

Diagramas de Equilíbrio

Exemplos de sequência de solidificação em equilíbrio e fora do equilíbrio. Reações eutéticas e peritéticas.

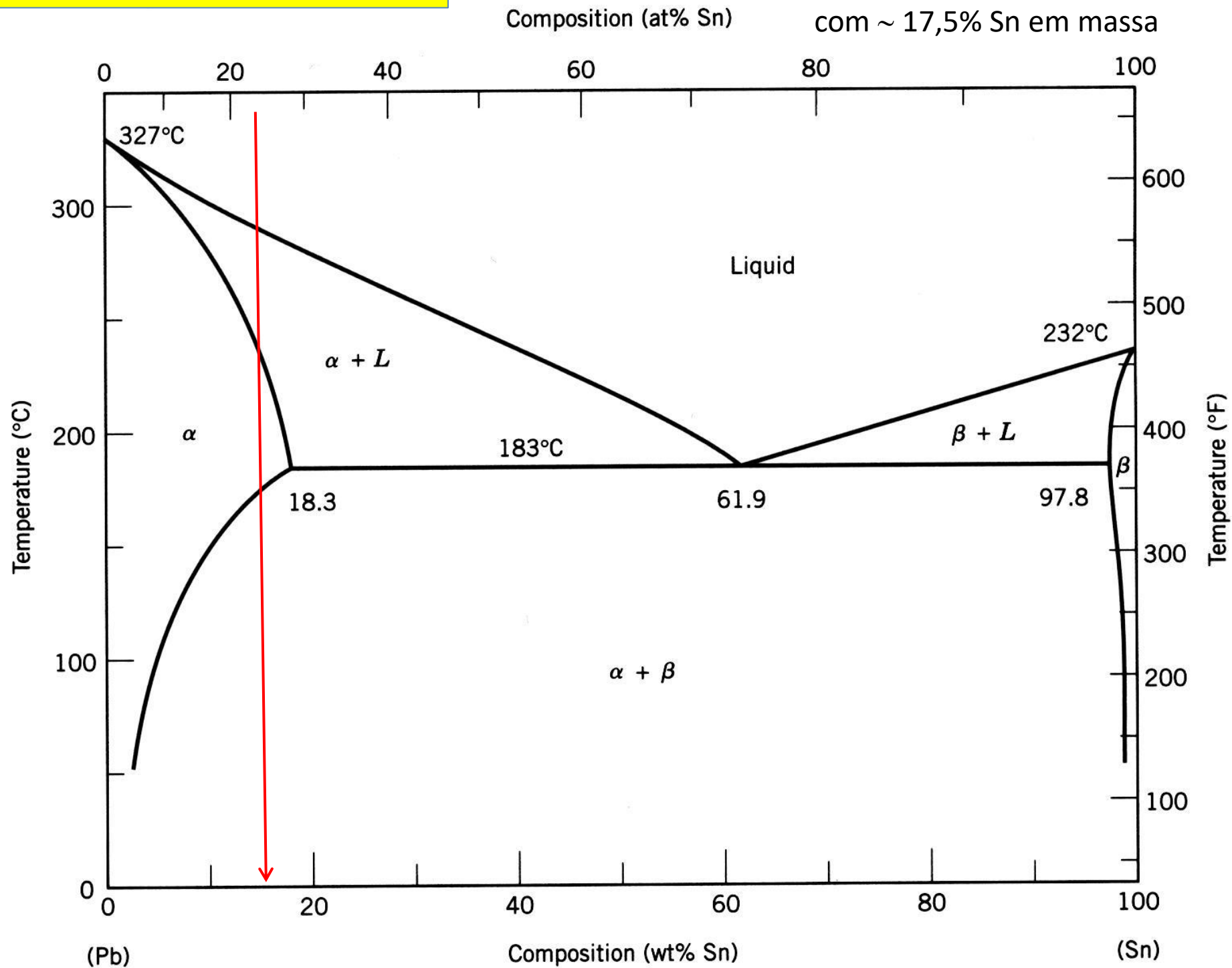
Augusto Camara Neiva

Escola Politécnica da USP

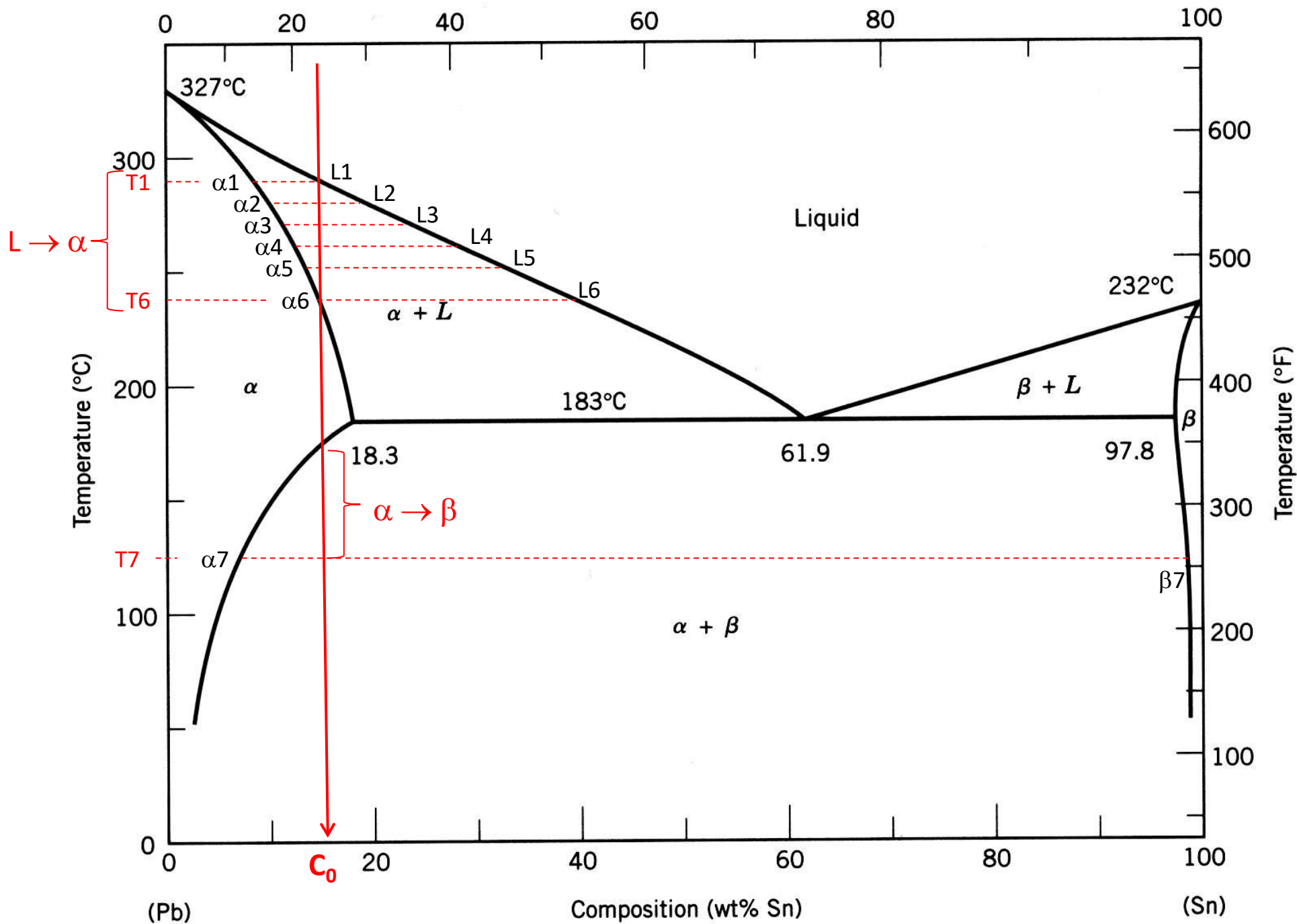


1. SISTEMA COM EQUILÍBRIO EUTÉTICO

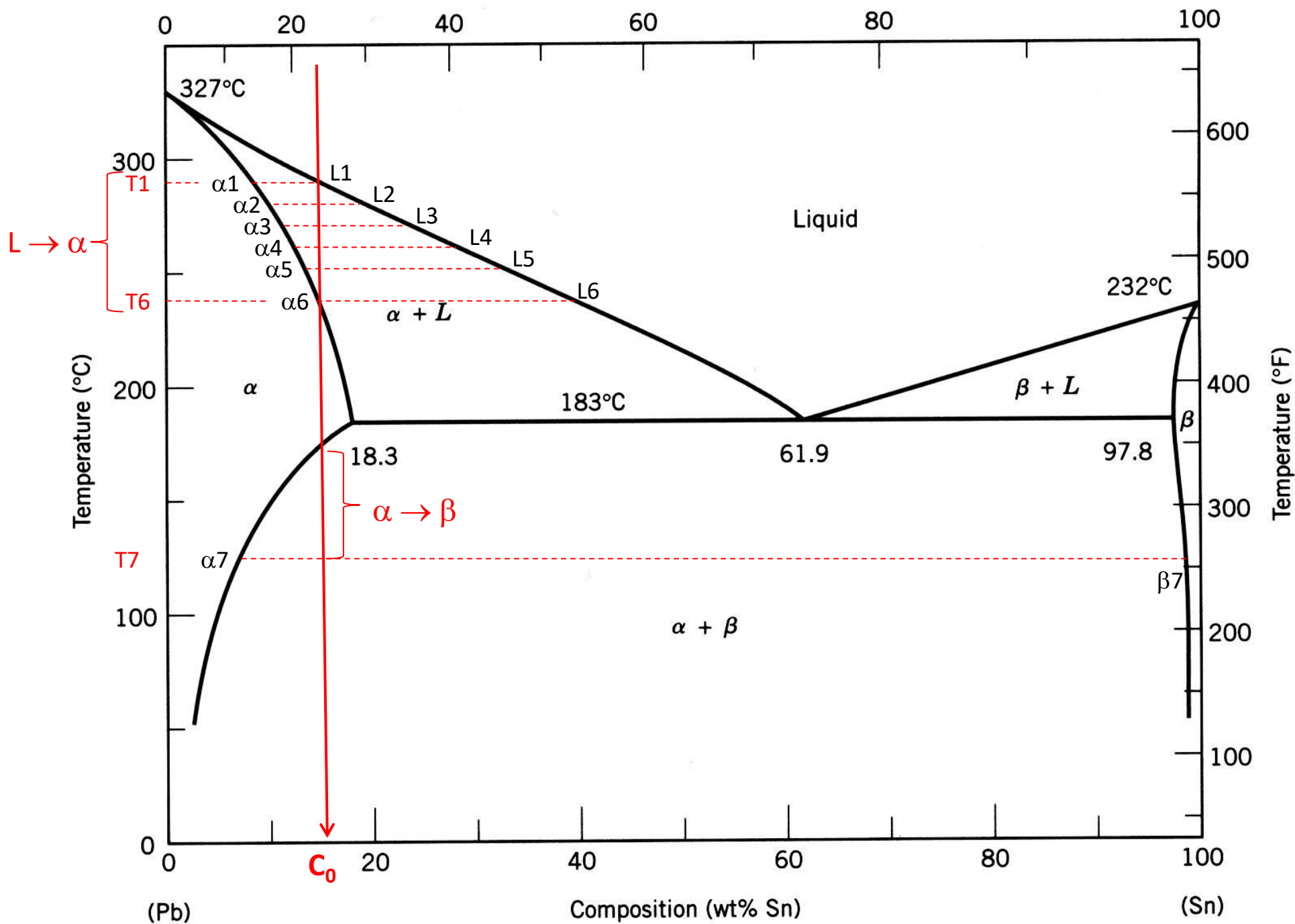
Vamos acompanhar a solidificação de liga com ~ 17,5% Sn em massa

