



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DIAGRAMAS DE FASE

**PMT 2100 - Introdução à Ciência dos
Materiais para Engenharia
2º semestre de 2005**

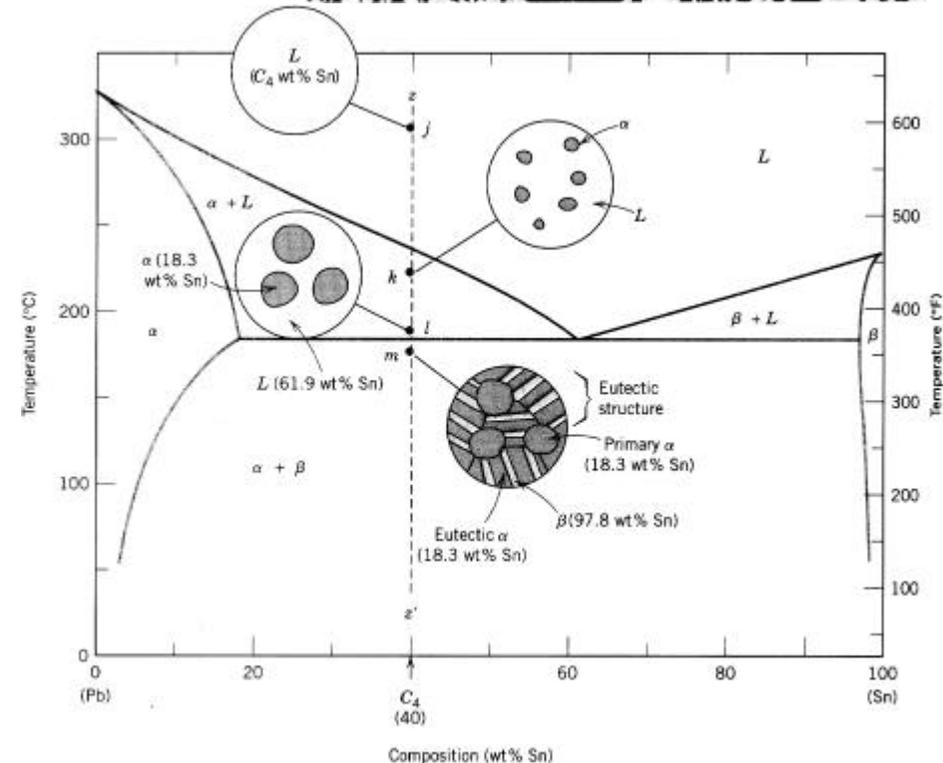
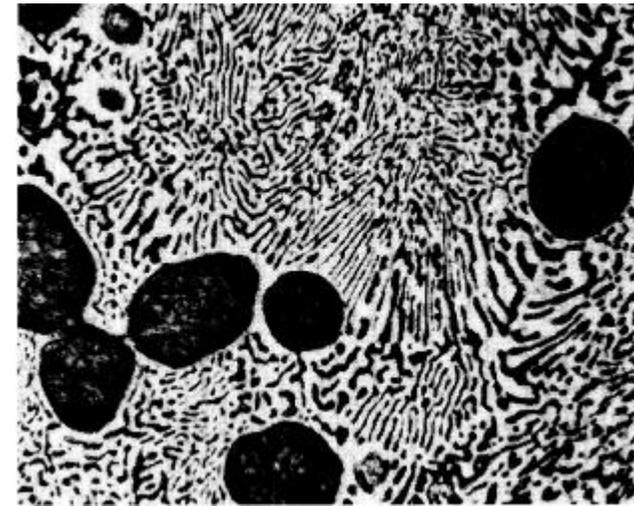
ROTEIRO DA AULA

2

- Importância do tema
- Definições : componente, sistema, fase, equilíbrio
 - Limite de solubilidade
 - Metaestabilidade (sistemas fora do equilíbrio)
- Sistemas com um único componente
- Sistemas binários
 - Regra da alavanca
 - Regra das Fases
 - Transformações : eutética, eutetóide, peritética, peritetóide
- Desenvolvimento de estruturas em sistemas binários
 - em condições de equilíbrio
 - fora do equilíbrio
 - em sistemas com eutéticos

POR QUE ESTUDAR DIAGRAMAS DE FASES?

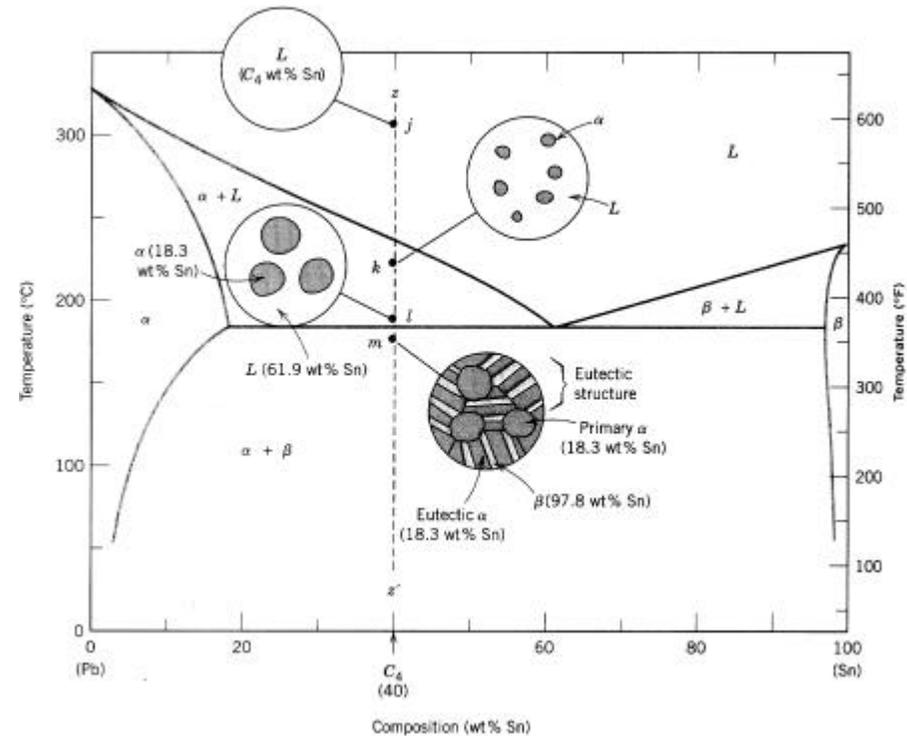
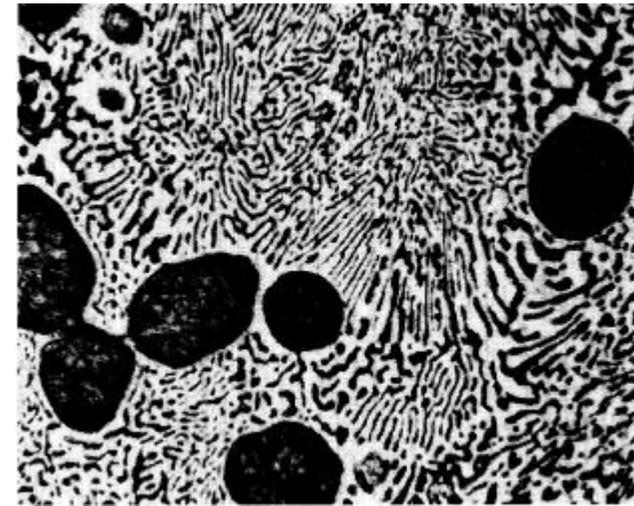
- Os diagramas de fases (também chamados de diagrama de equilíbrio) relacionam temperatura, composição química e quantidade das fases em equilíbrio.
 - *Um diagrama de fases é um “mapa” que mostra quais fases são as mais estáveis nas diferentes composições, temperaturas e pressões.*
- A microestrutura dos materiais pode ser relacionada diretamente com o diagrama de fases.
- Existe uma relação direta entre as propriedades dos materiais e as suas microestruturas.



Exemplo de Diagrama de Fases
Sistema Pb-Sn

DEFINIÇÕES

- Componentes:
 - São elementos químicos e/ou compostos que constituem uma fase.
- Sistema:
 - **Definição 1** : quantidade de matéria com massa e identidade fixas sobre a qual dirigimos a nossa atenção. Todo o resto é chamado *vizinhança*.
Exemplo: uma barra da liga ao lado, com 40% de Sn.
 - **Definição 2** : série de fases possíveis formadas pelos mesmos componentes, independentemente da composição específica. Exemplo: o sistema Pb-Sn.
- Fase:
 - Uma parte estruturalmente homogênea do sistema, que possui propriedades físicas e químicas características. Exemplo: fases α , β e L da liga ao lado.



