



Diagramas de Fases

Diagramas de Fases

Vamos tentar responder...

Quando nós combinamos dois elementos...
que estado de equilíbrio teremos?

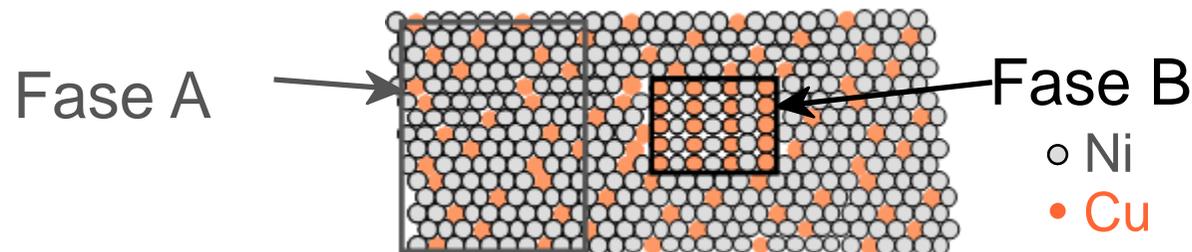
- Em particular, se nós especificamos...
 - uma composição (por ex., %peso Cu - %peso Ni), e
 - uma temperatura (T)

então...

Quantas fases teremos?

Qual a composição de cada fase?

Quanto de cada fase teremos?



Limite de Solubilidade

Introdução

- Soluções –soluções sólidas , fase única
- Misturas – mais do que uma fase

- Limite de Solubilidade:

Máxima concentração na qual uma fase única ocorre.

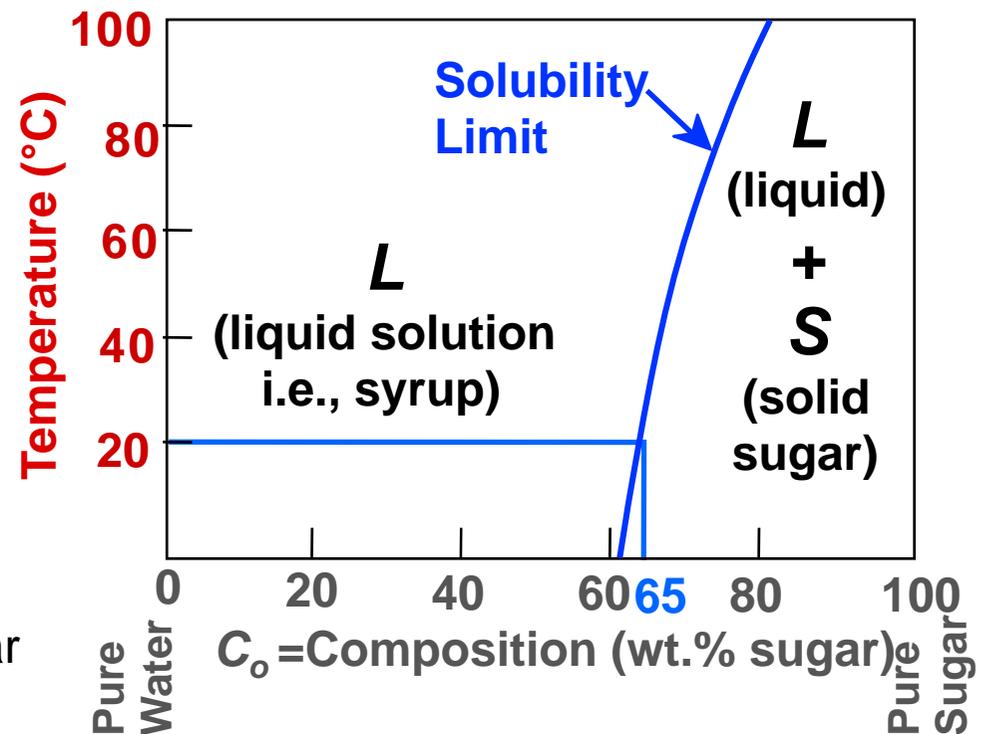
Questão: Qual o limite de solubilidade a 20°C?

Resposta: 65 %peso açúcar.