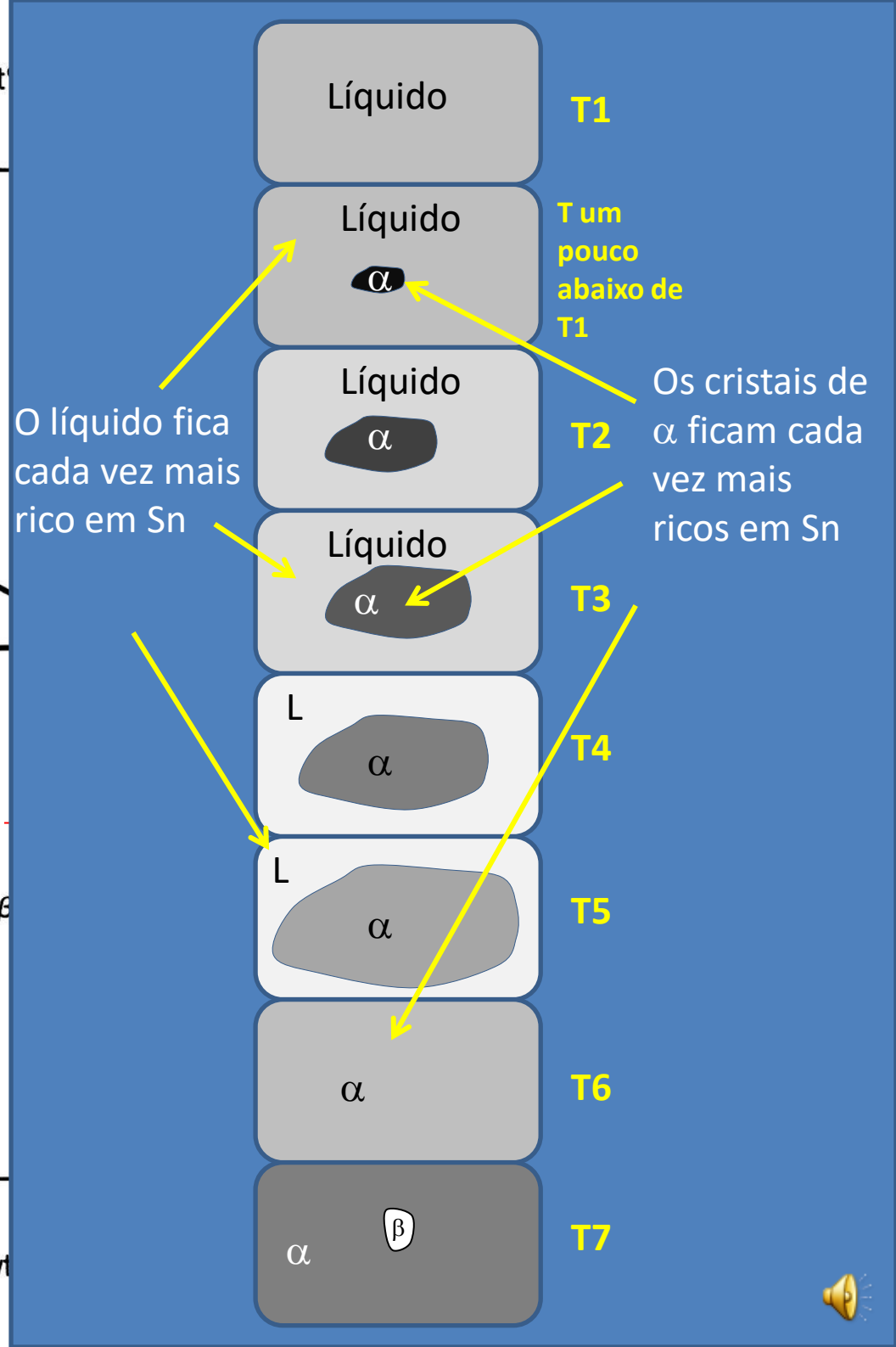
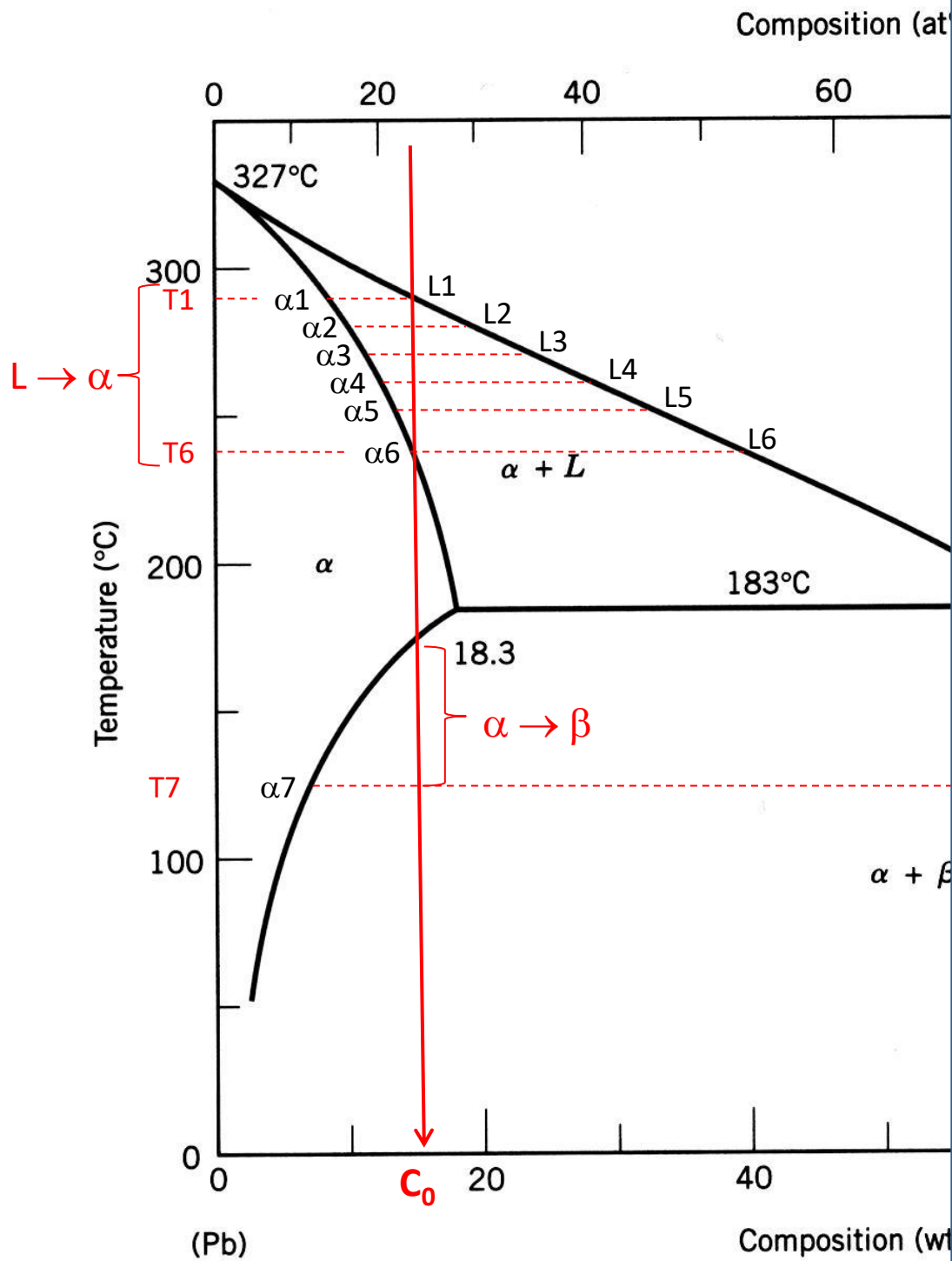