Exemplo de Diagrama de Fases
Sistema Pb-Sn

DEFINIÇÕES : EQUILÍBRIO

5

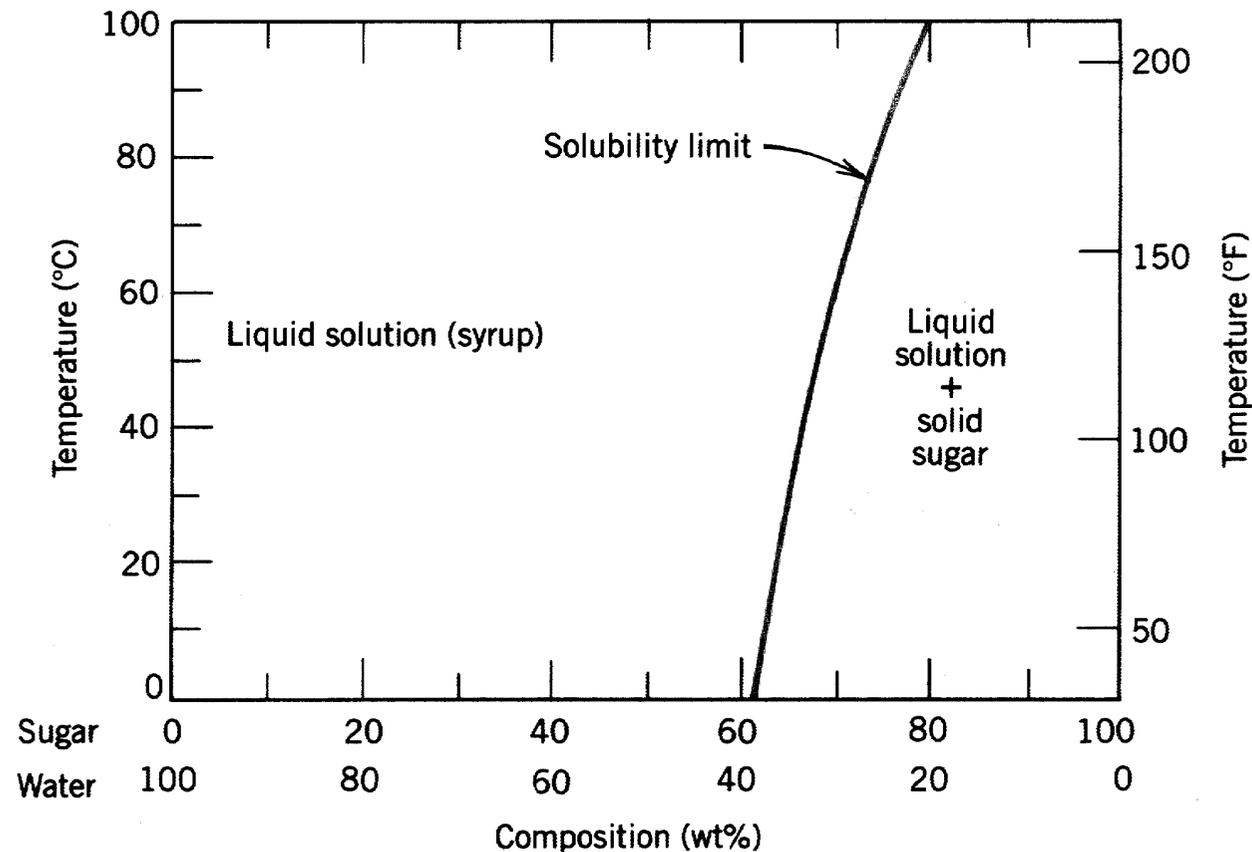
- *Em termos “macroscópicos”*
 - Um sistema está em equilíbrio quando suas características não mudam com o tempo, e tende a permanecer nas condições em que se encontra indefinidamente, a não ser que seja perturbado externamente.
- *Em termos termodinâmicos*
 - Um sistema está em equilíbrio quando sua energia livre é mínima, consideradas as condições de temperatura, pressão e composição em que ele se encontra.
 - Variações dessas condições resultam numa alteração da energia livre, e o sistema pode espontaneamente se alterar para um outro estado de equilíbrio (no qual a energia livre seja mínima para as novas condições de temperatura, pressão e composição).

...para lembrar : Energia Livre $DG = DH - T DS$

LIMITE DE SOLUBILIDADE

6

- Para muitos sistemas e para uma determinada temperatura, existe uma concentração máxima de átomos de soluto que pode ser dissolvida no solvente formando uma solução sólida. Essa concentração máxima é chamada ***limite de solubilidade***.



SISTEMAS COM UM ÚNICO COMPONENTE

- O equilíbrio entre duas fases num sistema monocomponente chama-se equilíbrio *univariante*.

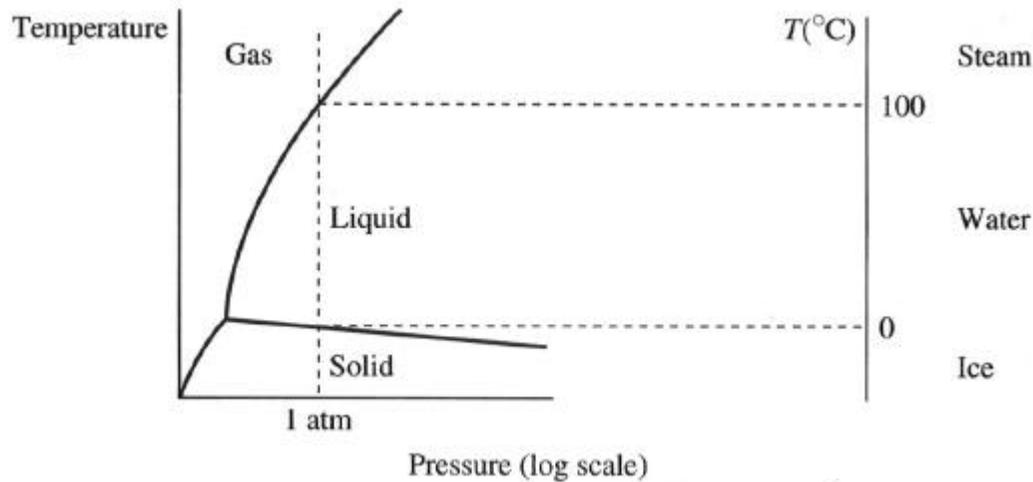
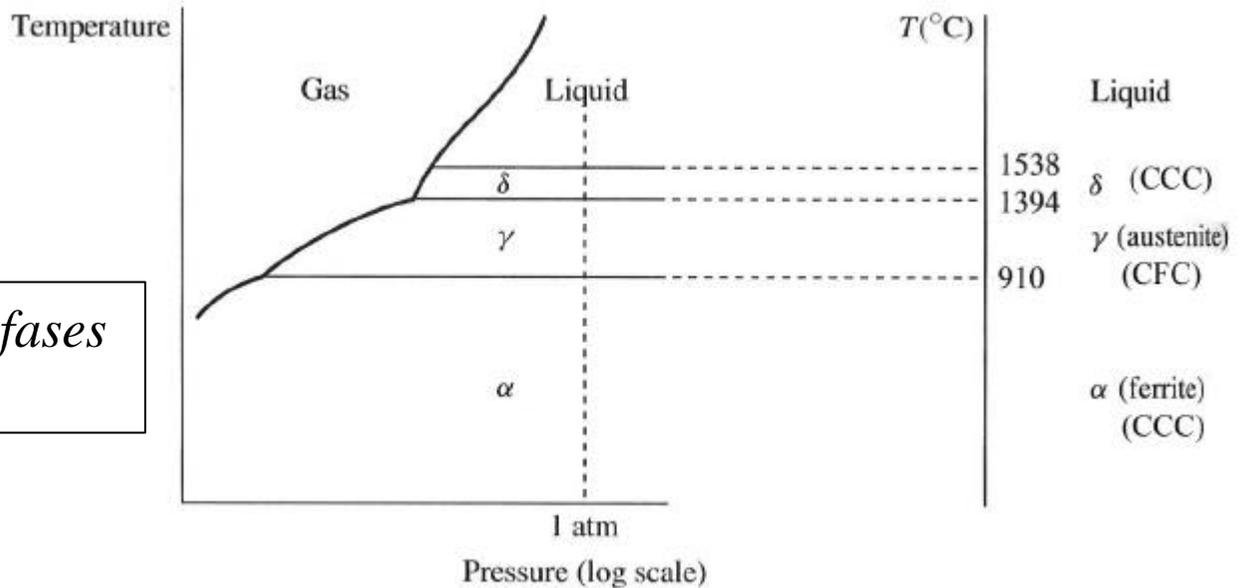


Diagrama de fases da água

Diagrama de fases do ferro



SISTEMAS BINÁRIOS ISOMORFOS

8

- Num sistema binário isomorfo, os dois componentes são completamente solúveis um no outro.
- A leitura de diagramas isomorfos é feita primeiramente definindo o par composição-temperatura desejado. Esse par define um ponto no diagrama.
- Se o ponto desejado estiver num campo onde somente existe uma fase, a composição já está definida, e a fase é a indicada no campo do diagrama.
- Se o ponto estiver numa região onde existem duas fases em equilíbrio, a determinação da composição das fases presentes é possível traçando-se um segmento de reta horizontal que passa pelo ponto e atinge as duas linhas que delimitam o campo de duas fases (linhas *liquidus* e *solidus*). As composições das fases líquida e sólida são dadas pelas intersecções deste segmento de reta e as respectivas linhas de contorno.

