

SUPERFÍCIE DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES NO ESTADO SÓLIDO

Antonio Tallarico ADORNO*
Celi Vasques CREPALDI*
Romeu MAGNANI*
Carlos Roberto Sobreira BEATRICE*
Sergio FELICIANO**

RESUMO: Com base na análise de dados cinéticos, é proposta uma superfície 3T, lugar geométrico de $y=f(T,t)$ onde estão relacionados o tempo e a temperatura com a transformação. Essa superfície reproduz as curvas isotérmicas, isocrônicas e as curvas em C, apresentando duas regiões distintas, uma de favorecimento e outra de desfavorecimento da reação.

UNTERMOS: Cinética de transformação de fases; reações heterogêneas no estado sólido.

INTRODUÇÃO

Os sistemas heterogêneos caracterizam-se por uma mistura de fases e reações, onde uma fase cresce em detrimento da fase vizinha e cada fase, em geral, corresponde a uma dispersão de pequenos domínios. Nesses sistemas, a velocidade de transformação é uma composição das velocidades de formação de novos domínios (nucleação) e da velocidade de desenvolvimento das fronteiras desses domínios individuais (crescimento), além da contribuição no crescimento por interferência mútua das fronteiras, por contato direto ou por competição pelos átomos do soluto.

A equação geral para os processos heterogêneos é:

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

que é uma equação diferencial ordinária e descreve a cinética isotérmica de uma extensão da variedade de reações em metais. A constante k tem dimensão de inverso do tempo na

* Departamento de Físico-Química - IQ - UNESP - 14800 - Araraquara - SP.

** Aluno de Iniciação Científica - Bolsista da FAPESP.

forma integrada e o fator $(1-y)$ é um subsídio para o retardamento da reação, devido ao choque de fronteiras.

A dependência da velocidade de reação com a temperatura está ligada à variação de k com a temperatura.

Admitindo que as constantes k e n sejam independentes de y e t , à temperatura constante e integrando, resulta:

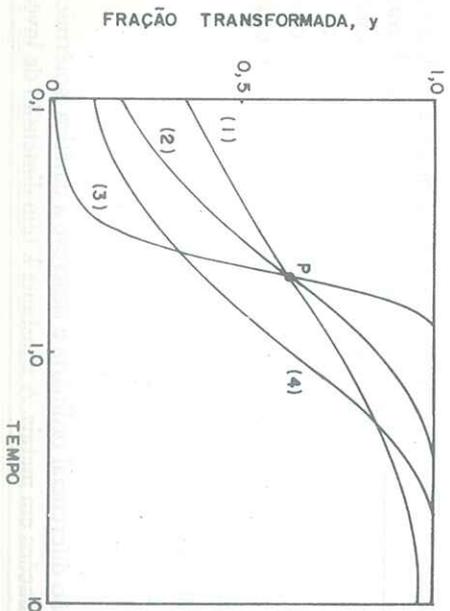
$$y = 1 - \exp(-kt)^n \quad (2)$$

que é conhecida como equação de JOHNSON-MEHL¹. A fração transformada (y) mostra o retardamento da reação, devido ao efeito competitivo (choque de grãos) ou por diminuição dos reagentes. A constante k assume apenas valores positivos e, geralmente, se $k > 1 \text{ s}^{-1}$ a reação é muito rápida para ser seguida experimentalmente. Os valores mais comuns de n vão de 0,5 até 2,5, mas valores entre 5,0 e 6,0 são também possíveis. Cada valor de n corresponde a uma condição diferente de crescimento do precipitado².