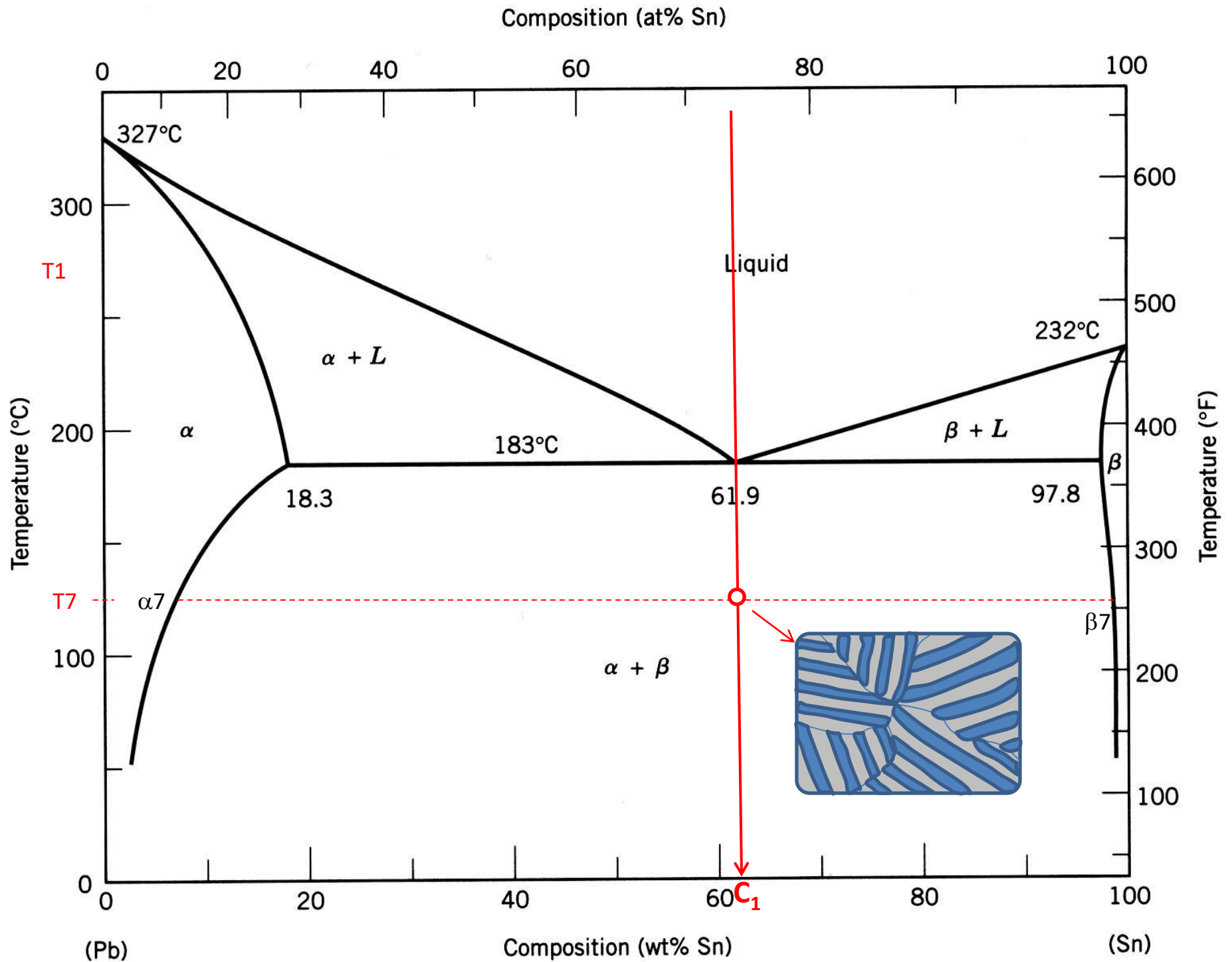
Composition (at% Sn)

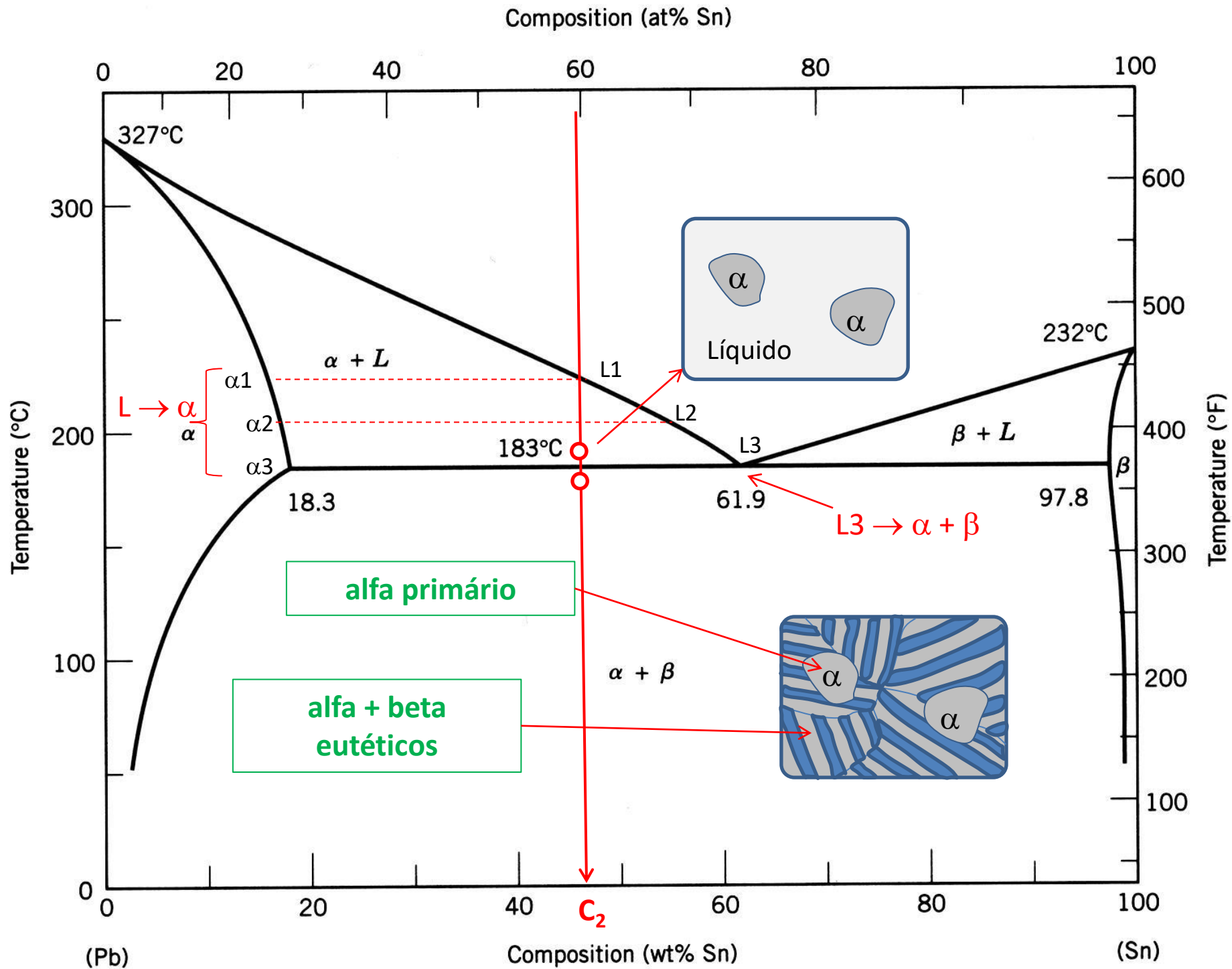


Composition (at% Sn)









SOLIDIFICAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO EM UM DIAGRAMA EUTÉTICO

ASSIM, COMO VIMOS, O DIAGRAMA PERMITE QUE FAÇAMOS A PREVISÃO DE UMA SEQUÊNCIA DE SOLIDIFICAÇÃO E PRECIPITAÇÃO EM EQUILÍBRIO.

ISTO É MUITO ÚTIL.

