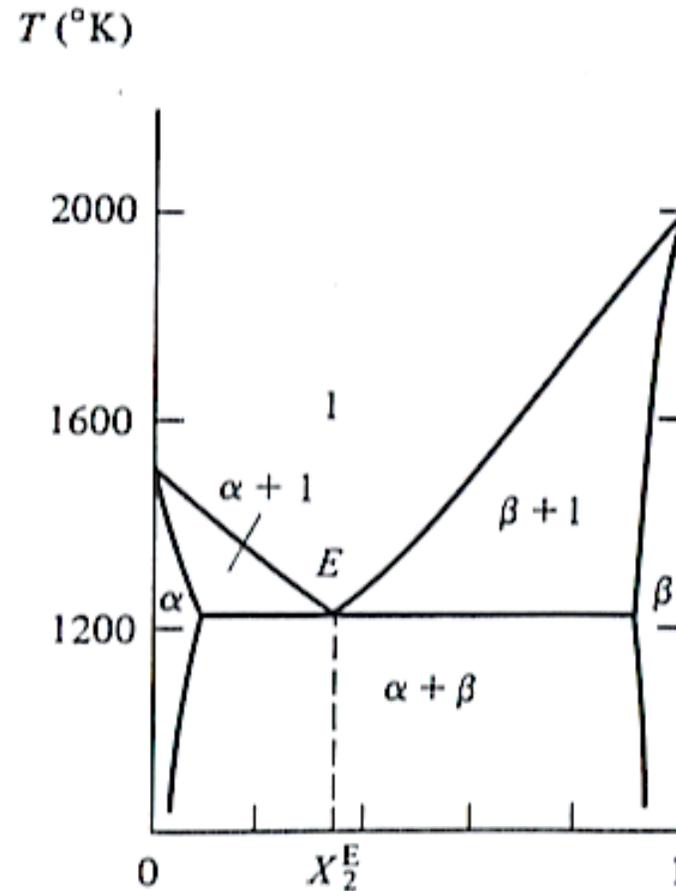
Isomorfo com Máximo

(desvio Negativo da fase sólida)