se $C_0 < 65$ %p açúcar: xarope

se $C_0 > 65$ %p açúcar: xarope + açúcar

Sucrose/Water Phase Diagram



Componentes e Fases

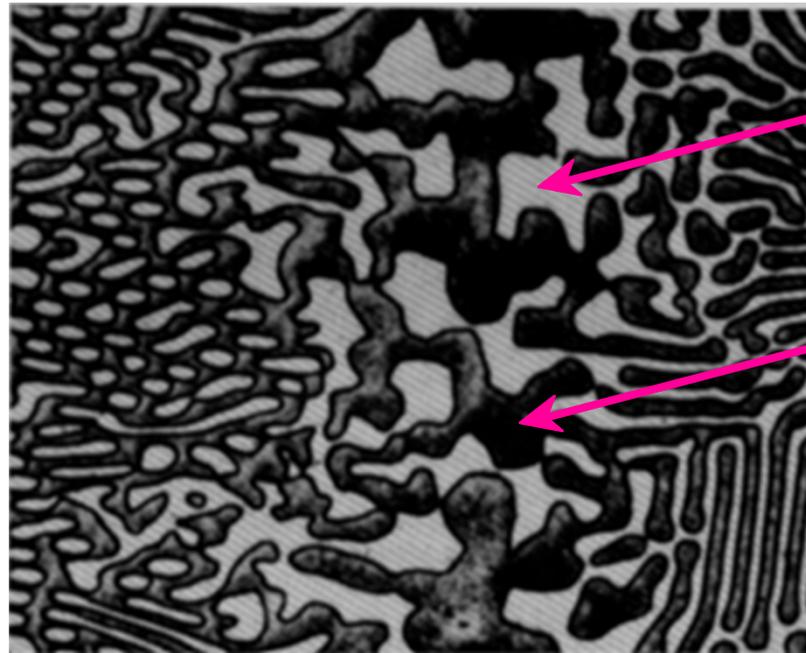
- **Componentes:**

Elementos ou compostos que estão presentes em uma mistura
(por ex., Al e Cu)

- **Fases:**

Distinção física e química de regiões de um material
(por ex., α e β).

Liga Al-Cu



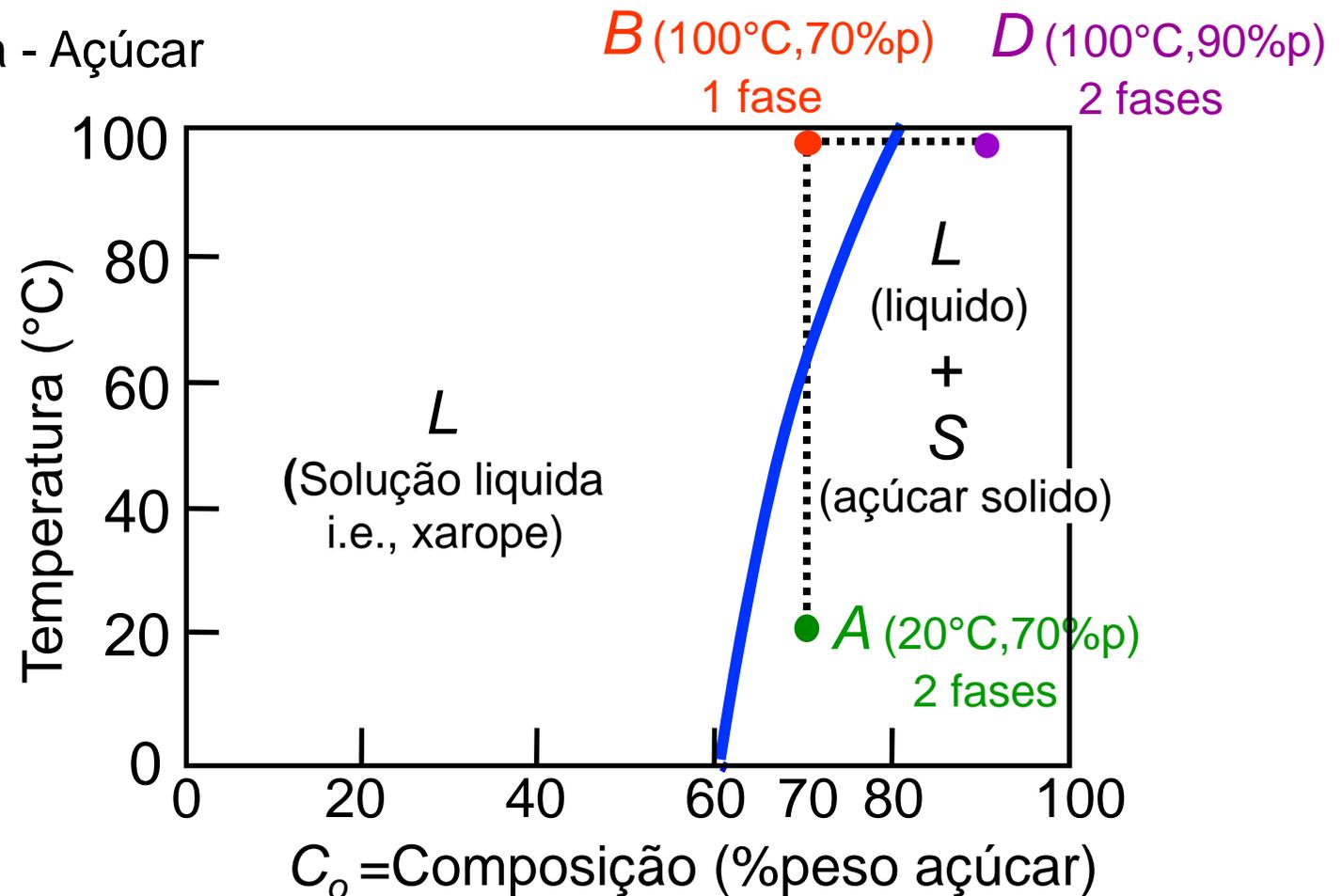
β (fase clara)

α (fase escura)

Efeitos da *Temperatura* e da *Composição (C_o)*

- Mudando *Temp* pode mudar # de fases: de *A* para *B*.
- Mudando *C_o* pode mudar # de fases: de *B* para *D*.