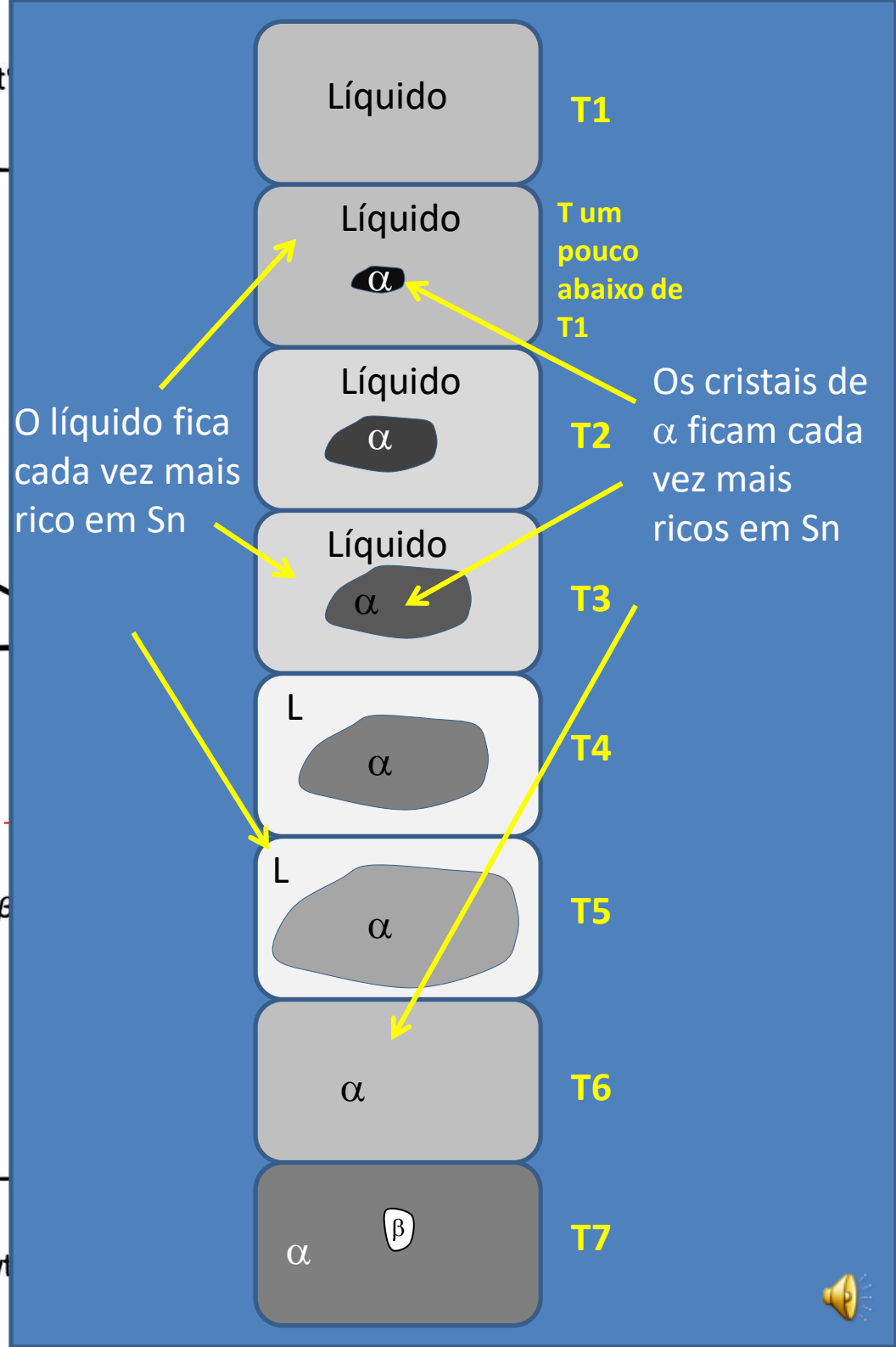
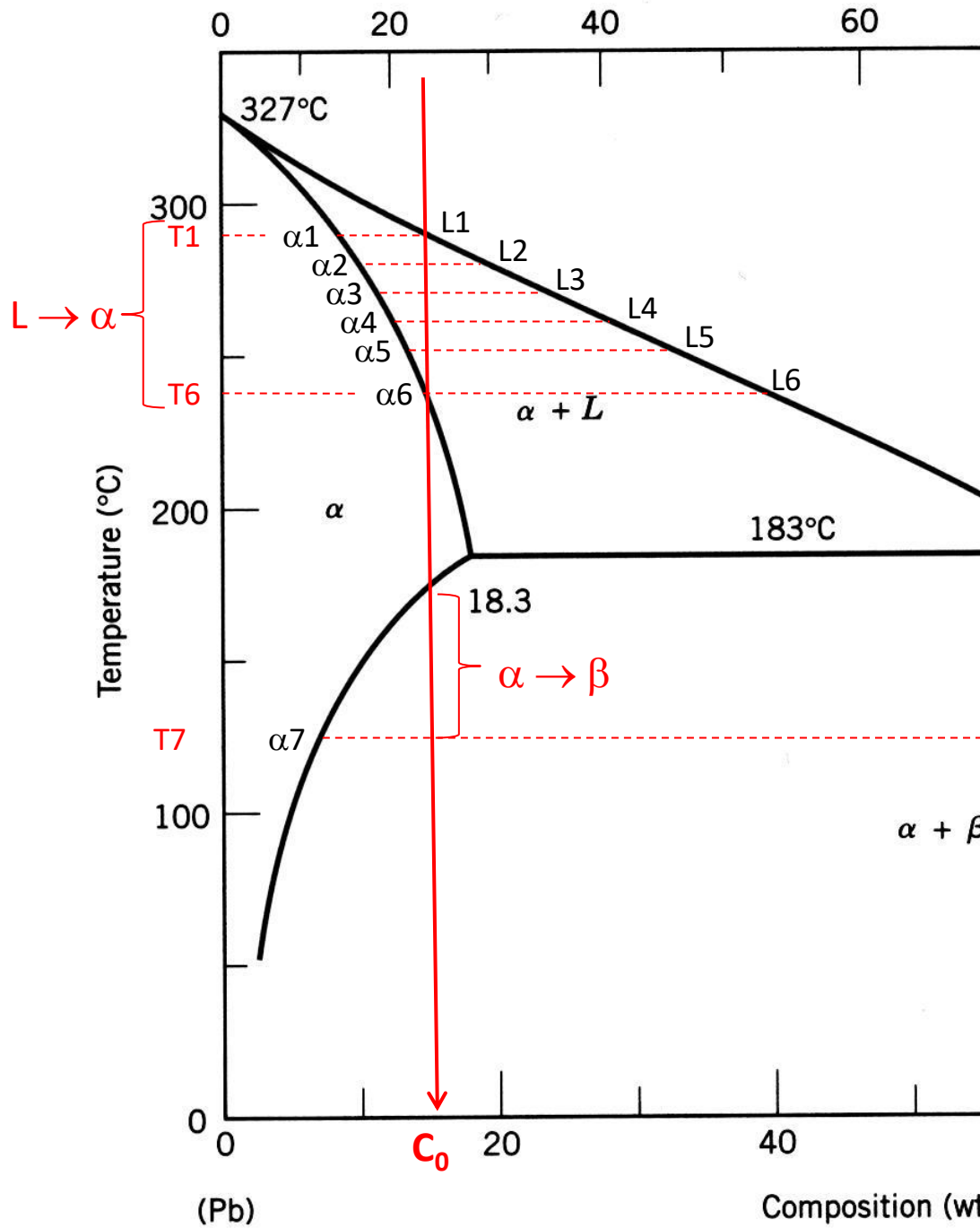
TODAVIA, DEVEMOS LEMBRAR QUE DIFICILMENTE AS SOLIDIFICAÇÕES E PRECIPITAÇÕES OCORREM EM EQUILÍBRIO, POIS A DIFUSÃO NO ESTADO SÓLIDO USUALMENTE É MAIS LENTA DO QUE A VELOCIDADE DE TRANSFORMAÇÃO CORRESPONDENTE À TAXA DE RESFRIAMENTO UTILIZADA.

AINDA ASSIM, É POSSÍVEL UTILIZAR O DIAGRAMA PARA PREVER (FAZENDO ALGUMAS HIPÓTESES) COMO SERIAM A SOLIDIFICAÇÃO E A PRECIPITAÇÃO EM RESFRIAMENTO FORA DO EQUILÍBRIO.



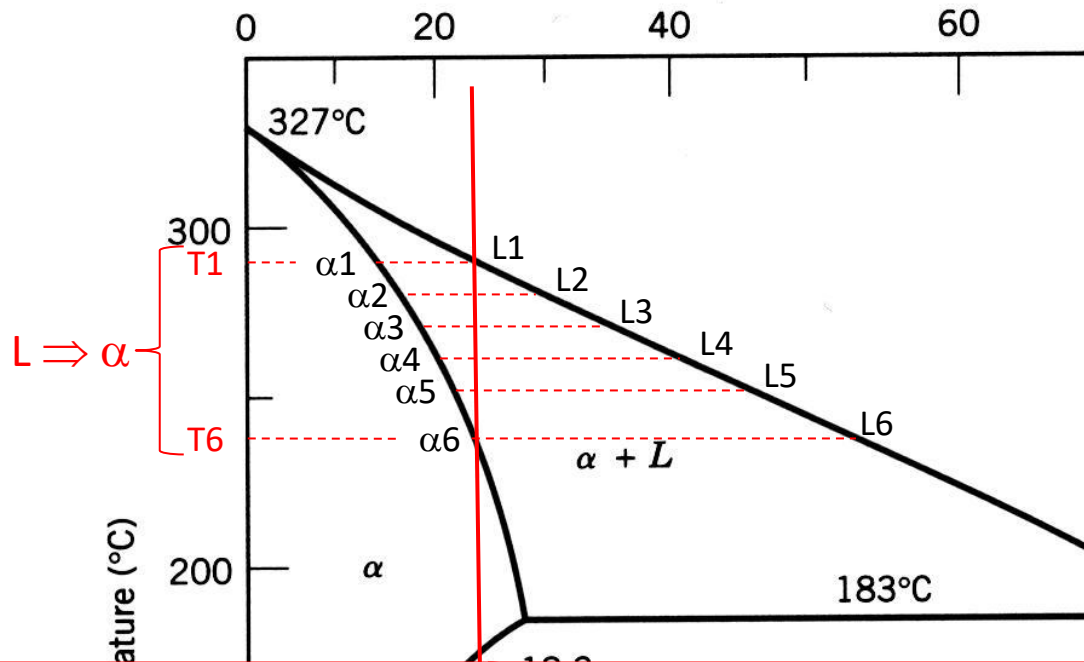
SOLIDIFICAÇÃO EM EQUILÍBRIO

Composition (at)



SOLIDIFICAÇÃO EM EQUILÍBRIO

Composition (at



O líquido fica cada vez mais rico em Sn

T1

T um pouco abaixo de T1

Os cristais de α ficam cada vez mais ricos em Sn

T3

T4

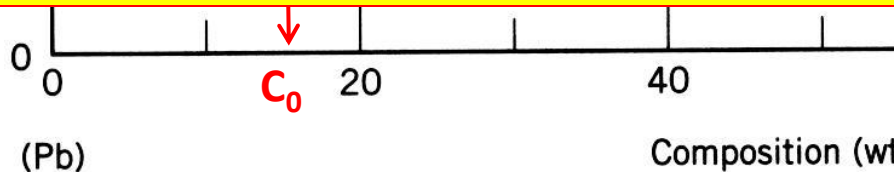
T5

T6

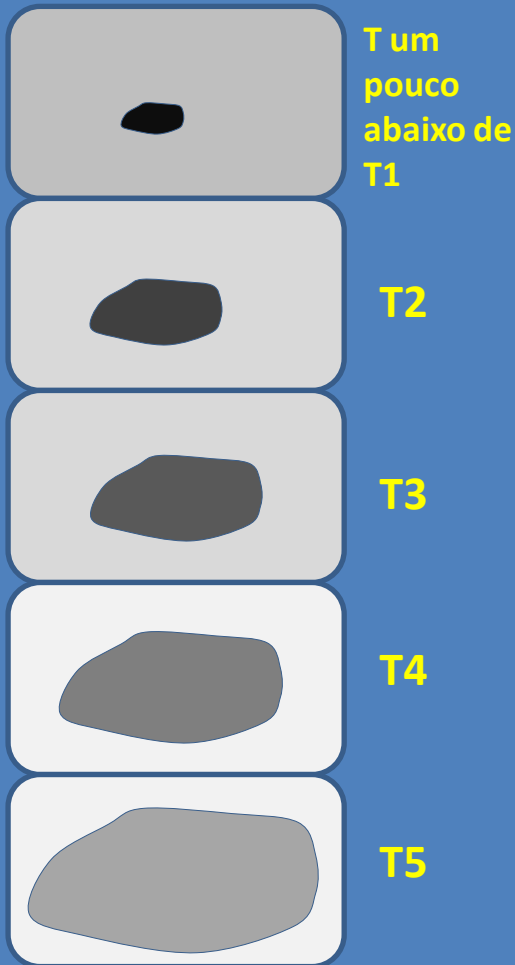
T7

Para este esquema, foi feita implicitamente a hipótese de que cada cristal de α mudava de composição integralmente a cada mudança de temperatura. Para que isto ocorresse, teria sido necessário ocorrer difusão de átomos de Sn da superfície para o centro do cristal e difusão de átomos de Pb no sentido oposto.

A difusão só daria conta disto se o resfriamento fosse extremamente lento.