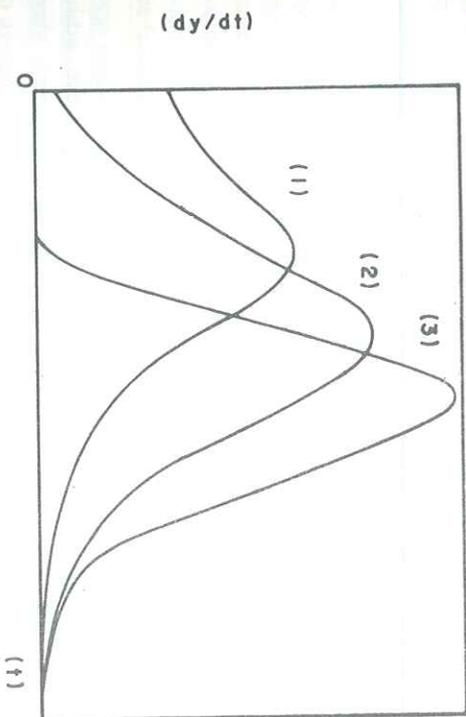
As curvas de transformação isotérmica, obtidas substituindo-se $n = 1$ na equação (2), correspondem às reações homogêneas de primeira ordem. Todas as outras possibilidades dão curvas sigmoidais para y em função de t , nas quais o volume fracional transformado aumenta lentamente no início, depois com bastante rapidez e finalmente de maneira lenta, outra vez.

Segundo AVRAMI^{3,5}, o gráfico de y em função de $\ln t$ tem a mesma forma para todas as curvas com o mesmo valor de n , as quais diferirão somente no valor de k , o que é equivalente a uma mudança de escala.

A Figura 1 mostra algumas curvas de reações que seguem a equação de JOHNSON-MEHL¹. Quando o tempo é colocado em escala logarítmica, a forma da curva é então determinada apenas pelos valores de n . A constante k fixa a posição no eixo dos tempos, deslocando a sigmóide para a esquerda ou para a direita⁶.



Denomina-se período de incubação o tempo necessário para a formação de um núcleo razoável de núcleos de outra fase e cuja fração transformada (y) ainda não é nula, não apresentando portanto velocidade de reação detectável. Reações que requerem maiores tempos de incubação devem fornecer curvas mais íngremes, com extremos de velocidade dy/dt maiores (Fig. 2).



O ponto P, na Figura 1, surge quando se sobrepõe no diagrama y x t as curvas que apresentam mesmo k e n diferentes, mostrando que para um mesmo valor de k o tempo necessário para reagir y_p x 100% dos reagentes é independente do valor de n . O ponto de intersecção P é um ponto de equilíbrio para o sistema.

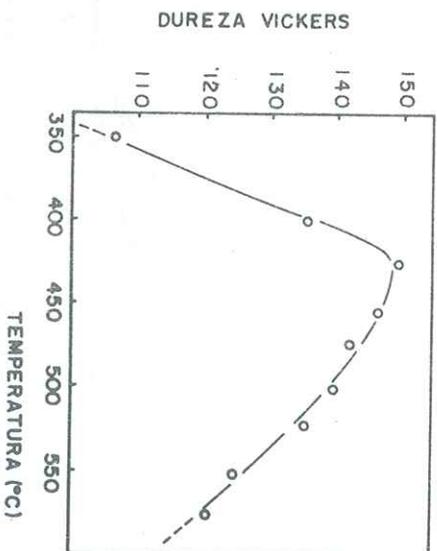
SUPERFÍCIE DE TRANSFORMAÇÃO

Alguns resultados experimentais da cinética de transformação de fase no estado sólido no sistema ternário Cu-Al-Ag foram utilizados para se obter uma idéia da transformação nas dimensões tempo (t), temperatura (T) e transformação (y).