Sistema Água - Açúcar



Equilíbrio de Fase

Sistema de solução Completa (por ex., Ni-Cu)

	Estrutura	Eletro-negatividade	r (nm)
Ni	FCC	1.9	0.1246
Cu	FCC	1.8	0.1278

- (Regra de W. Hume –Rothery) sugere alta solubilidade mutua.
- Ni e Cu são totalmente miscíveis em todas as proporções

SOLUÇÕES SÓLIDAS SUBSTITUCIONAIS

- **As soluções sólidas formam-se mais facilmente quando os átomos do solvente e do soluto têm dimensões e estruturas eletrônicas comparáveis.**
- **No caso do latão, o cobre e o zinco têm raios atômicos de 0,1278 e 0,1332 nm, respectivamente. Ambos têm, excetuando-se o nível de valência, 28 elétrons e apresentam, quando isolados, número de coordenação $NC = 12$. Portanto, o zinco substitui facilmente até um máximo de cerca de 40% dos átomos de cobre no reticulado CFC. Este é um exemplo de solução sólida substitucional, bastante comum em vários sistemas metálicos.**



Outro exemplo é a solução de cobre e níquel formando o monel. Estas soluções vão desde praticamente a ausência de níquel até quase 100% de átomos de níquel. Todas as ligas cobre-níquel são CFC. Os raios atômicos do cobre e do níquel são 0,1278 e 0,1246 nm, respectivamente, e eles têm a mesma estrutura CFC.

- Por outro lado, há um limite muito bem definido na quantidade de estanho que pode substituir cobre para formar bronze e ainda manter a estrutura CFC do cobre. O estanho em excesso, além da quantidade correspondente à solubilidade sólida, forma uma outra fase. Isto é definido pelo limite de solubilidade.**
- Conforme aumenta a diferença de dimensões entre os átomos, ocorre cada vez menos substituição. Apenas 20% dos átomos de Cu podem ser substituídos por alumínio.**

- **Para ocorrer a completa miscibilidade em soluções sólidas metálicas, os metais devem ser bastante similares, como definido pela Regras de Hume-Rothery (metalurgista inglês, 1899-1968):**
 - 1) **Menos que cerca de 15% de diferença nos raios atômicos**
 - 2) **A mesma estrutura cristalina**
 - 3) **Eletronegatividades similares (atração de elétrons)**
 - 4) **A mesma valência.**
- **A Tabela 4-1 e a Figura 4-3 mostram a solubilidade sólida máxima, no cobre, de vários metais com a mesma estrutura CFC do cobre.**



Tabela 4-1

Solubilidade Sólida *versus* Raios Atômicos para Metais de Mesma Estrutura do Cobre

Soluto	Solvente	Relação de Raios	Solubilidade Máxima	
			%(em pêso)	%(atômica)
Ni	Cu	$1,246/1,278 = 0,98$	100	100
Al	Cu	$1,431/1,278 = 1,12$	9	19
Ag	Cu	$1,444/1,278 = 1,14$	8	6
Pb	Cu	$1,750/1,278 = 1,37$	nil	nil
Ca	Cu	$1,965/1,278 = 1,54$?	?
Ni	Ag	$1,246/1,444 = 0,86$	0,1	0,1
Cu	Ag	$1,278/1,444 = 0,88$	9	11
Al	Ag	$1,431/1,444 = 0,99$	6	20
Pb	Ag	$1,750/1,444 = 1,21$	5	3
Ca	Ag	$1,965/1,444 = 1,36$	nil	nil
Cu	Ni	$1,278/1,246 = 1,02$	100	100
Al	Ni	$1,431/1,246 = 1,14$	12	22
Ag	Ni	$1,444/1,246 = 1,16$	4	2
Pb	Ni	$1,750/1,246 = 1,40$?	?
Ca	Ni	$1,965/1,246 = 1,58$	nil	nil
Ni	Al	$1,246/1,431 = 0,87$	0,05	0,03
Cu	Al	$1,278/1,431 = 0,90$	6	3
Ag	Al	$1,444/1,431 = 1,01$	48	19
Pb	Al	$1,750/1,431 = 1,22$	0,02	0,1
Ca	Al	$1,965/1,431 = 1,38$	nil	nil