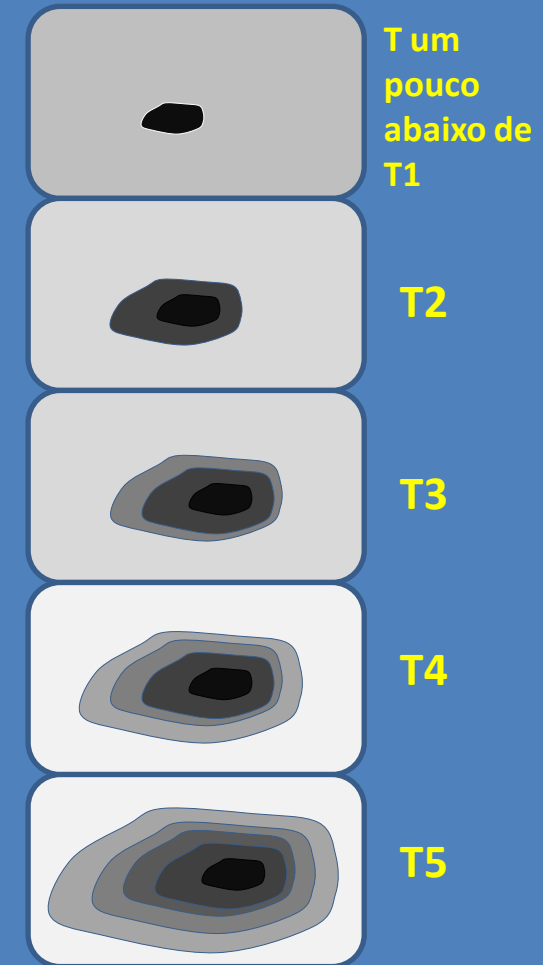


SOLIDIFICAÇÃO EM EQUILÍBRIO (difusão rápida no estado sólido)



A composição química do cristal mantém-se uniforme, com a redistribuição contínua dos átomos.

SOLIDIFICAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO (difusão lenta no estado sólido)

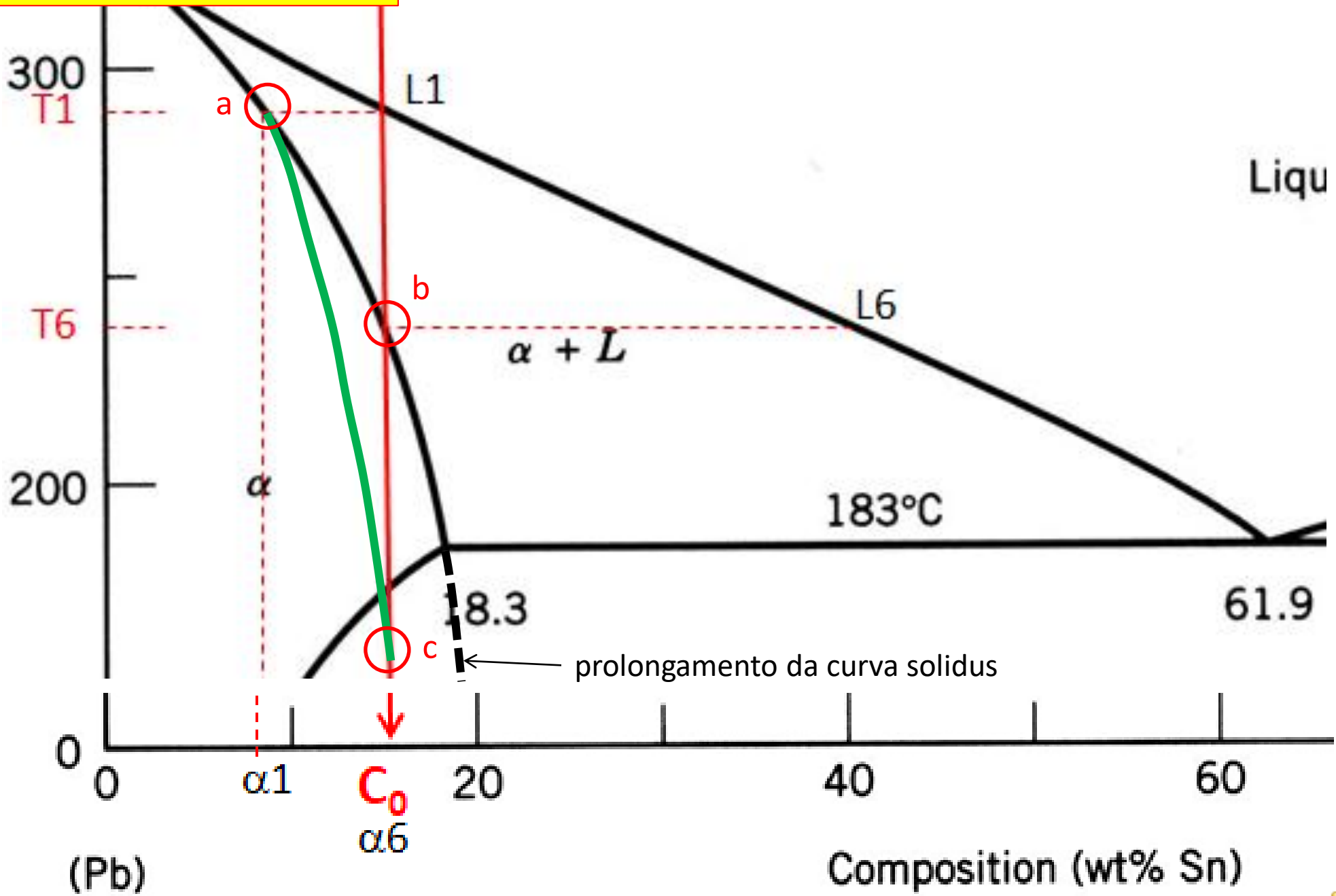


Cada camada do cristal conserva a composição em que foi formada.

Em ambos os casos, a camada mais externa em cada momento tem a composição de equilíbrio para a temperatura em questão.

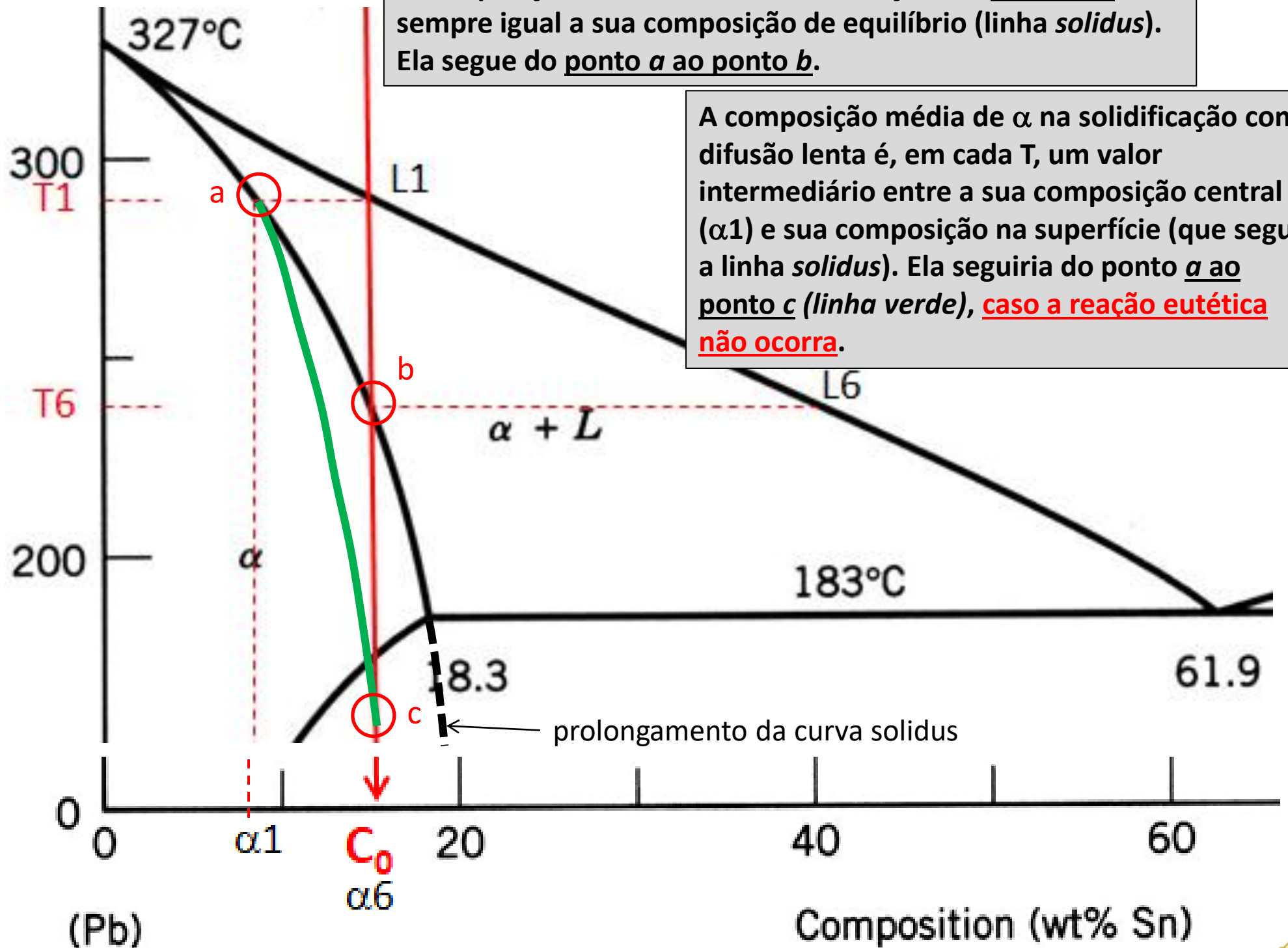


SOLIDIFICAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO
 (difusão lenta no estado sólido)



A composição média de α na solidificação em equilíbrio é sempre igual a sua composição de equilíbrio (linha *solidus*). Ela segue do ponto a ao ponto b.

A composição média de α na solidificação com difusão lenta é, em cada T, um valor intermediário entre a sua composição central (α_1) e sua composição na superfície (que segue a linha *solidus*). Ela seguiria do ponto a ao ponto c (linha verde), caso a reação eutética não ocorra.



Mas a reação eutética poderia ocorrer para esta liga, que tem composição abaixo de 18,3%Sn?

Sim, pois, diferentemente do que ocorreria na solidificação em equilíbrio desta liga, no presente caso ainda existe líquido a 183°C. (Podemos inclusive calcular sua quantidade, supondo que a linha verde seja uma hipótese correta.)

A superfície do cristal está obedecendo ao equilíbrio e chega à concentração de 18,3%Sn a 183°C. O líquido, correspondentemente, também está na composição do equilíbrio eutético (61,9%Sn).