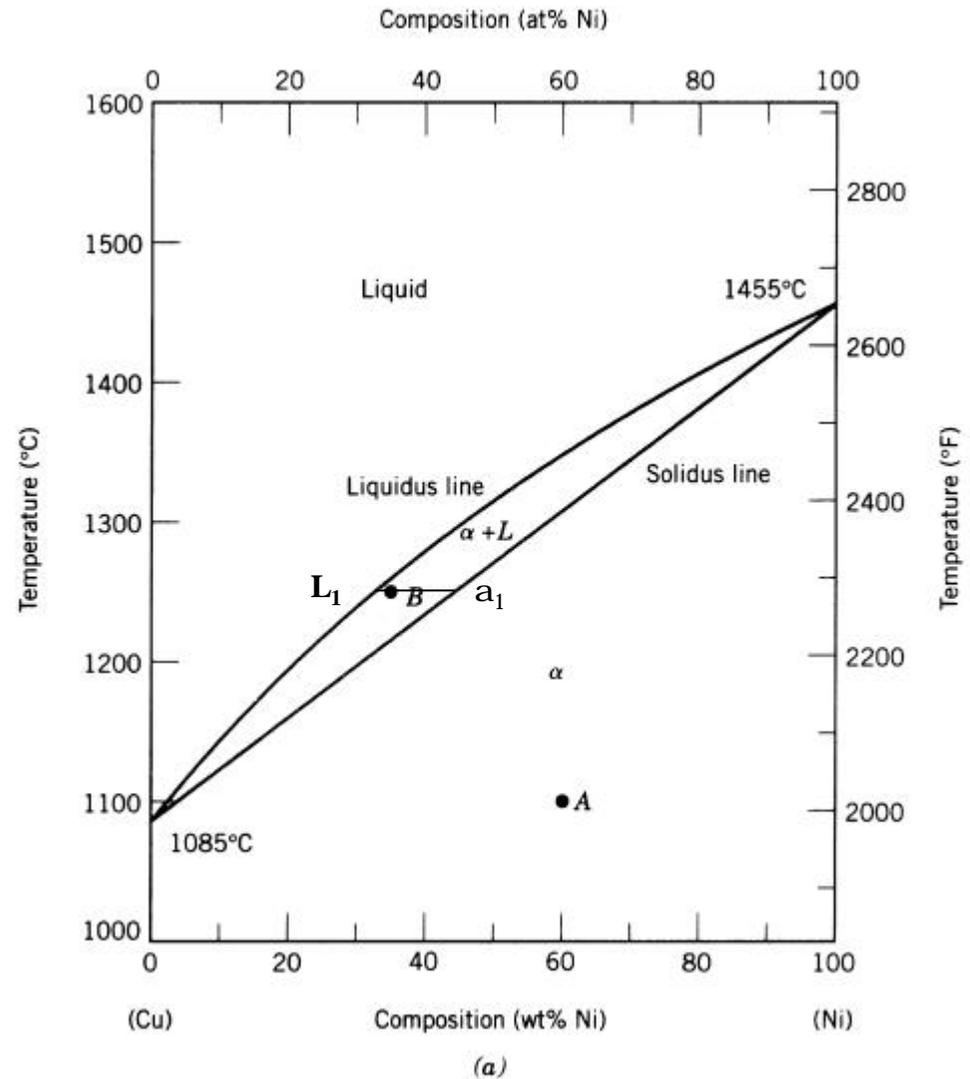


Diagrama de fases
Sistema Cu - Ni

REGRA DA ALAVANCA

É usada para se determinar as proporções das fases em equilíbrio em um campo de duas fases.

Dedução

- Chega-se à regra das fases simplesmente através de um balanço de massa.
- Consideremos W_L e W_α as frações mássicas, respectivamente, da fase líquida, L, e da fase sólida, α .
- Cada componente do sistema pode estar em cada uma das fases, em concentração C_L (no líquido) e C_a (no sólido)
- As duas equações abaixo podem ser escritas:

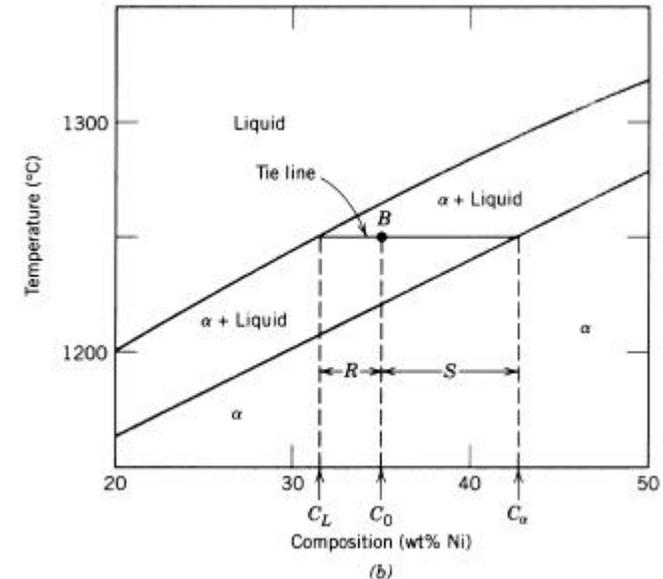
$$W_L + W_a = 1 \rightarrow W_L = 1 - W_a \quad (eq.I)$$

$$W_L C_L + W_a C_a = C_0 \quad (eq. II)$$

$$(1 - W_a) C_L + W_a C_a = C_0$$

$$C_L - W_a C_L + W_a C_a = C_0$$

$$W_a (C_a - C_L) = C_0 - C_L$$



$$W_a = \frac{C_0 - C_L}{C_a - C_L}$$

Se, ao invés de isolar W_L na (eq.I) isolarmos W_a , chega-se à equação da fração de fase líquida.

REGRA DA ALAVANCA

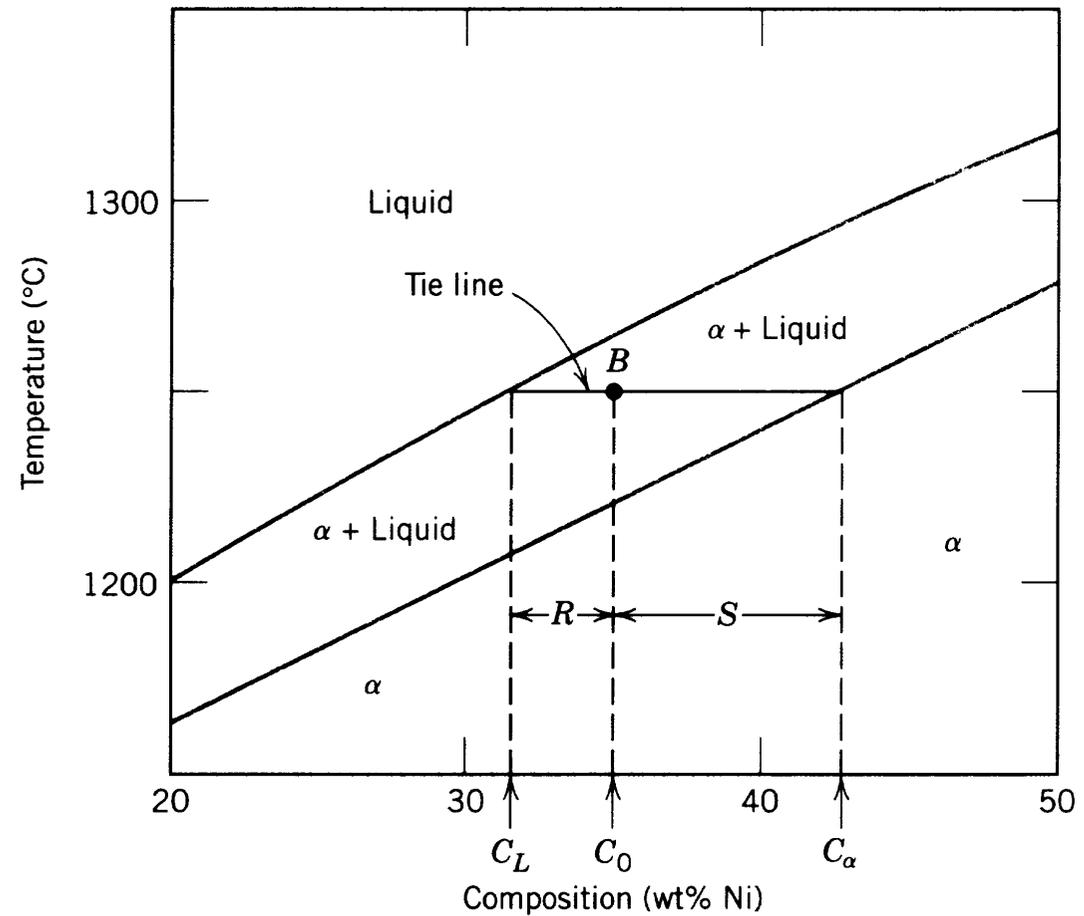
É usada para se determinar as proporções das fases em equilíbrio em um campo de duas fases

Fração de líquido

$$W_L = \frac{S}{R+S}$$

$$W_L = \frac{C_a - C_o}{C_a - C_L}$$

$$W_L = \frac{42,5 - 35}{42,5 - 31,5} = 0,68$$



(b)