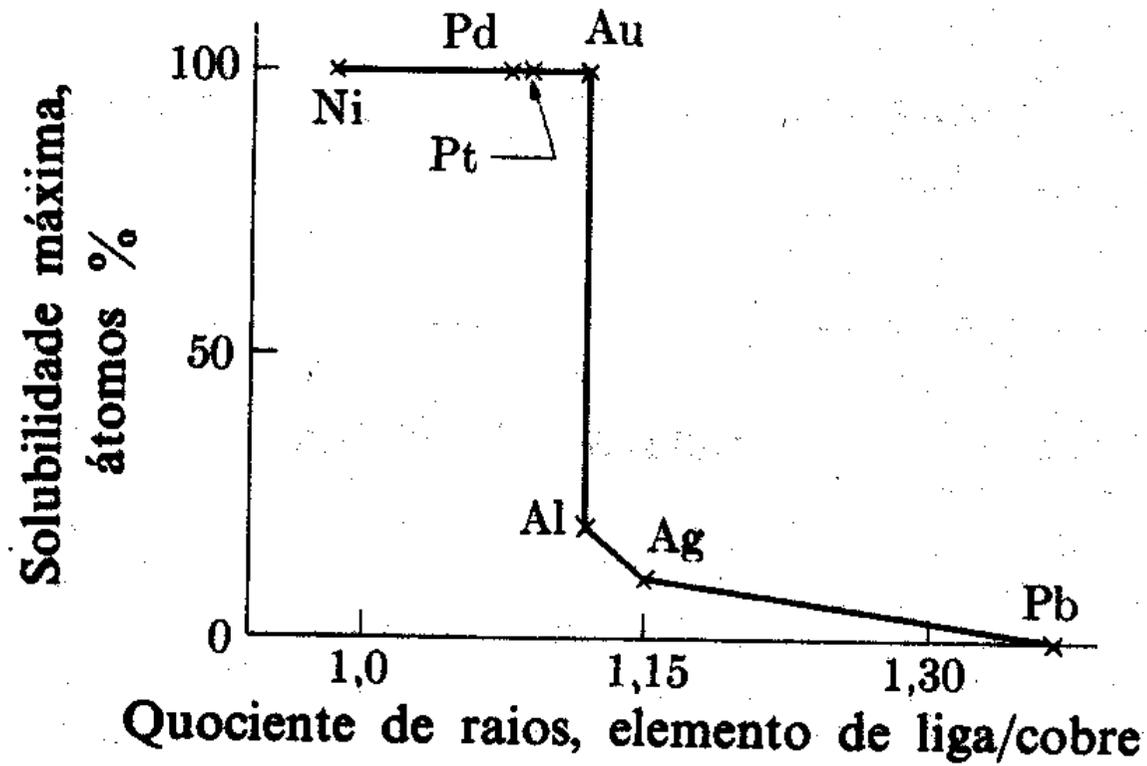


Fig. 4-3. Solubilidade sólida *versus* relação entre os raios atômicos (ligas à base de cobre com elementos que são normalmente cfc).

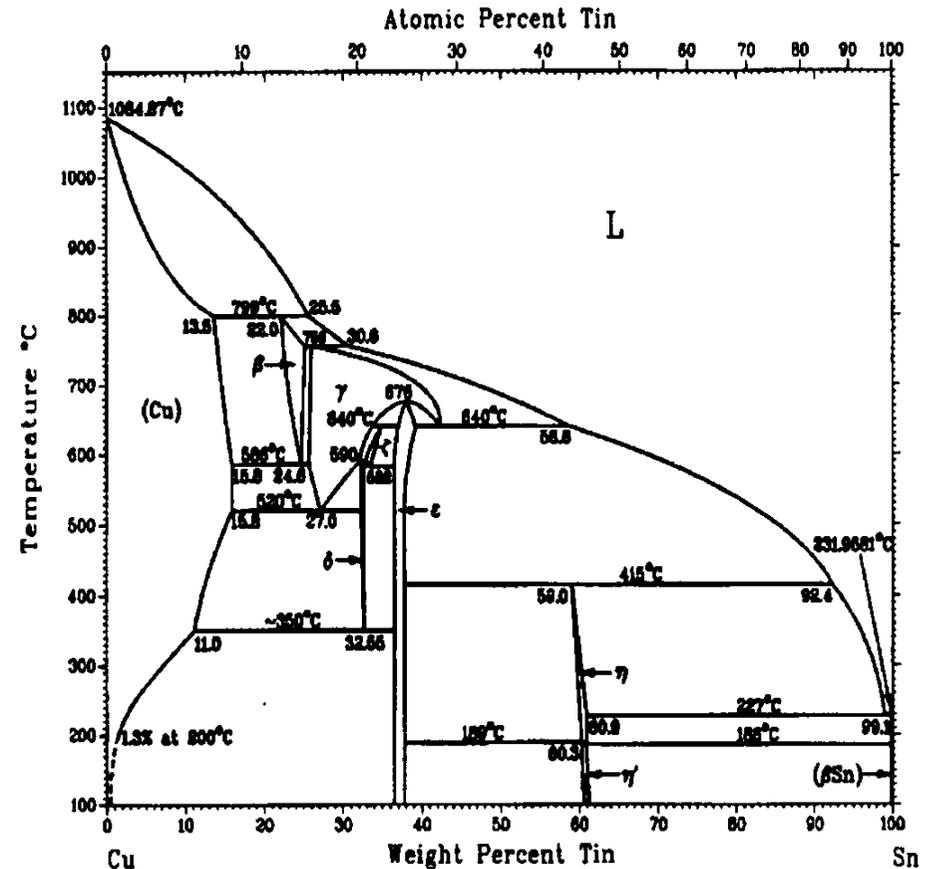
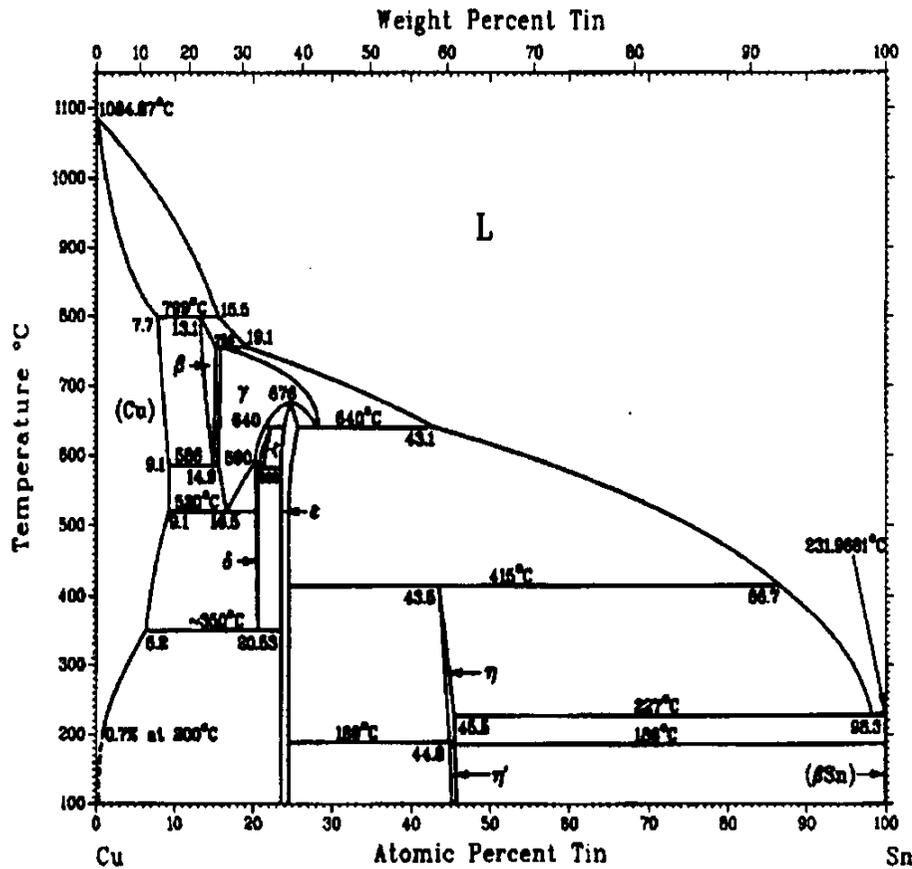