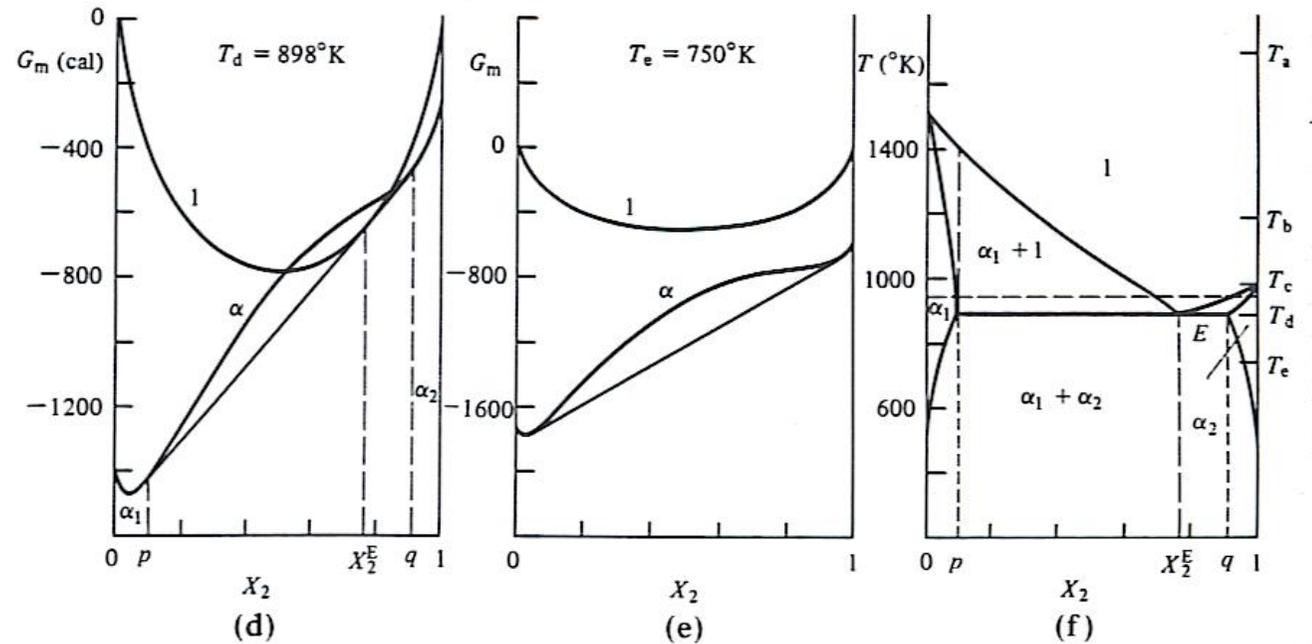
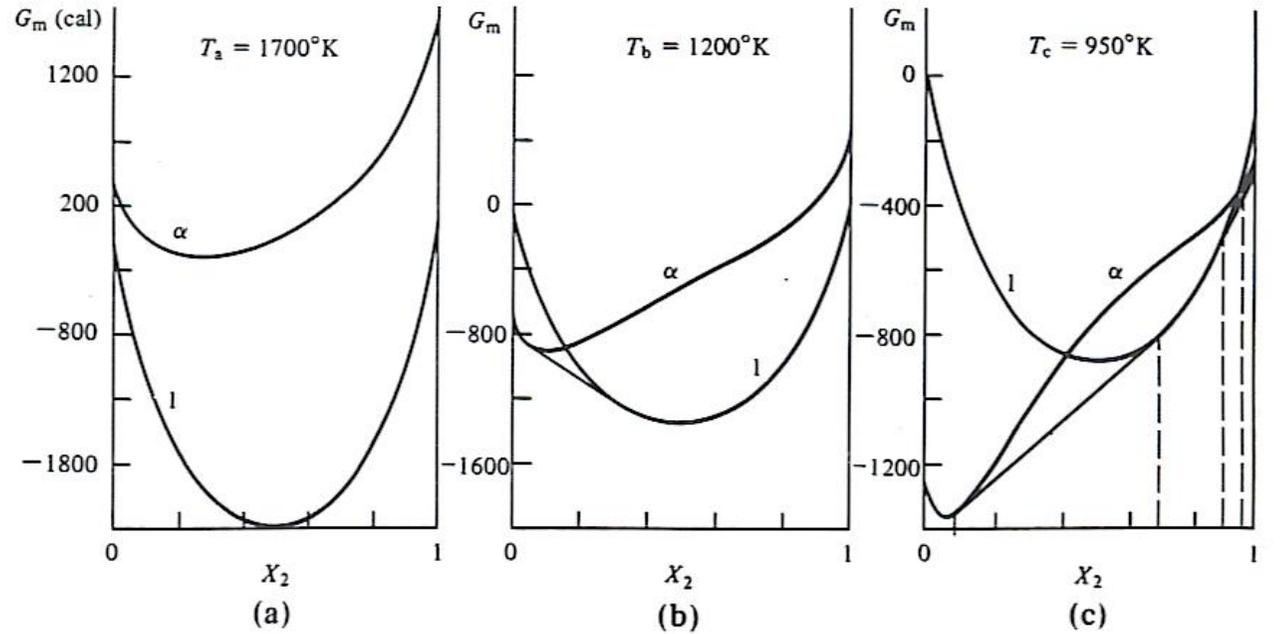
Sistema Eutético

- Diferentes estruturas cristalinas **ou a mesma**
- Diâmetros atômicos similares **ou diferentes**
- Interações A-A, B-B e A-B parecidas
- Reação eutética: $L = \alpha + \beta$