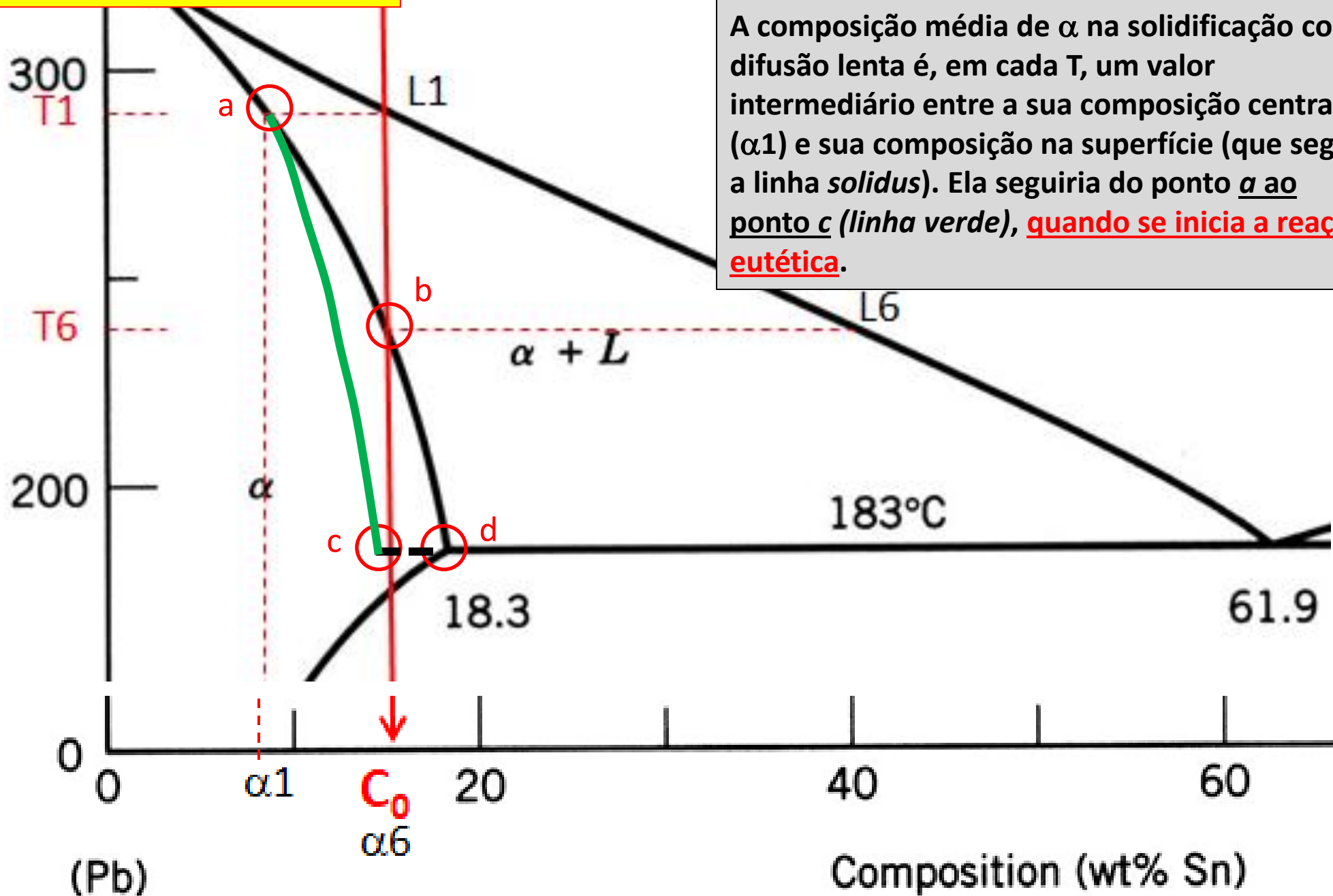
Ou seja, tudo se passa como se estivéssemos solidificando em equilíbrio uma liga com composição acima de 18,3%Sn.

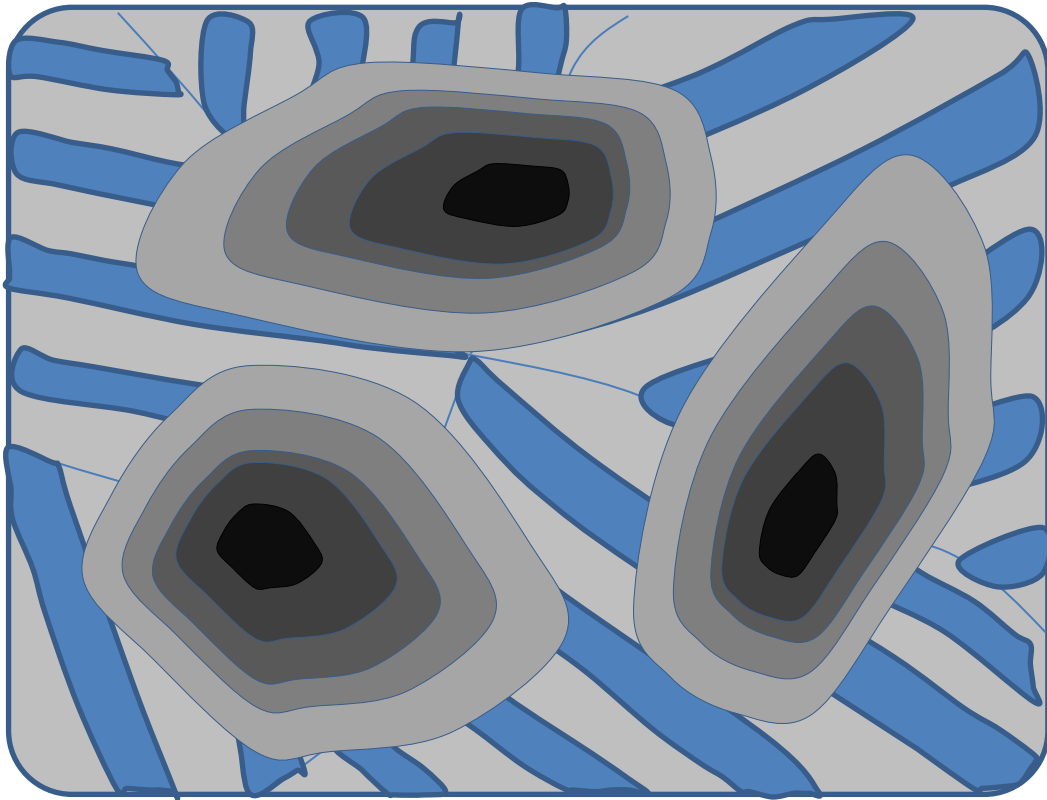


SOLIDIFICAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO
(difusão lenta no estado sólido)

A composição média de α na solidificação em equilíbrio é sempre igual a sua composição de equilíbrio (linha *solidus*). Ela segue do ponto *a* ao ponto *b*.

A composição média de α na solidificação com difusão lenta é, em cada T, um valor intermediário entre a sua composição central (α_1) e sua composição na superfície (que segue a linha *solidus*). Ela seguiria do ponto *a* ao ponto *c* (linha verde), quando se inicia a reação eutética.





2. SISTEMA COM EQUILÍBRIO PERITÉTICO

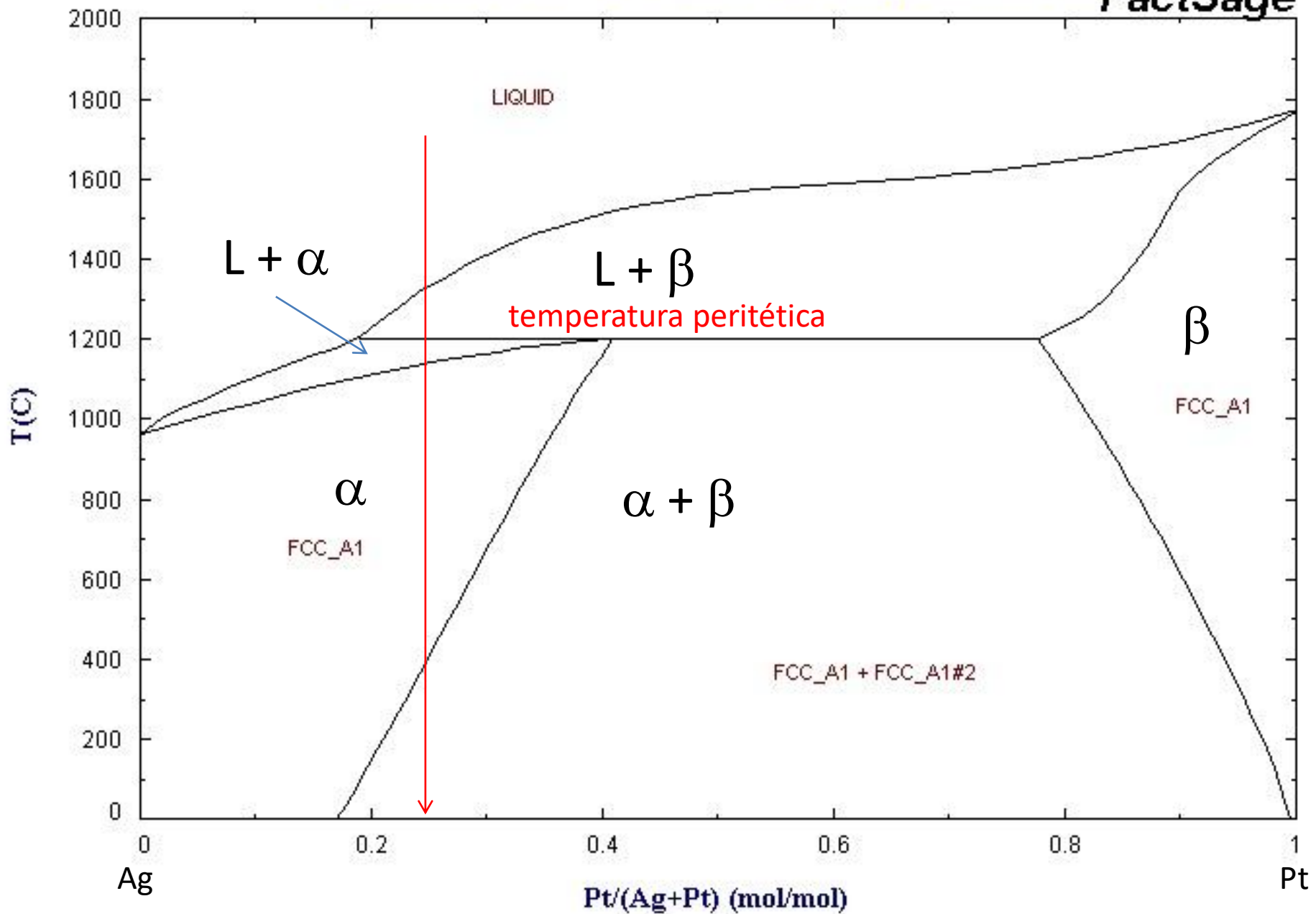
Vamos acompanhar a solidificação de uma liga com ~25%Pt