Diagrama de fases do sistema Cu-Sn

$$r_{Cu} = 0,1278 \text{ nm} \quad r_{Sn} = 0,1509 \text{ nm}$$

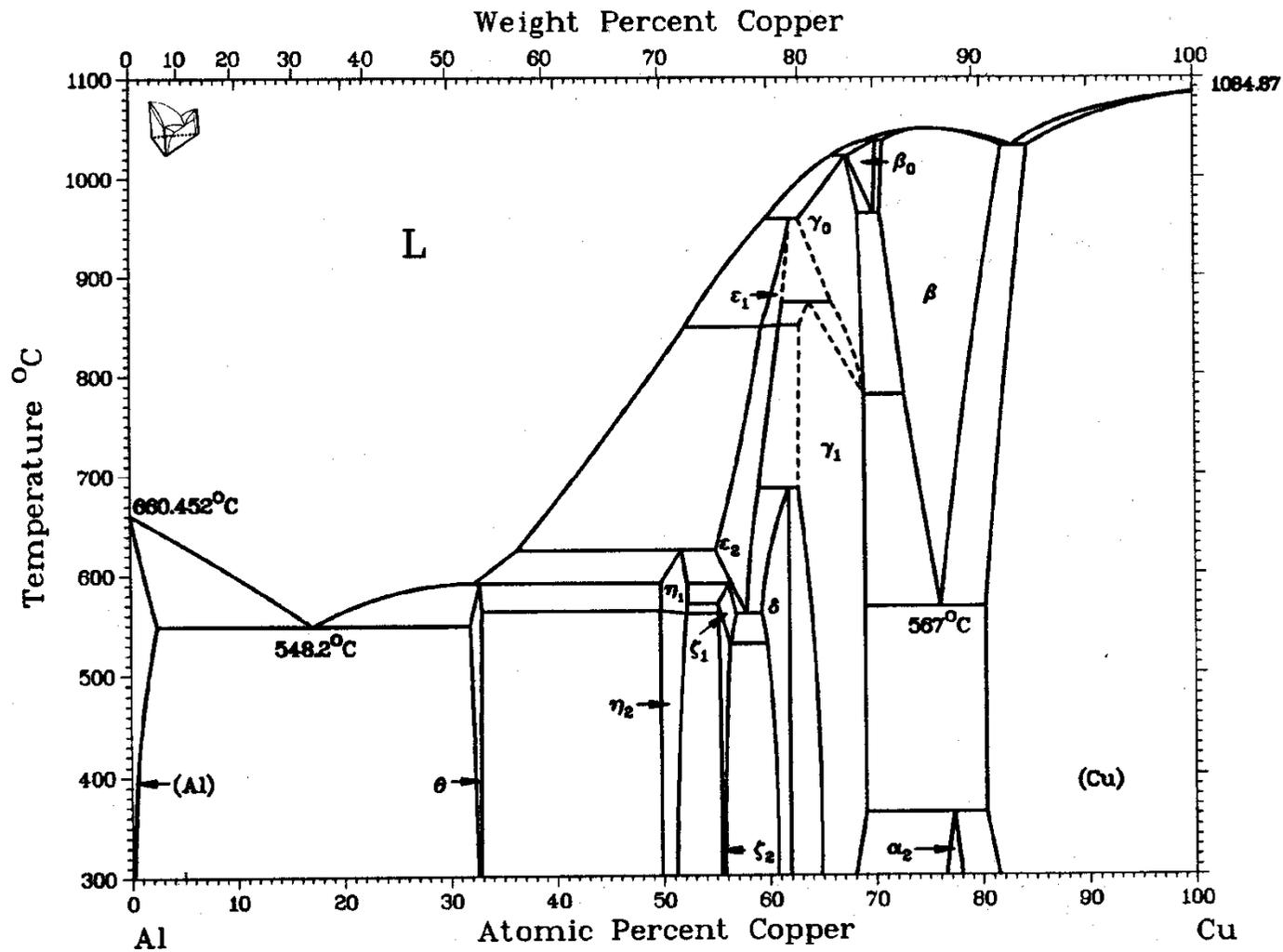


Diagrama de fases do sistema Cu-Al