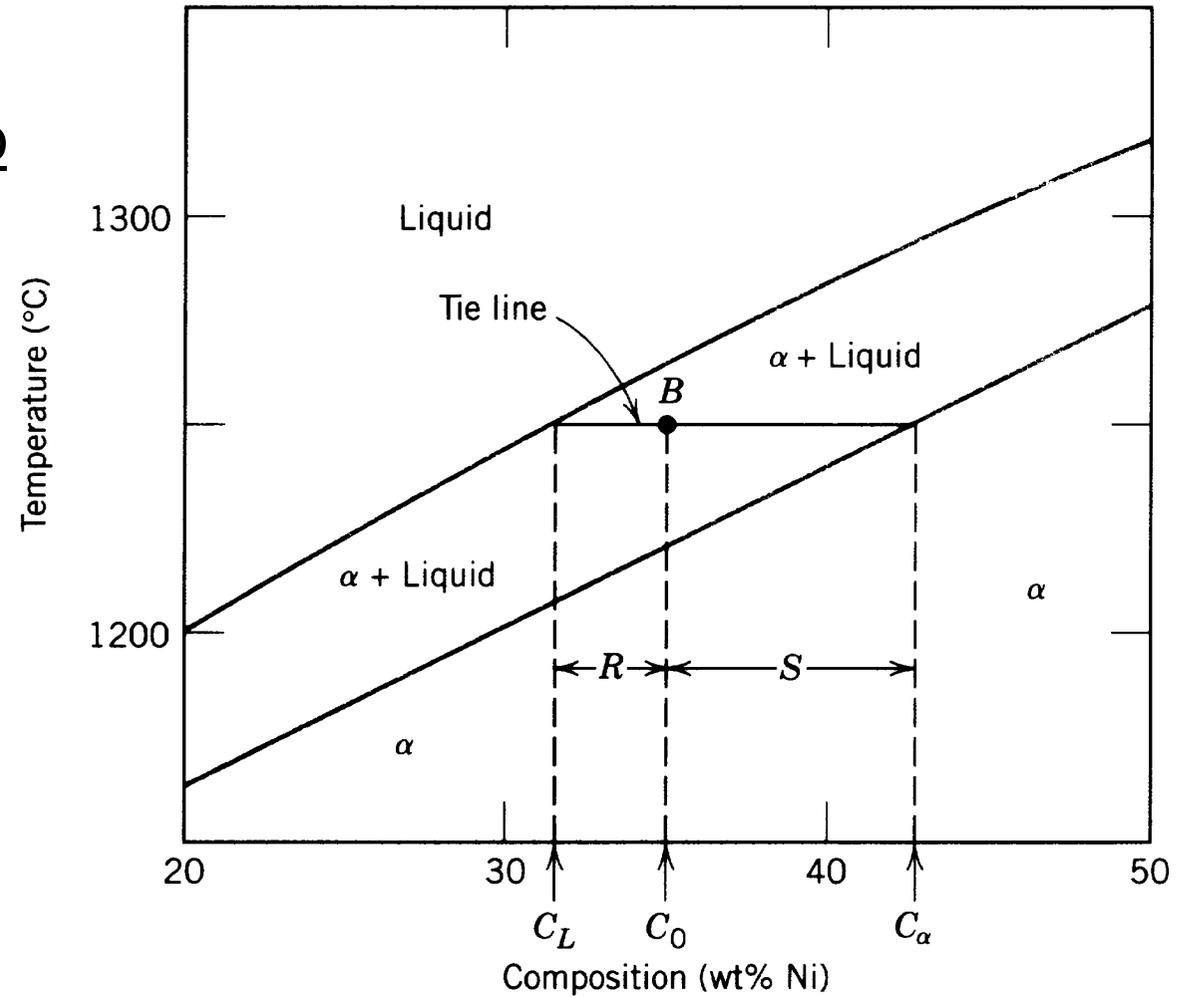
REGRA DA ALAVANCA

Fração de sólido

$$W_a = \frac{R}{R + S}$$

$$= \frac{C_o - C_L}{C_a - C_L}$$

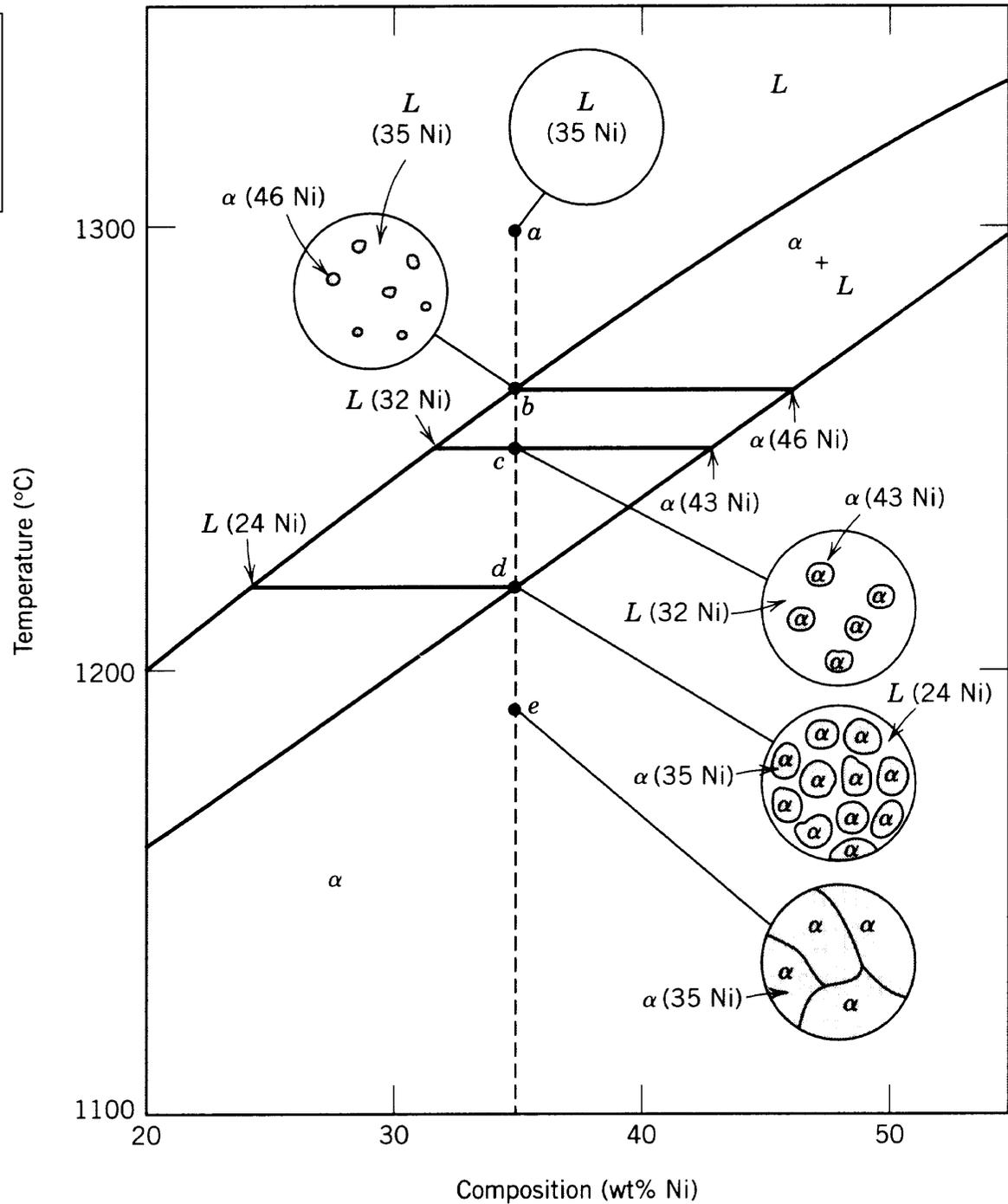
$$= \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$



(b)