http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ag-Pt.jpg&dir=SGnobl

Ag - Pt - 1 atm

Data from SGnobl - SGTE noble metal alloy database 2010

FactSage



2. SISTEMA COM EQUILÍBRIO PERITÉTICO

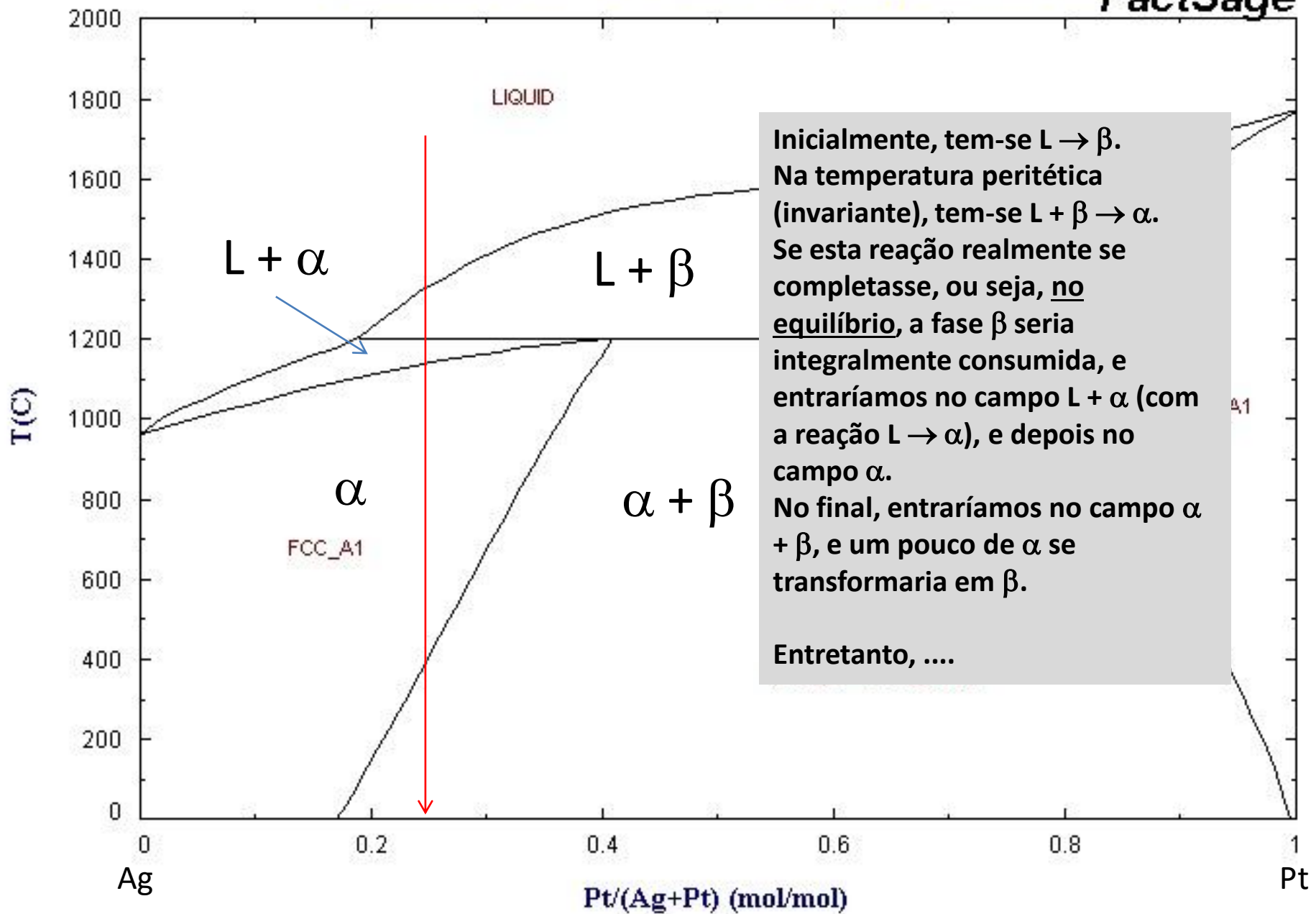
Vamos acompanhar a solidificação de uma liga com ~25%Pt

http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ag-Pt.jpg&dir=SGnobl

Ag - Pt - 1 atm

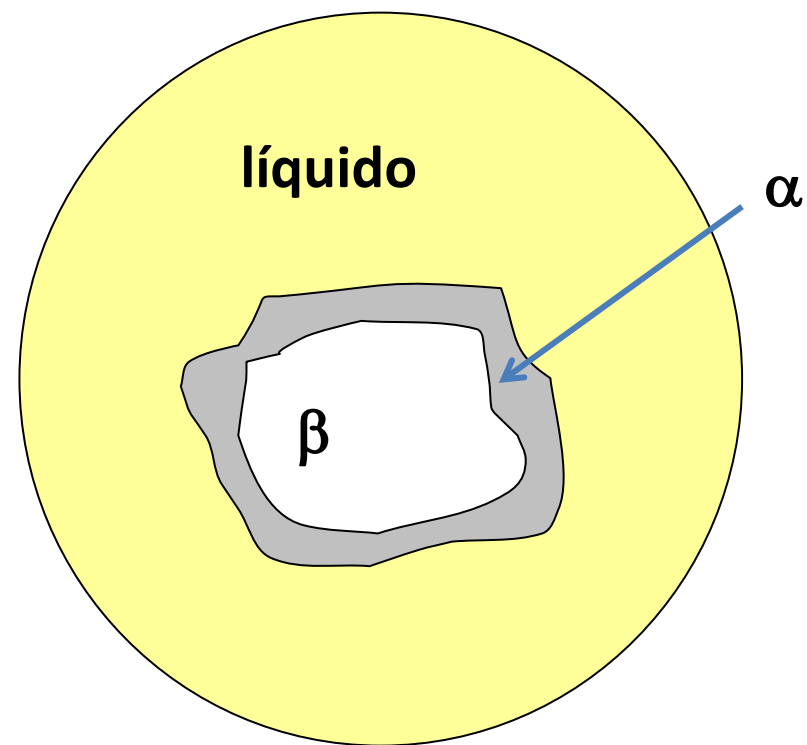
Data from SGnobl - SGTE noble metal alloy database 2010

FactSage

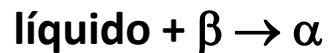


Inicialmente, tem-se $L \rightarrow \beta$.
Na temperatura peritética (invariante), tem-se $L + \beta \rightarrow \alpha$.
Se esta reação realmente se completasse, ou seja, no equilíbrio, a fase β seria integralmente consumida, e entraríamos no campo $L + \alpha$ (com a reação $L \rightarrow \alpha$), e depois no campo α .
No final, entraríamos no campo $\alpha + \beta$, e um pouco de α se transformaria em β .
Entretanto,

BLOQUEIO DA REAÇÃO PERITÉTICA



No resfriamento da liga com 25%Pt, ao chegarmos à temperatura peritética, temos β e líquido. A fase α , que tem, nesta temperatura, teor de Pt intermediário entre os dois, é formada a partir dos dois:



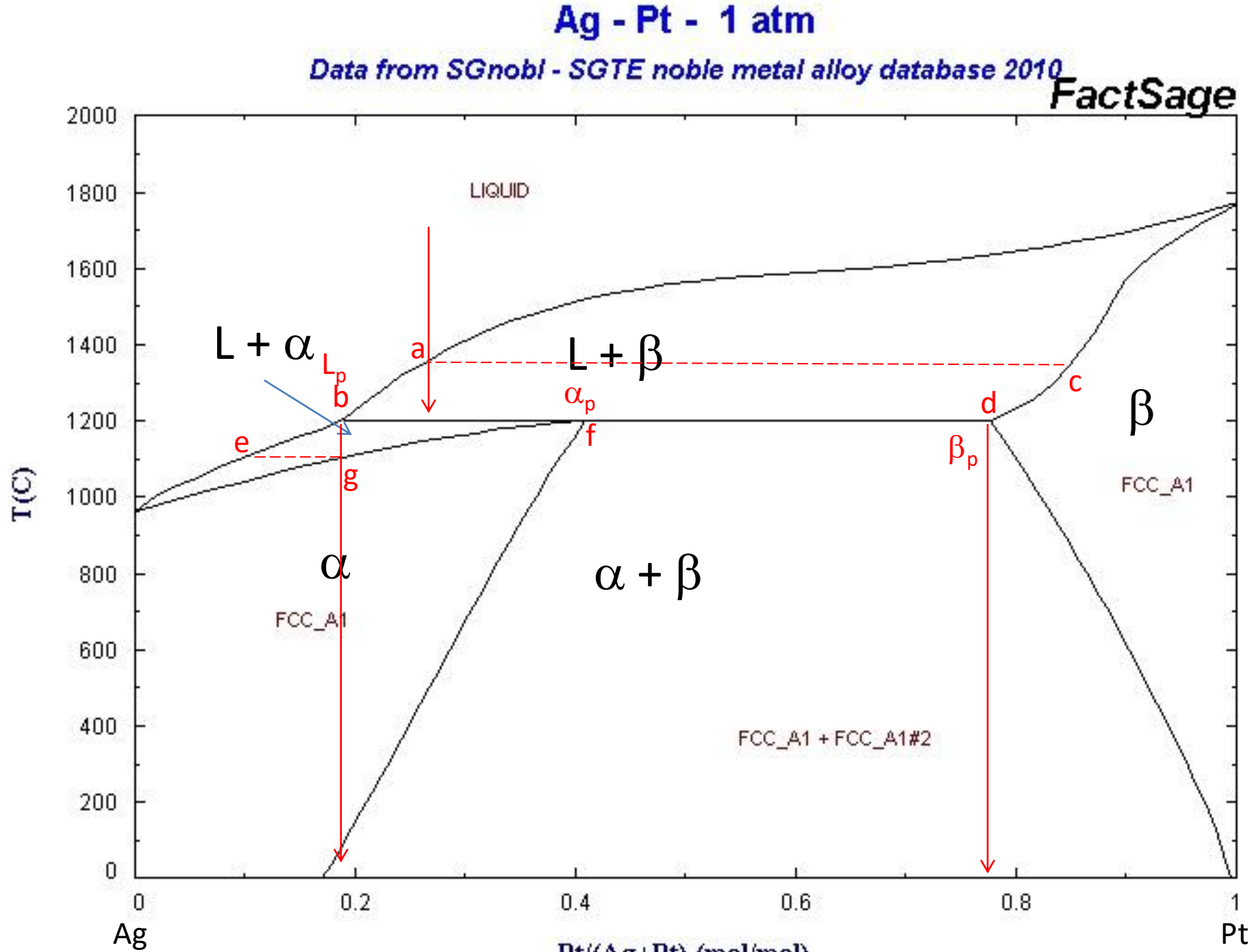
A reação ocorre na interface entre β e líquido. Assim, a fase α se forma ali. Assim, ela passa a isolar β do líquido, e a reação só pode prosseguir se houver difusão através da camada de α (de Pt para dentro e de Ag para fora).