$$r_{Cu} = 0,1278 \text{ nm} \quad r_{Al} = 0,1431 \text{ nm}$$

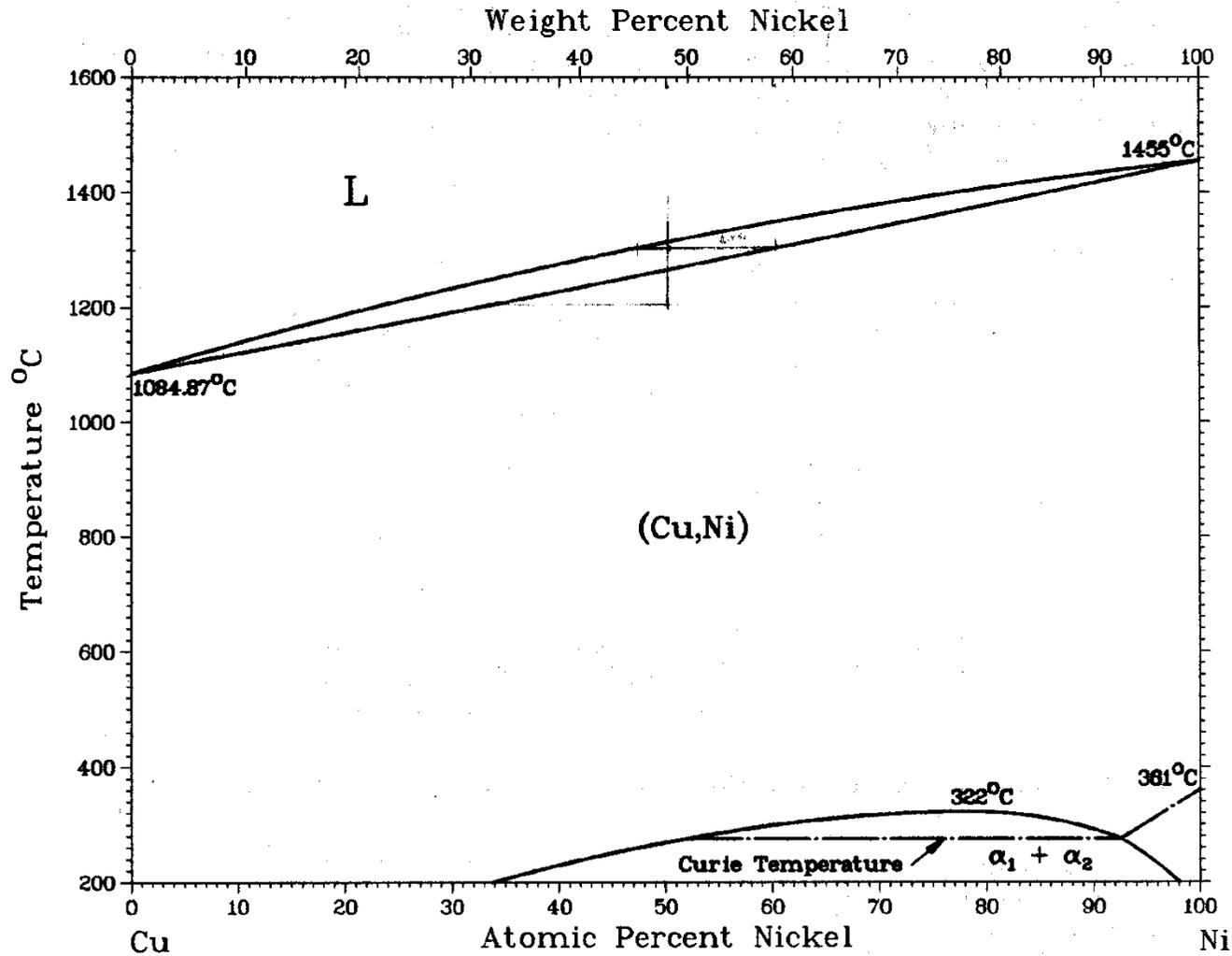
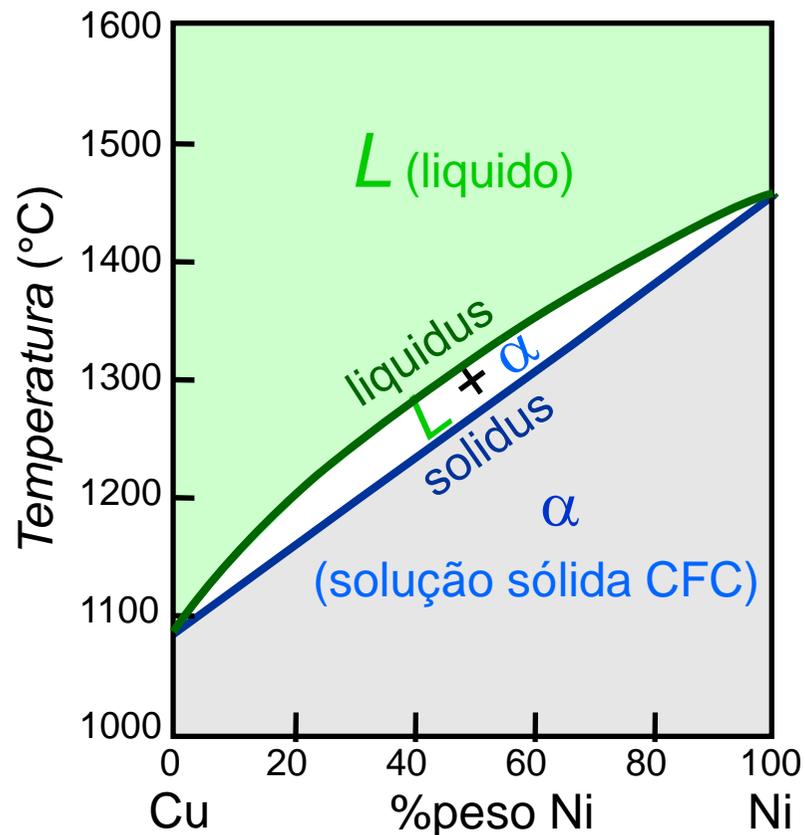