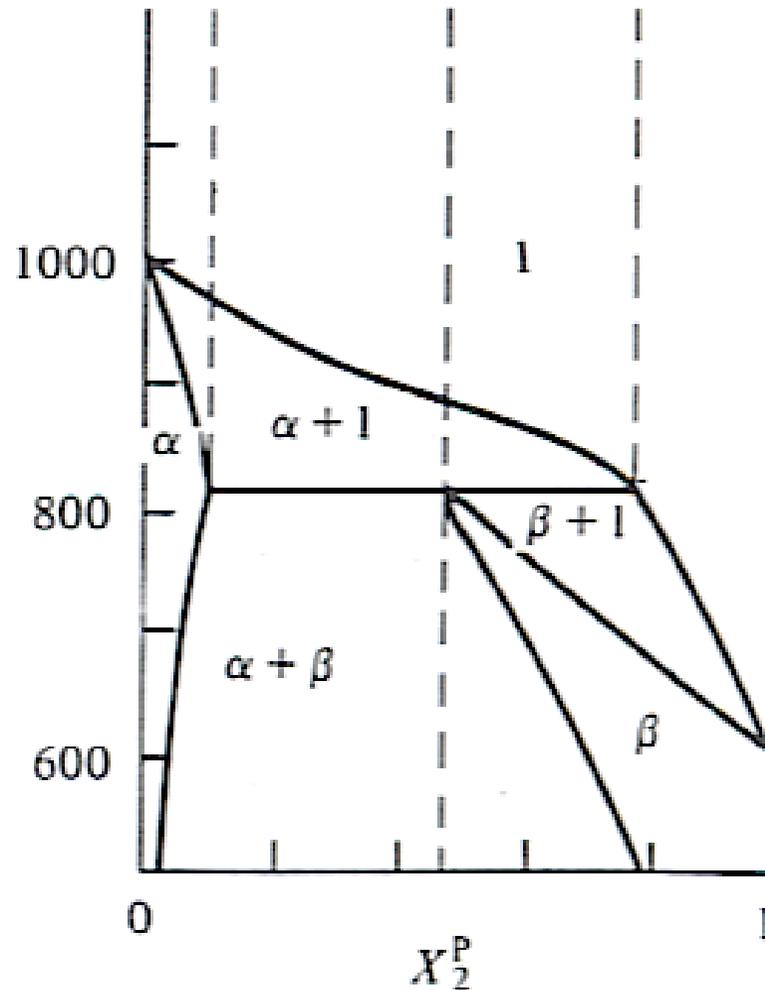


Sistema Eutético



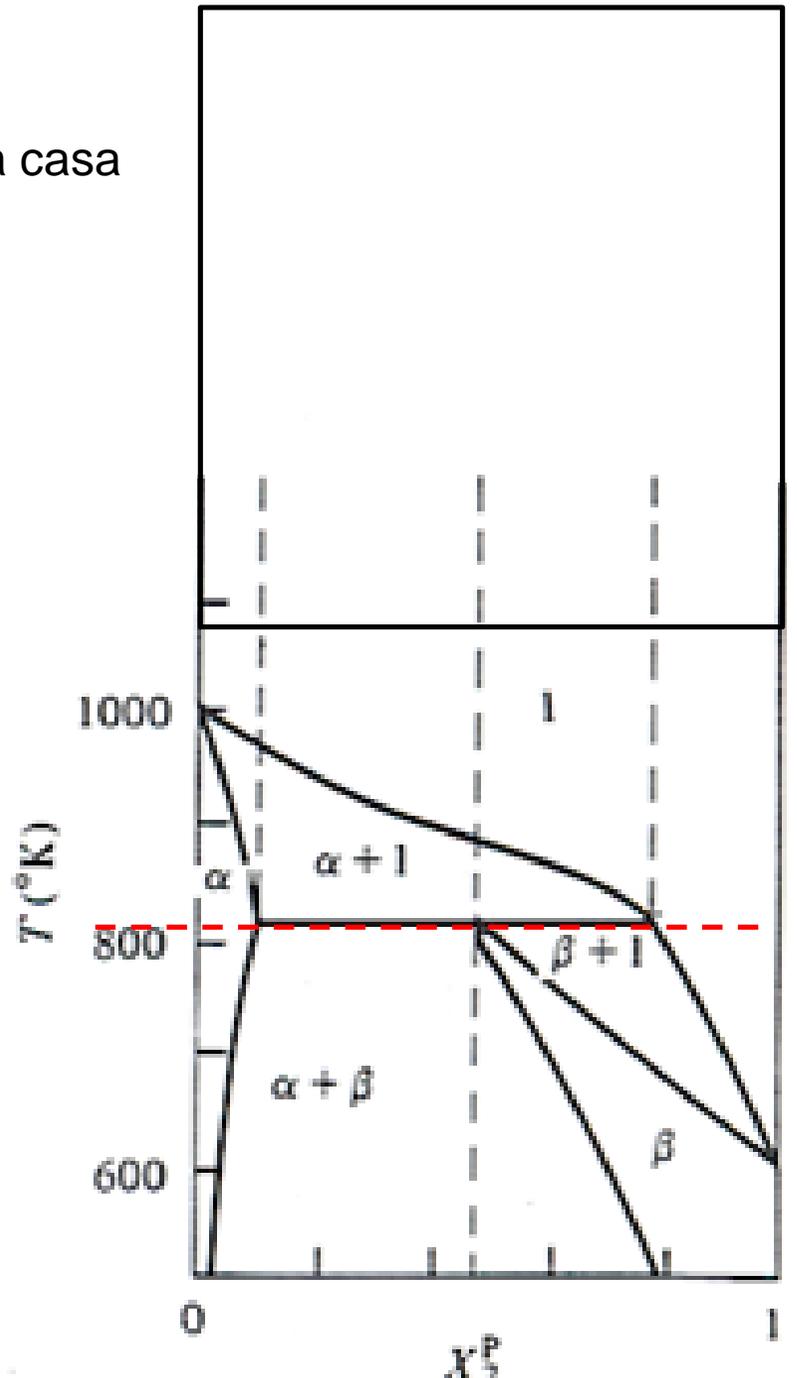
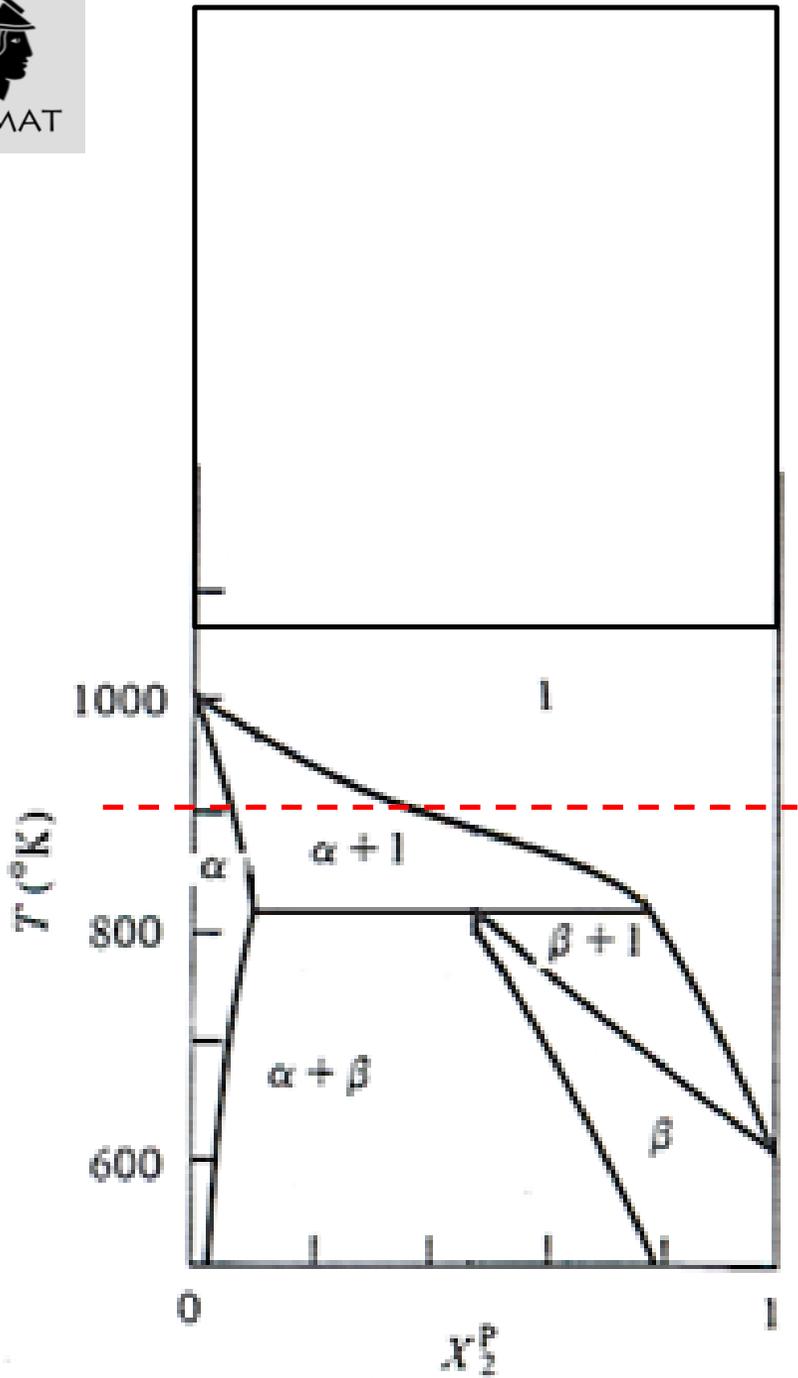
Sistema Peritético

- Reação peritética: $L + \alpha = \beta$
- Caracterizado pela possibilidade de microestrutura metaestável (presença de abaixo do patamar)





Para casa





Para casa