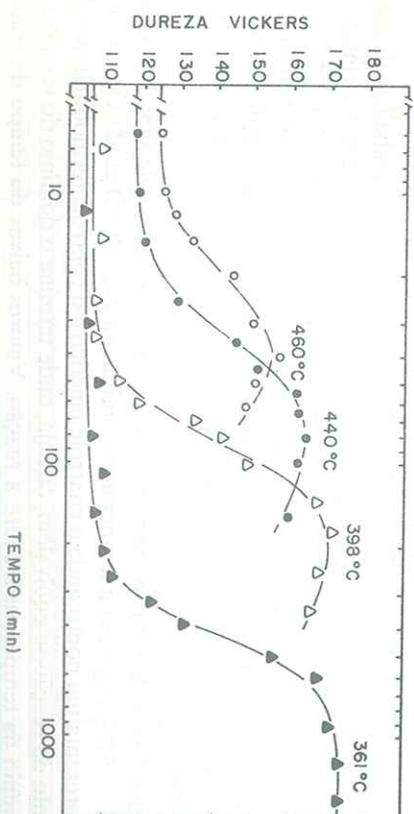
No estudo da cinética de transformações de fase é complicado trabalhar diretamente com valores da velocidade de transformação, já que seria necessária a determinação dos valores da composição dos reagentes e dos produtos em cada instante. Na prática, o que se faz é estudar a variação de alguma propriedade física do material com o tempo e tentar ajustar essa variação a algum modelo cinético. Os dados aqui citados foram obtidos a partir de medidas de variação da dureza da liga Cu-Al-Ag com o tempo e a temperatura.

A Figura 3 mostra a curva isocrônica de variação da dureza de uma liga Cu-Al-Ag (5,4% Al - 5,2% Ag) com a temperatura, obtida por ADORNO et al.⁷ O máximo desta curva representa um ponto onde o controle cinético e o controle termodinâmico do processo da reação se equivalem, ou seja, onde termina o domínio do tempo e começa o domínio da temperatura sobre a reação. Valores baixos do tempo de tratamento

levam a um avanço moderado da reação, que varia lentamente com a temperatura. O caso extremo de $t \approx 0$ deve resultar em uma reta paralela ao eixo das temperaturas. Por outro lado, valores muito grandes para o tempo permitem uma transformação quase total, mesmo a temperaturas moderadas. Neste caso, o aumento da temperatura leva ao deslocamento imediato do estado de equilíbrio entre as fases, uma vez que as quantidades das fases guardam um vínculo funcional com a temperatura. Este processo se caracteriza por uma curva decrescente.



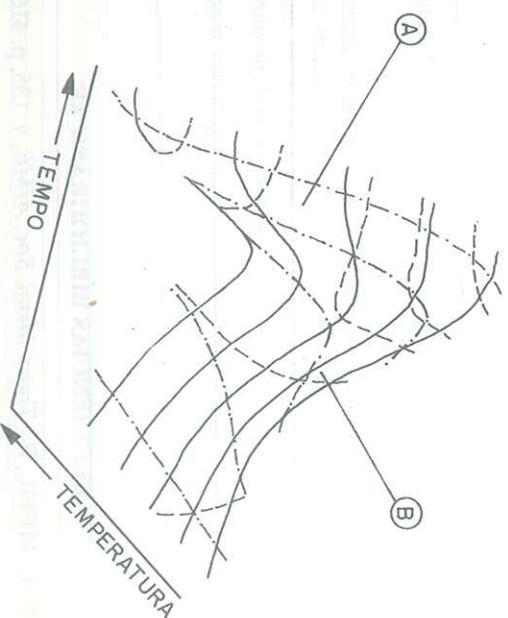
A Figura 4 mostra várias curvas isotérmicas de variação da dureza com o tempo, para a liga Cu-Al-Ag (5,4% Al—5,2% Ag), obtidas por ADORNO et al.⁷ Nessas curvas, os valores máximos relativos à transformação decrescem com o aumento da temperatura. Este aumento de temperatura leva também a uma deformação progressiva das sigmóides, fazendo com que elas apresentem um máximo $y > 1$ antes da estabilização em $y = 1$ (em termos da fração transformada).