Diagrama de fases do sistema Cu-Ni

$$r_{Cu} = 0,1278 \text{ nm} \quad r_{Ni} = 0,1246 \text{ nm}$$

Diagramas de Fases

- Indica as fases como função da *Temperatura*, C_o , e P .
Neste curso:
 - Sistemas binários: apenas 2 componentes.
 - Variáveis independentes : *Temperatura* e C_o ($P = 1$ atm).



- Diagrama de Fases para o sistema Cu-Ni

- 2 Fases:

L (liquido)

α (solução sólida CFC)

- 3 Campos de Fases:

L

$L + \alpha$

α

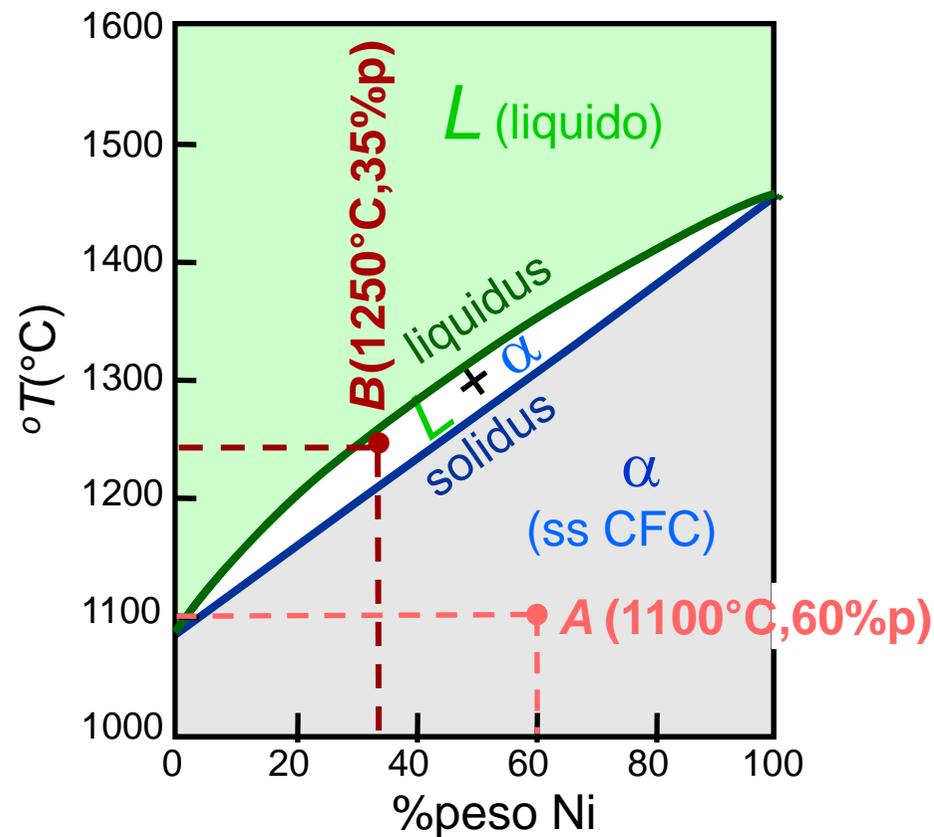
Diagramas de Fases :

e tipos de fases

- Regra 1: se conhecemos a *Temp* e a C_o , então conhecemos:
 - o # e os tipos de fases presentes.
- Exemplos:

$A(1100^{\circ}\text{C}, 60\%p)$:
1 fase: α

$B(1250^{\circ}\text{C}, 35\%p)$:
2 fases: $L + \alpha$



Diagramas de Fases : composição e fases

- Regra 2: se conhecemos a $Temp$ e a C_o , então conhecemos:
-- a composição de cada fase.