Como esta difusão é lenta, na prática a reação peritética pode ser rapidamente bloqueada, e o líquido vai se transformar diretamente em α , deixando o β isolado.

2. SISTEMA COM EQUILÍBRIO PERITÉTICO

Vamos acompanhar a solidificação de uma liga com ~25%Pt

http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ag-Pt.jpg&dir=SGnobl



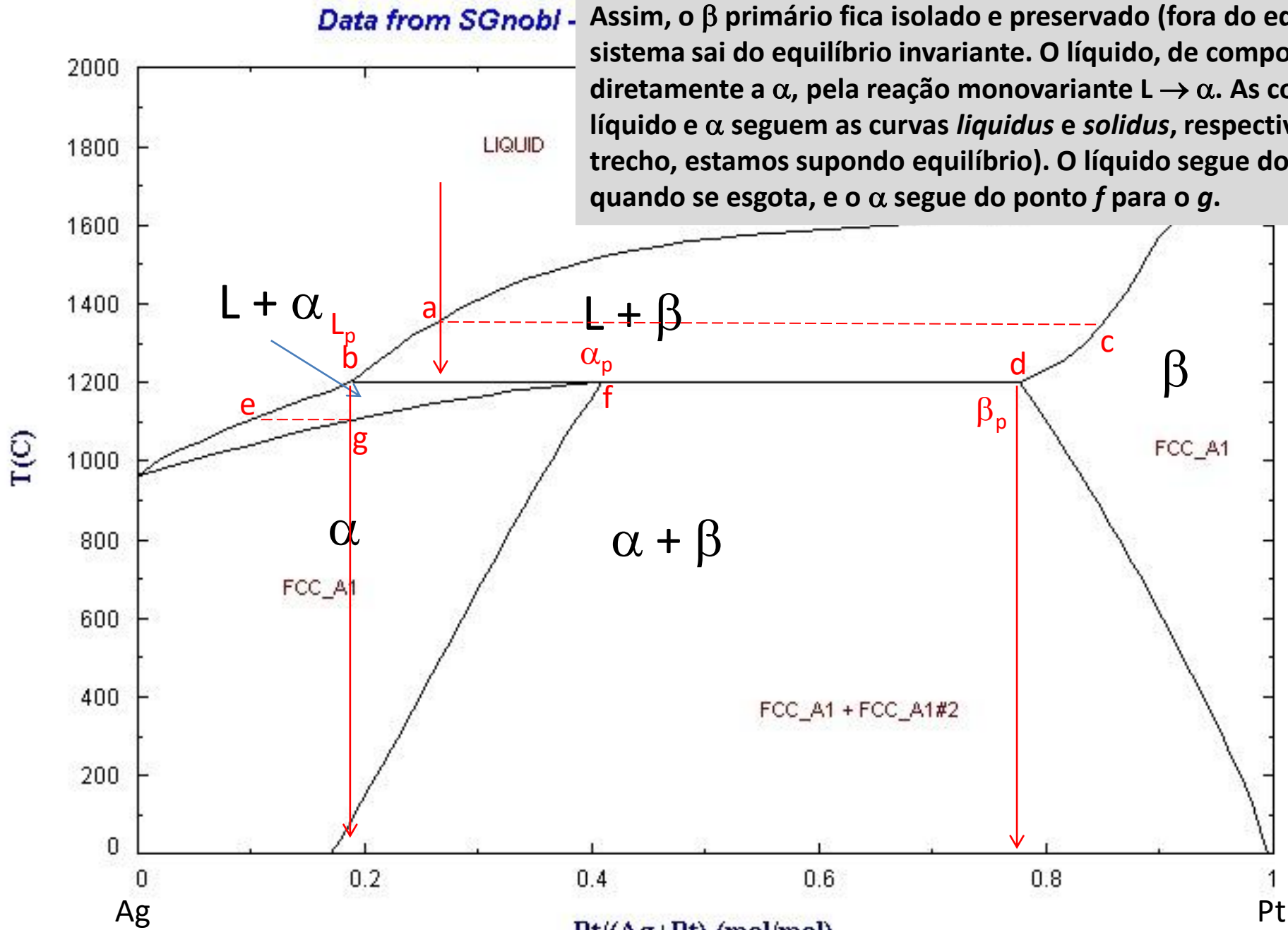
SUPONDO BLOQUEIO DA REAÇÃO PERITÉTICA

Inicialmente, tem-se $L \rightarrow \beta$ (vamos supor equilíbrio nesta etapa), com líquido indo de a para b , e β de c para d .

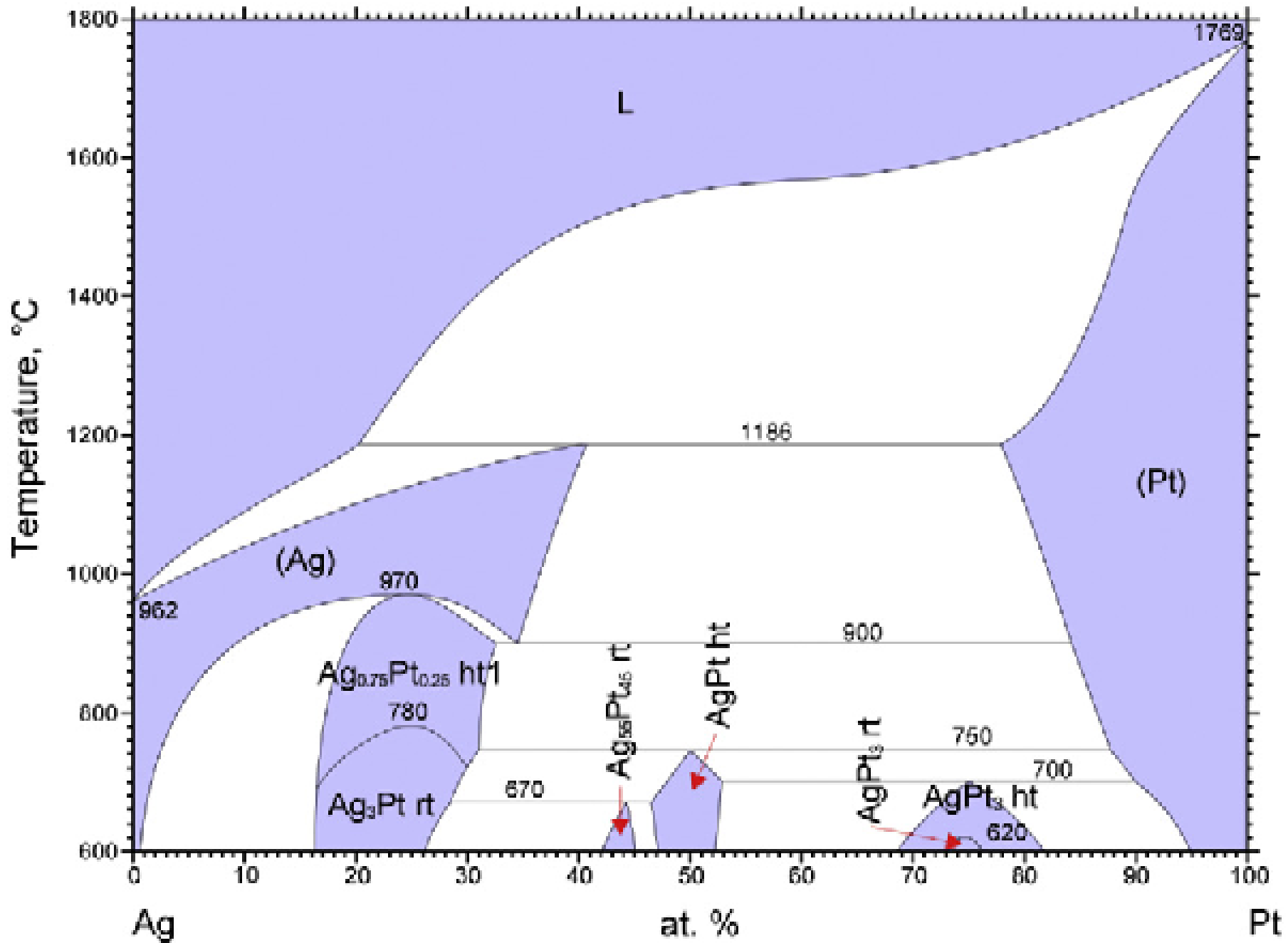
Na temperatura peritética (invariante), tem-se $L + \beta \rightarrow \alpha$.

A reação apenas se inicia, pois o α formado bloqueia a interface $L - \beta$.

Assim, o β primário fica isolado e preservado (fora do equilíbrio), e o sistema sai do equilíbrio invariante. O líquido, de composição L_p , dá origem diretamente a α , pela reação monovariante $L \rightarrow \alpha$. As composições de líquido e α seguem as curvas *liquidus* e *solidus*, respectivamente (neste trecho, estamos supondo equilíbrio). O líquido segue do ponto b para o e , quando se esgota, e o α segue do ponto f para o g .



Em tempo: na realidade, o diagrama Ag-Pt é um pouco mais complicado...



FIM