DESENVOLVIMENTO
DA ESTRUTURAS EM
SISTEMAS ISOMORFOS

SOLIDIFICAÇÃO
EM CONDIÇÕES
DE EQUILÍBRIO



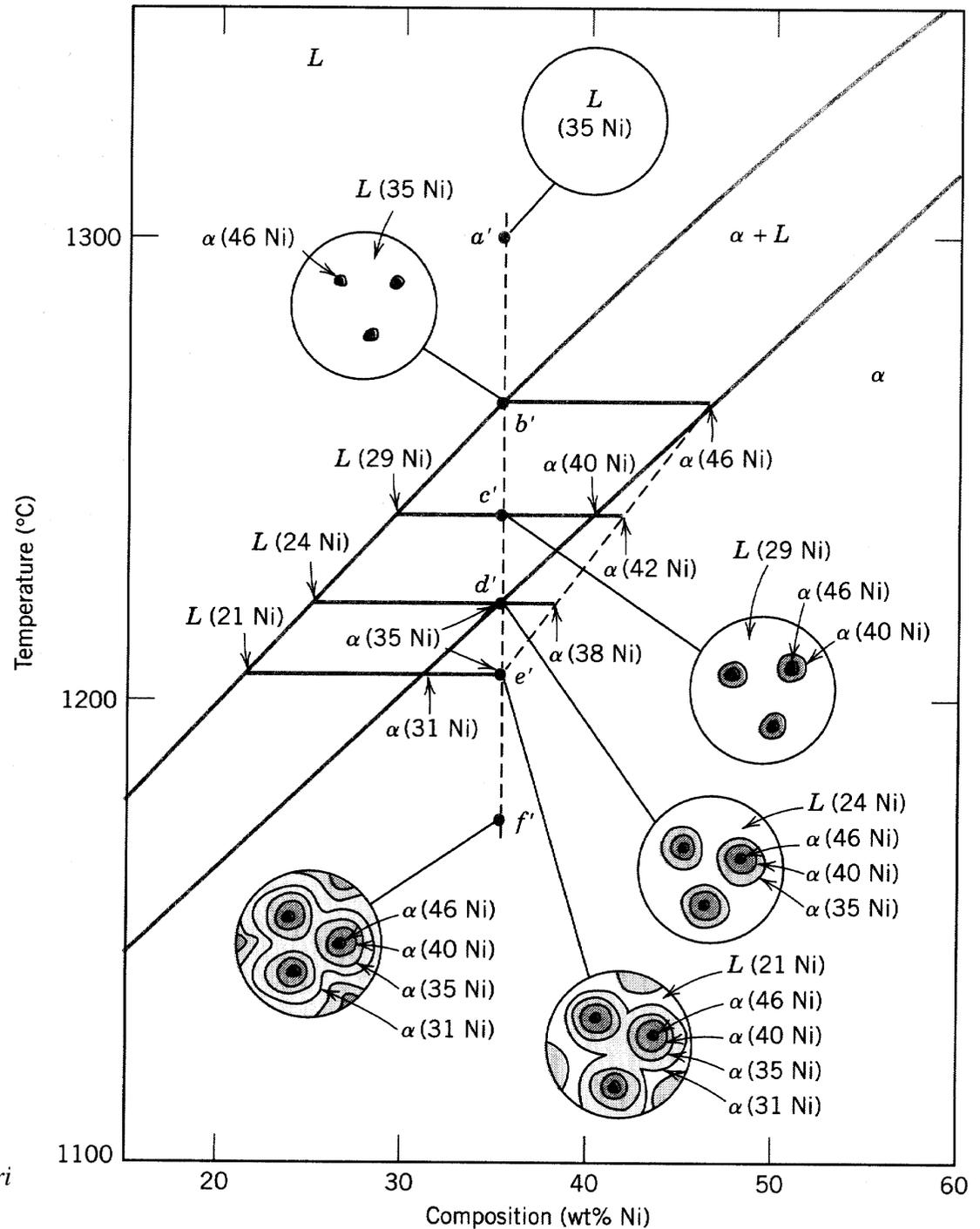
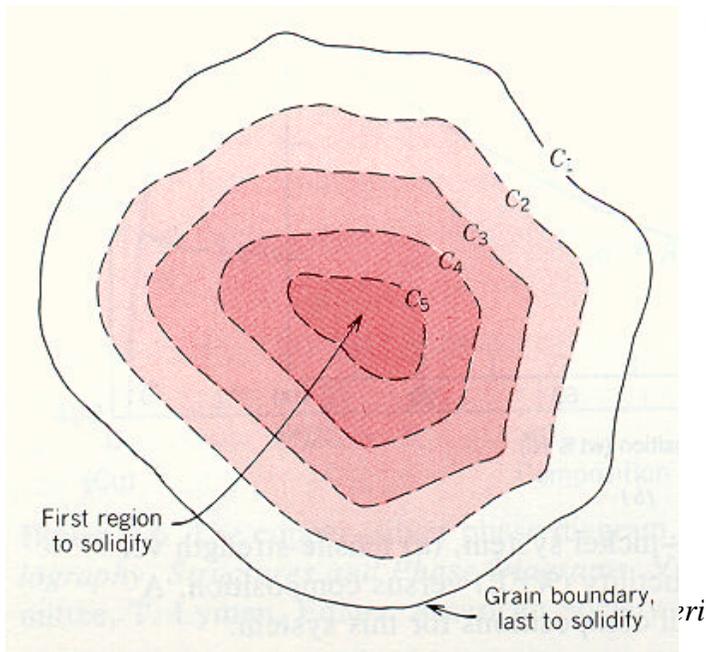
DEFINIÇÕES : SISTEMAS FORA DO EQUILÍBRIO

13

- Considerações termodinâmicas e diagramas como o do sistema água-açúcar dão informações a respeito das condições de equilíbrio dos sistemas em suas diversas condições, mas não informam nada a respeito do tempo necessário para que as condições de equilíbrio sejam atingidas.
- *É muito comum que em sistemas sólidos o tempo para que o equilíbrio seja atingido seja muito longo.*
- Um sistema pode permanecer longo tempo em condições fora do equilíbrio.
- *Um sistema nessas condições é chamado de metaestável.*
- Uma microestrutura metaestável pode permanecer inalterada ou somente sofrer pequenas alterações ao longo do tempo : pode acontecer (isso é muito comum) que todo o período de utilização prática de um material aconteça em condições que não são as condições de equilíbrio termodinâmico. Por isso, em termos práticos, sistemas metaestáveis podem ter grande aplicação.

DESENVOLVIMENTO DA ESTRUTURAS EM SISTEMAS ISOMORFOS

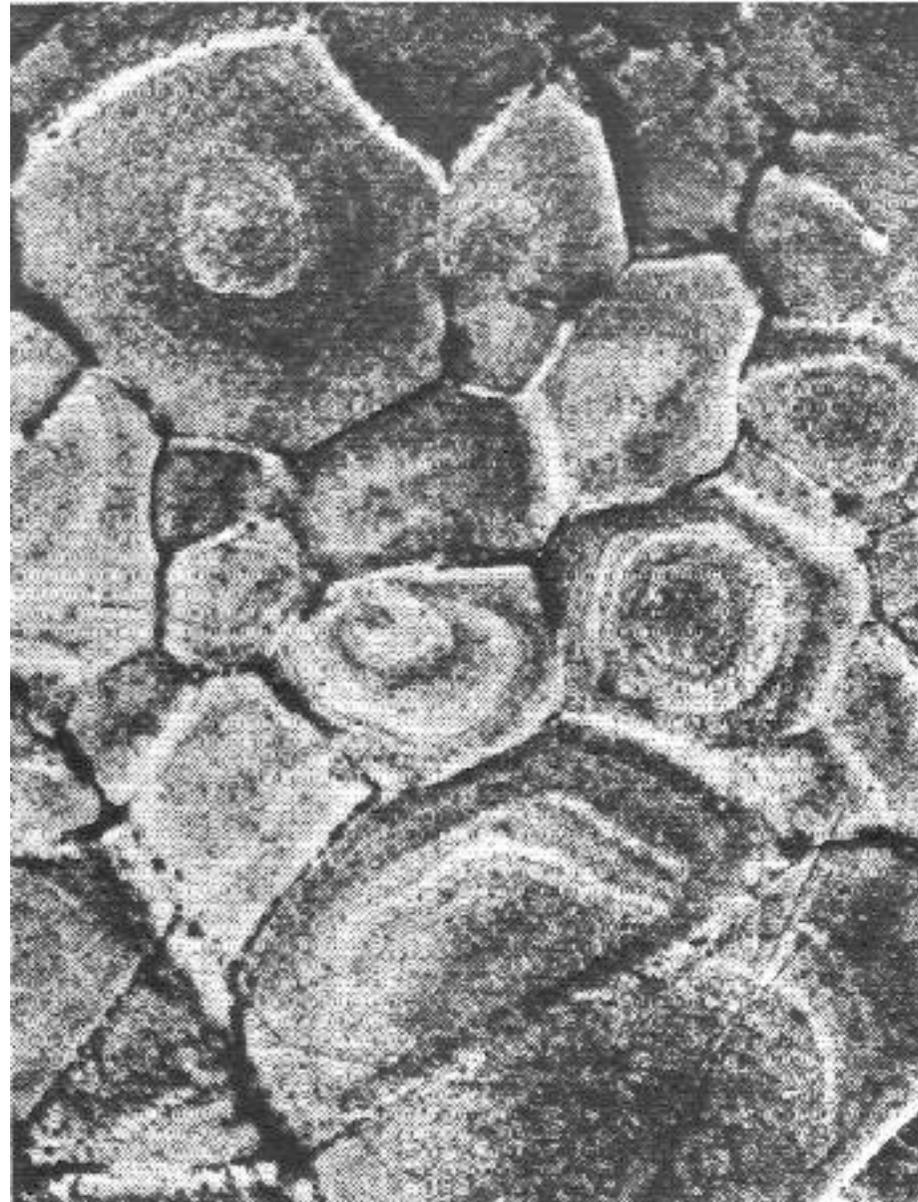
SOLIDIFICAÇÃO EM CONDIÇÕES FORA DO EQUILÍBRIO (metaestáveis)



DESENVOLVIMENTO DA ESTRUTURAS EM SISTEMAS ISOMORFOS

CONSEQÜÊNCIAS DA SOLIDIFICAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO:

- Segregação
- zonamento (*coring*)
- redução na temperatura *liquidus*
- diminuição das propriedades
- Pode haver a necessidade de recozimento



Zonamento observado numa liga de Zn
Contendo Zr (aumento 400X)