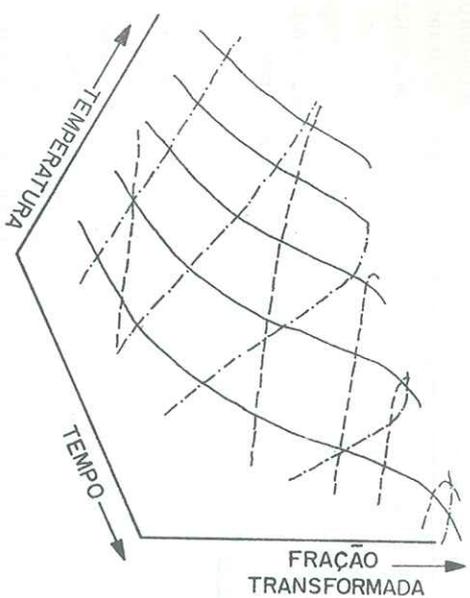


Os valores de k e n da equação de JOHNSON-MEHL¹ são distintos para cada uma dessas curvas, o que leva a supor que os mecanismos cinéticos de transformação, no sistema considerado, são tão mais distintos quanto maior for a diferença de temperatura em que eles se processam.

Com base nessas observações, é possível propor uma superfície $3T$, lugar geométrico de $y = f(T, t)$, mostrada nas Figuras 5 e 6 sob ângulos diferentes, onde estão relacionadas, simultaneamente, o tempo e a temperatura com a transformação. Nessa superfície, as curvas isotérmicas (linhas cheias), caracterizadas por sigmóides, apresentam, a temperaturas menores, um decréscimo progressivo de intensidade (valor de y relativo à maior altura), acompanhado de uma mudança radical em sua forma original, à medida que a temperatura aumenta. Ainda existe o patamar contínuo, resultado do término da reação, mas isto só irá ocorrer após um pico mais largo, característico da reação em temperaturas superiores. Estes picos são tão mais evidentes quanto maior a temperatura em que ocorre a transformação. O tempo de incubação também diminui com o aumento da temperatura, como resultado da energia térmica suficiente para o processo da reação em tempos relativamente curtos, o que concorda com os resultados experimentais.

As curvas isotérmicas (linhas mistas nas Fig. 5 e 6) são linhas ascendentes para tempos reduzidos, curvas de máximo para tempos médios (1 hora no sistema considerado) e, finalmente, apresentam-se como curvas decrescentes para tempos bastante grandes. O modelo apresentado reproduz, ainda, as chamadas curvas em C, que delimitam as regiões de domínio de cada fase presente antes e depois da transformação. Nas Figuras 5 e 6, essas curvas estão representadas pelas curvas de nível (linhas tracejadas).





CONCLUSÕES

A superfície proposta apresenta duas regiões distintas, uma onde o tempo e a temperatura favorecem o avanço da reação (Fig. 5b) e outra onde existe um desfavorecimento da reação anterior, sendo talvez resultado de uma transformação de fase ou rearranjo estrutural (Fig. 5a).

Essa superfície, embora traçada a partir de dados obtidos para a liga Cu-Al-Ag, parece ser aplicável a qualquer sistema no estado sólido, onde ocorram reações heterogêneas.

ADORNO, A.T. et al. Phase transformation surface in the solid state. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 16, p. 15-21, 1991.

ABSTRACT: From the analysis of kinetic data a 3T surface, locus of $y = f(T, t)$ is proposed, where the time, the temperature and the transformation are simultaneously related. The surface shows the isotherm, isochronous and C - Curves and has two distinct regions, one where the reaction is favoured and other where it is disfavoured.

KEYWORDS: Kinetics of phase transformations; heterogeneous reactions in the solid state.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JOHNSON, W.A., MEHL, R. *Trans. Metal. Soc. AIME*, v. 135, p. 416, 1939.
2. CHRISTIAN, J.W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part I, Pergamon, Oxford, 1975.
3. AVRAMI, M. *J. Chem. Phys.*, v. 7, p. 1.103, 1939.

4. AVRAMI, M. *J. Chem. Phys.*, v. 4, p. 212, 1940.
5. AVRAMI, M. *J. Chem. Phys.*, v. 9, p. 177, 1941.
6. BURKE, J. *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*. Pergamon, London, 1965.
7. ADORNO, A.T., CLEENSE, M., GARLIP, W. *J. Mat. Sci. Let.* v. 6, p. 163, 1987.

Recebido em 28.03.91
Aceito em 16.05.91