REGRA DAS FASES

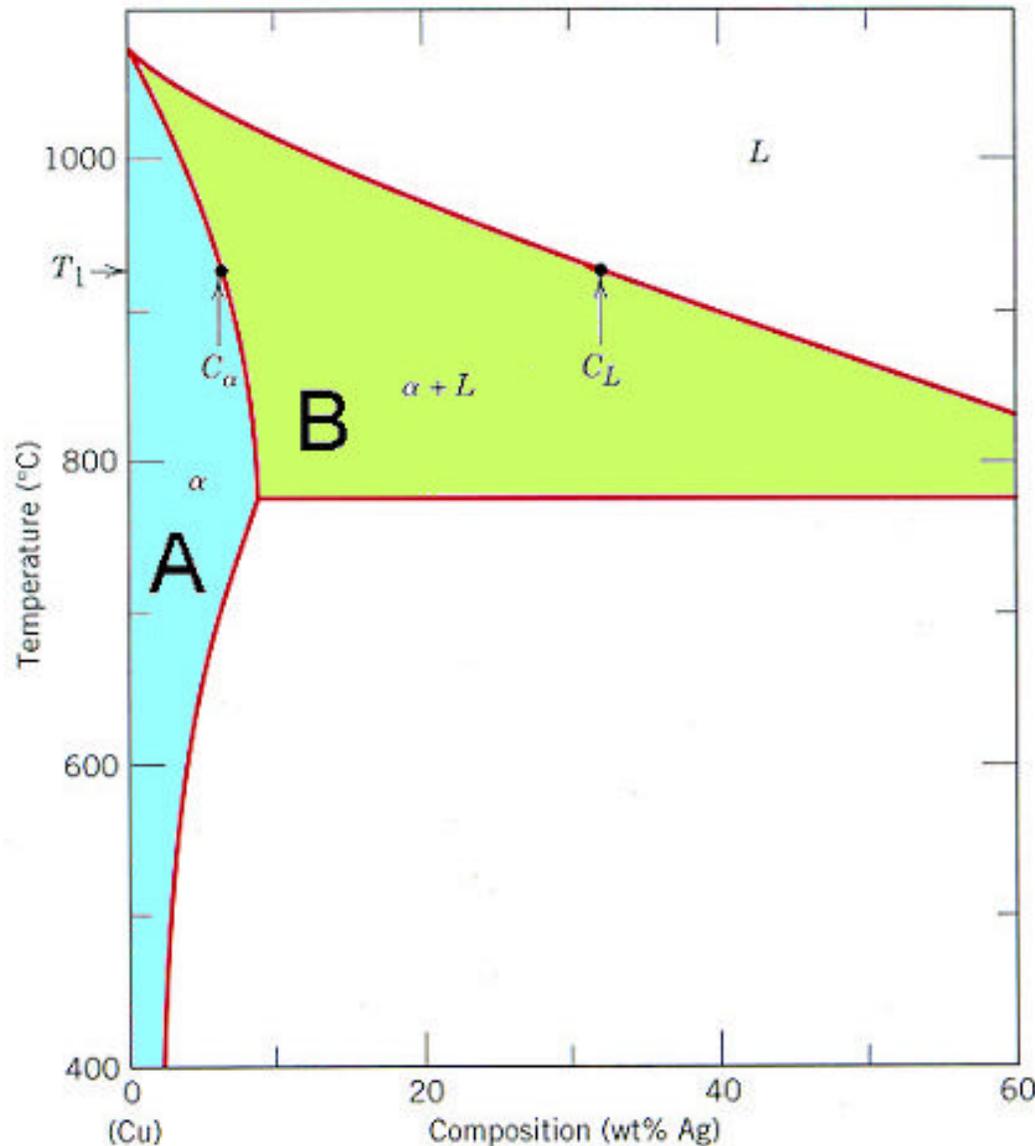
16

$$P + F = C + N$$

- P = número de fases presentes
- C = número de componentes do sistema
- N = número de variáveis além da composição
 - p.ex., temperatura, pressão
- F = número de graus de liberdade
 - número de variáveis que pode ser alterado de forma independente sem alterar o número de fases existente no sistema
- A regra das fases representa um critério para o número de fases que coexistirão num sistema no equilíbrio.
- A regra das fases não representa um critério para quantidade relativa das fases que coexistem num sistema no equilíbrio.

REGRA DAS FASES : EXEMPLO – Sistema Cu-Ag

17



• Região A

- $P = 1$ (α); $C = 2$;
- $N = 1$ (pressão é fixa)
- $F = 2$
- Para descrever as fases existentes, é preciso especificar *dois parâmetros* (temperatura e composição)

• Região B

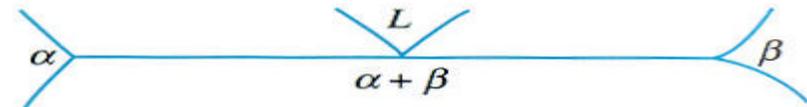
- $P = 2$ (fases α e L); $C = 2$;
- $N = 1$ (pressão é fixa)
- $F = 1$
- Para descrever as fases existentes, basta especificar *um parâmetro* (temperatura T_1 ou composição de uma das fases, C_L ou C_α)

Sistemas Binários – Três fases em equilíbrio

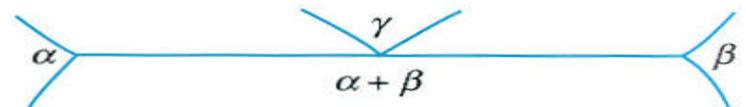
- Em um sistema binário, quando 3 fases estão em equilíbrio o número de graus de liberdade F é zero. Assim, o equilíbrio é *invariante*, ou seja, o equilíbrio entre 3 fases ocorre em uma determinada temperatura e as composições das 3 fases são fixas.

As principais reações, em sistemas binários envolvendo 3 fases são:

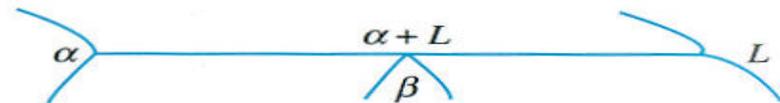
Eutética: $L \rightarrow \alpha + \beta$



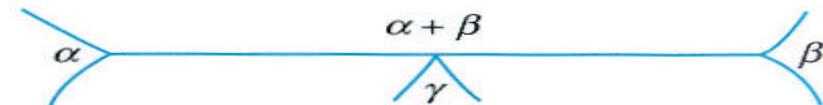
Eutetóide: $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$



Peritética: $L + \alpha \rightarrow \beta$

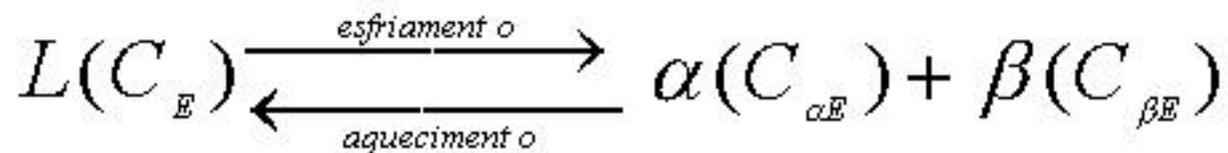
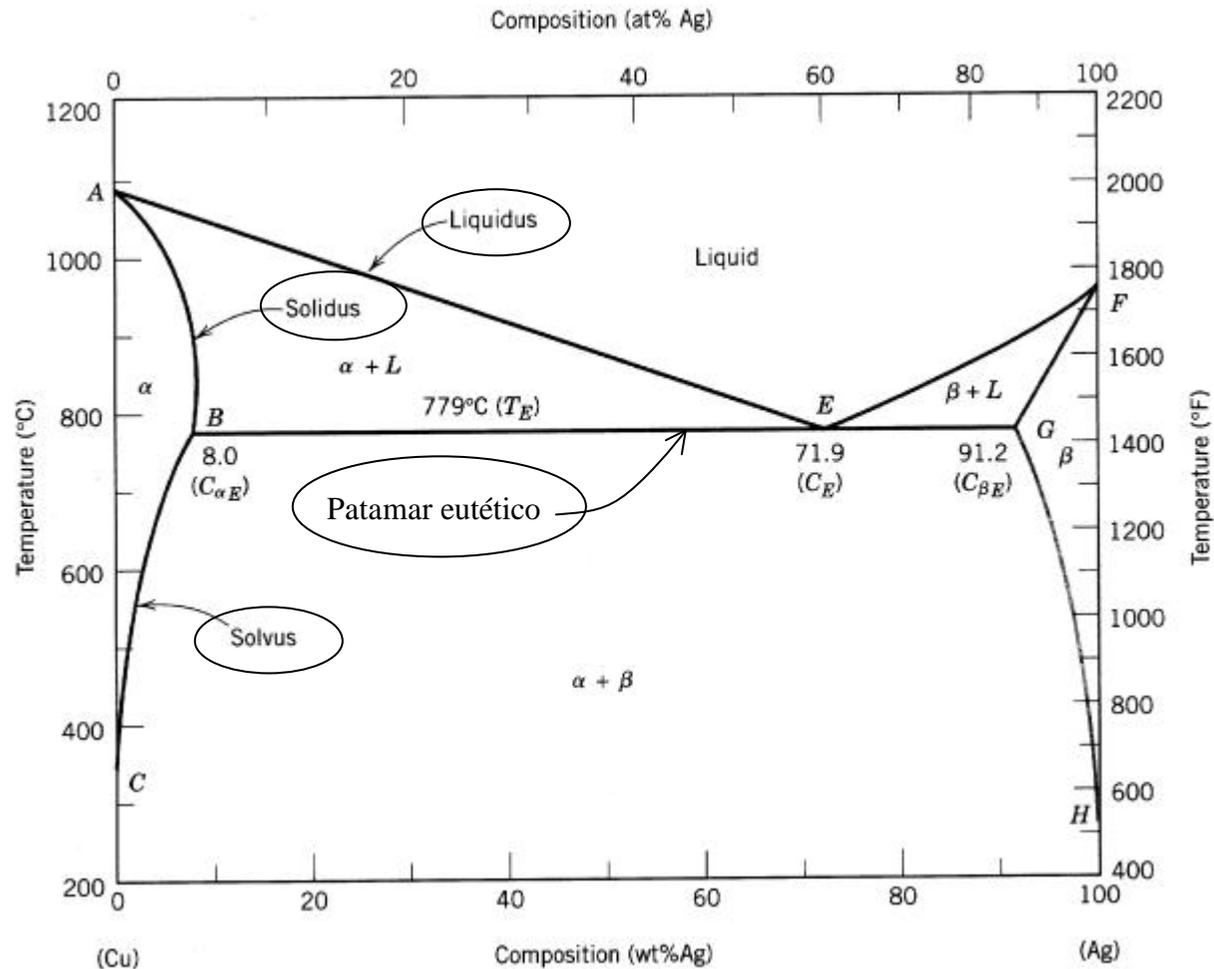


Peritetóide: $\alpha + \beta \rightarrow \gamma$

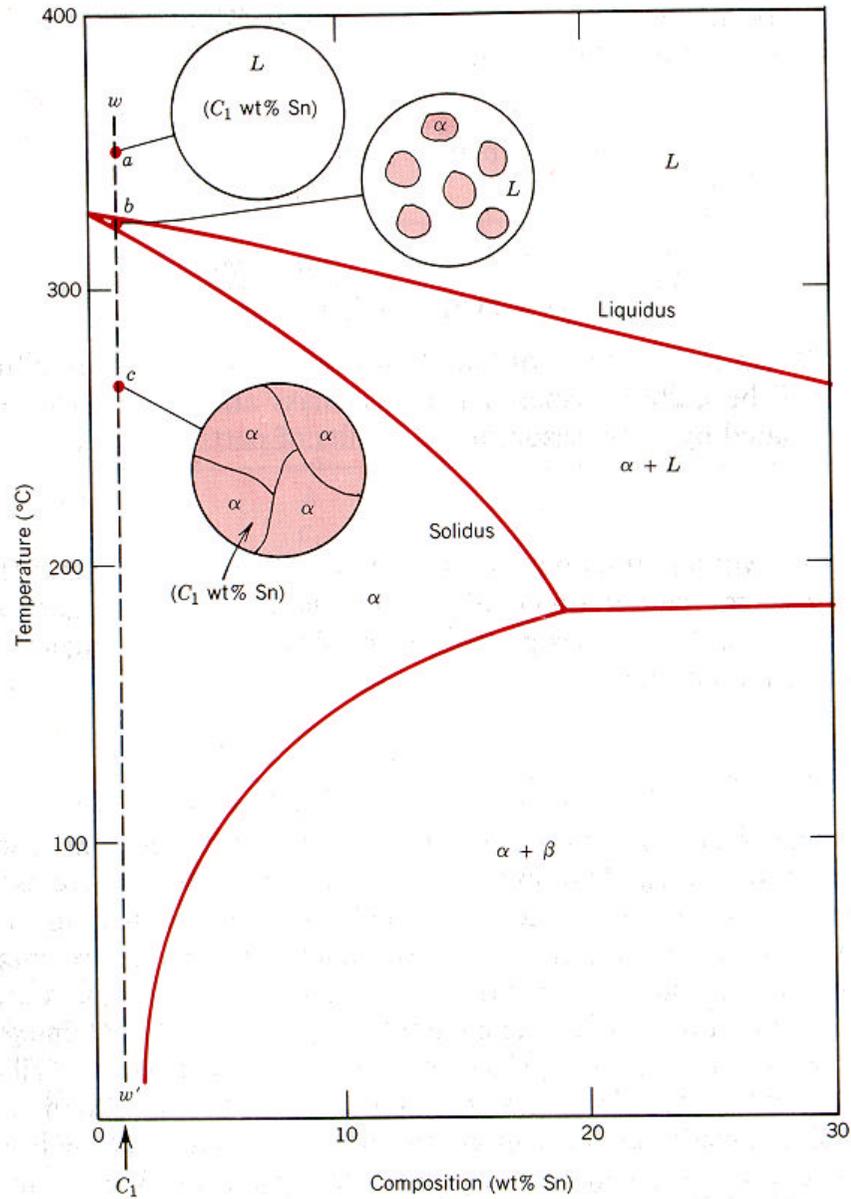


SISTEMAS BINÁRIOS : EUTÉTICO

- Eutético : ponto onde o equilíbrio é invariante, portanto o equilíbrio entre três fases ocorre a uma determinada temperatura e as composições das três fases são fixas.



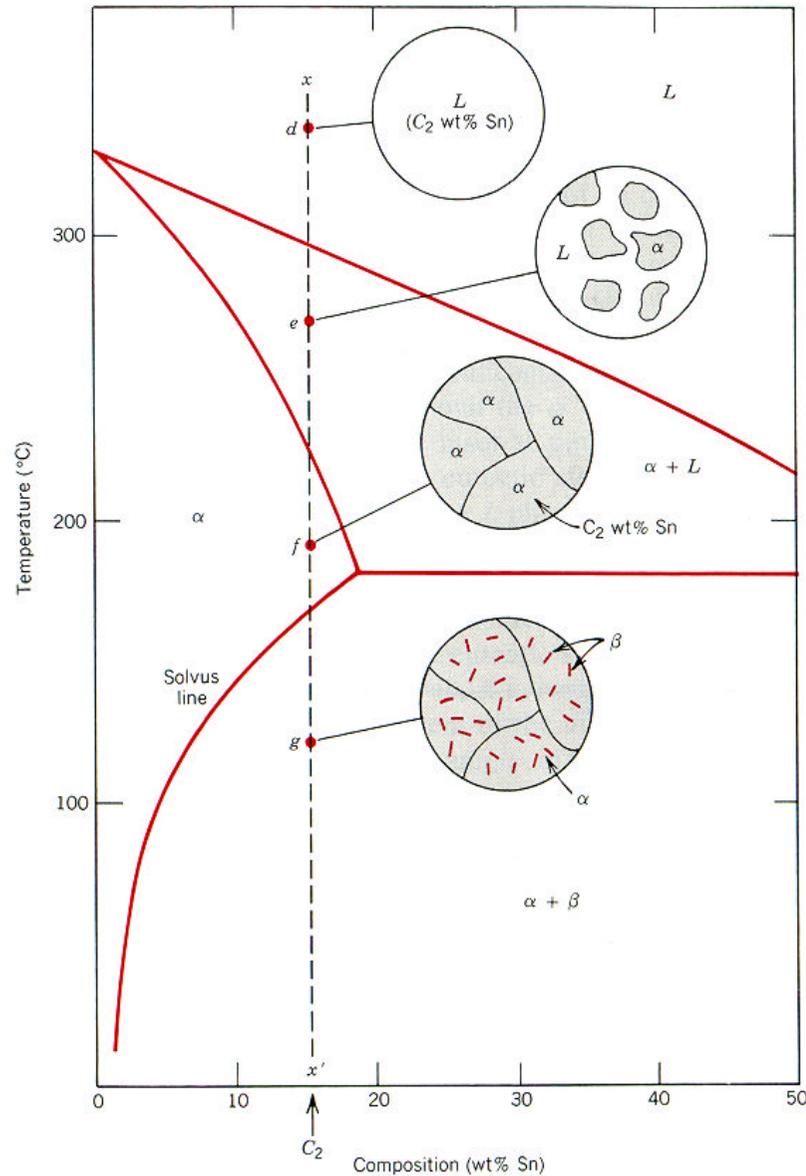
DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM SISTEMAS COM EUTÉTICOS 20



- É muito pequena a faixa de composições químicas em que pode se formar estrutura monofásica α .

DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM SISTEMAS COM EUTÉTICOS

21



PRECIPITAÇÃO

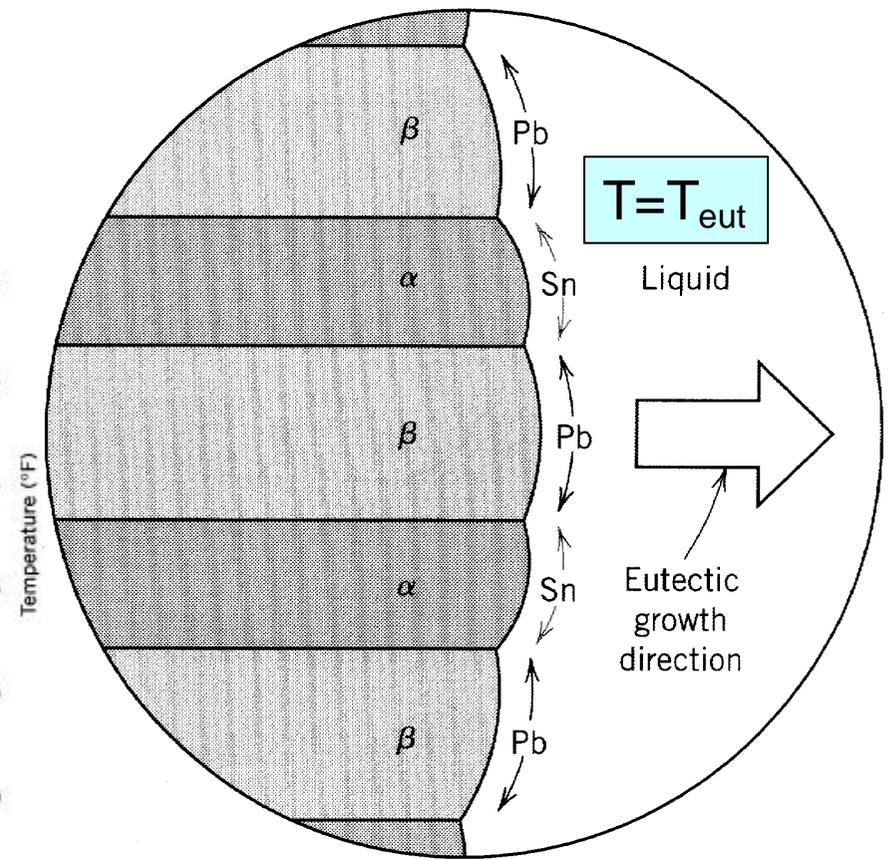
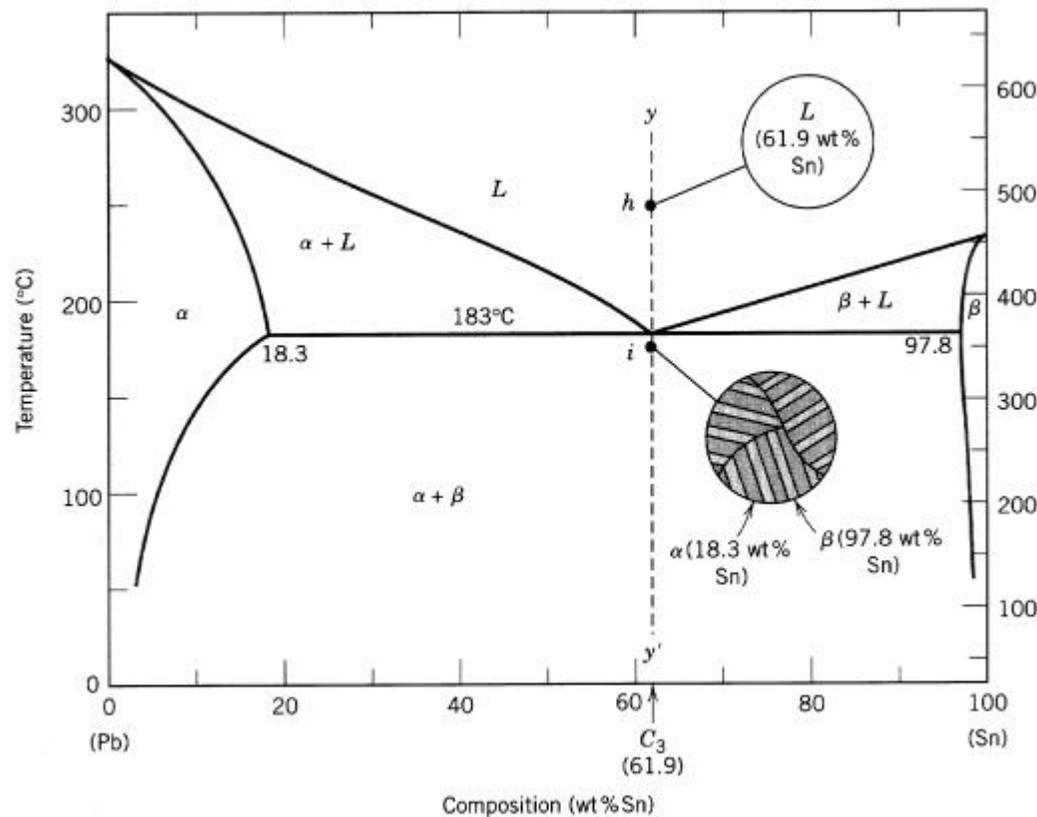
- Ao ser ultrapassado o limite de solubilidade (*linha solvus*) de Sn no Pb, ocorre a precipitação da fase β , de reticulado cristalino distinto do da fase α e com distintas propriedades físico-químicas.

DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM SISTEMAS COM EUTÉTICOS 22

COM EUTÉTICOS

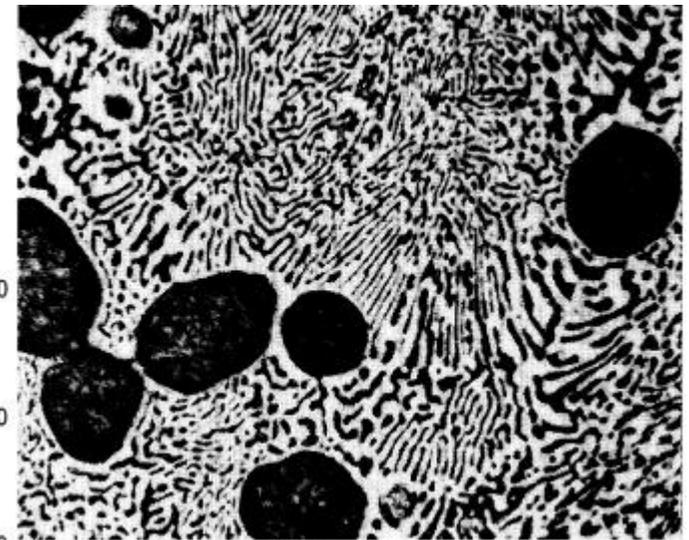
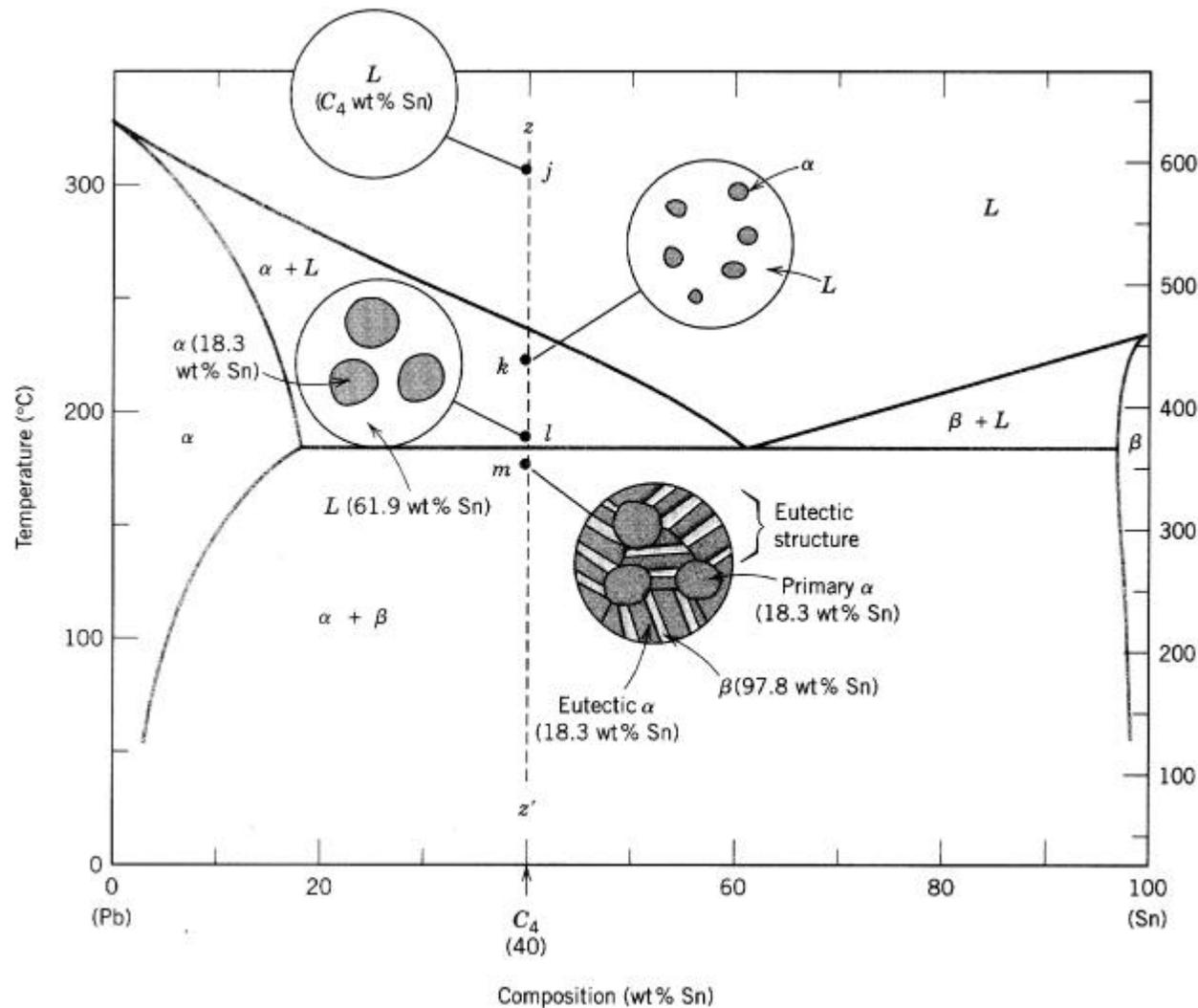


A transformação eutética corresponde à formação de uma mistura de duas fases ($\alpha + \beta$) a partir do líquido formando um arranjo interpenetrado



Crescimento cooperativo

DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM SISTEMAS COM EUTÉTICOS 23



Em ligas hipo-eutéticas ocorre inicialmente precipitação de fase primária - *dendritas de α pró-eutéticas*.

O líquido eutético residual L (61,9% Sn) se transforma em *microestrutura eutética* [$\alpha_{(18,3\% \text{ Sn})} + \beta_{(97,8\% \text{ Sn})}$].

- **Capítulos do Callister tratados nesta aula**
 - Itens do Capítulo 9 :
 - 9.1 até 9.7; 9.12

- Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed.
 - os temas tratados nesta aula estão dispersos pelo livro do Van Vlack, e não são completamente cobertos nessa referência; os itens que apresentam assuntos tratados na aula são os seguintes:
 - Itens 9-1 a 9-9; 9-15; 10-9