- Exemplos:

$C_o = 35$ %peso Ni

$T_A = 1320^\circ\text{C}$:

apenas Líquido (L)

$C_L = C_o$ (= 35 %peso Ni)

$T_D = 1190^\circ\text{C}$:

apenas Sólido (α)

$C_\alpha = C_o$ (= 35 %peso Ni)

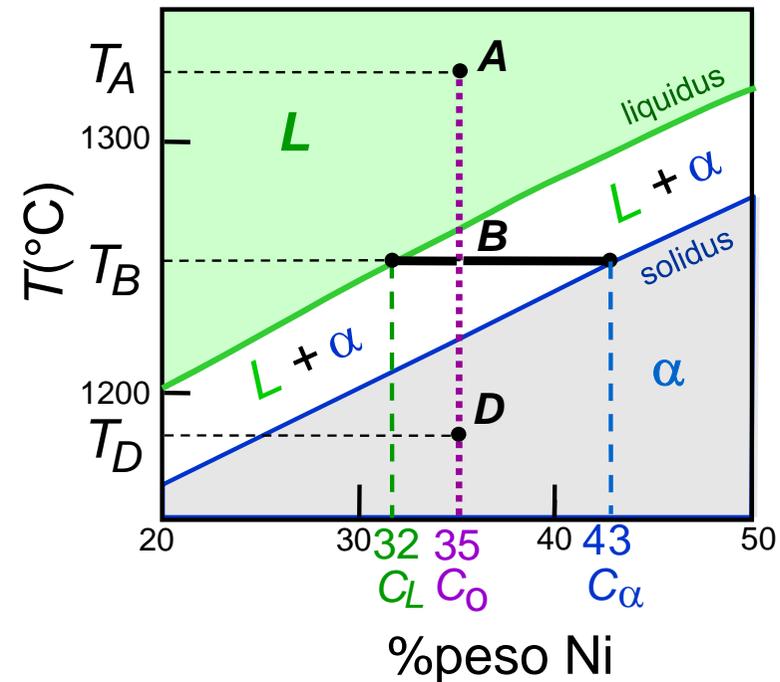
$T_B = 1250^\circ\text{C}$:

ambos α and L

$C_L = C_{\text{liquidus}}$ (= 32 %peso Ni)

$C_\alpha = C_{\text{solidus}}$ (= 43 %peso Ni)

Sistema Cu-Ni



Diagramas de Fases: frações de fases

- Regra 3: se conhecemos a $Temp$ e a C_0 , então conhecemos:
 - a quantidade de cada fase (%peso ou %mol).
- Exemplos:

$C_0 = 35$ %peso Ni

T_A : apenas Líquido (L)

$$W_L = 100 \text{ %peso}, W_\alpha = 0$$

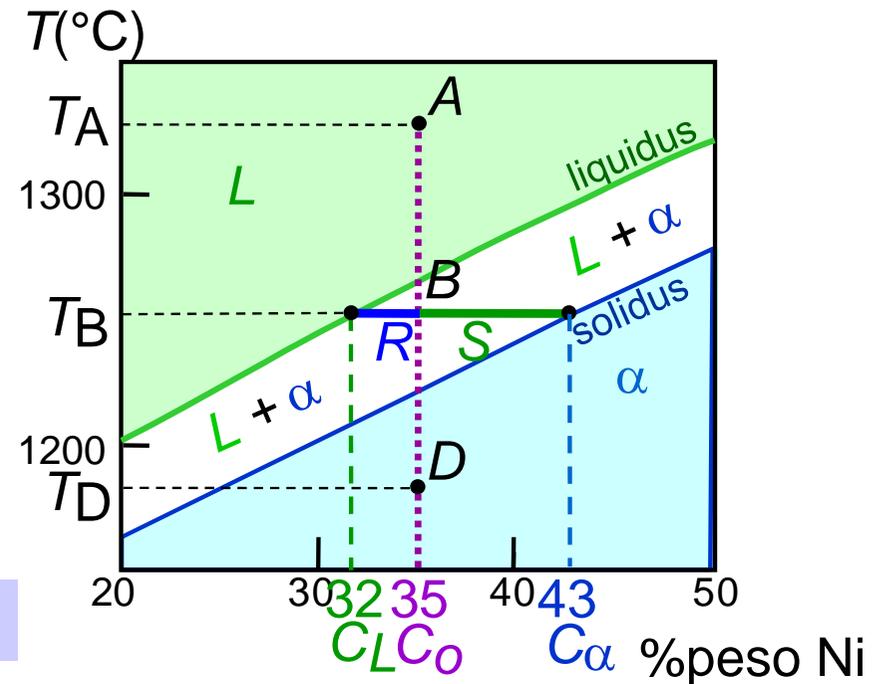
T_D : apenas Sólido (α)

$$W_L = 0, W_\alpha = 100 \text{ %peso}$$

T_B : ambos α e L

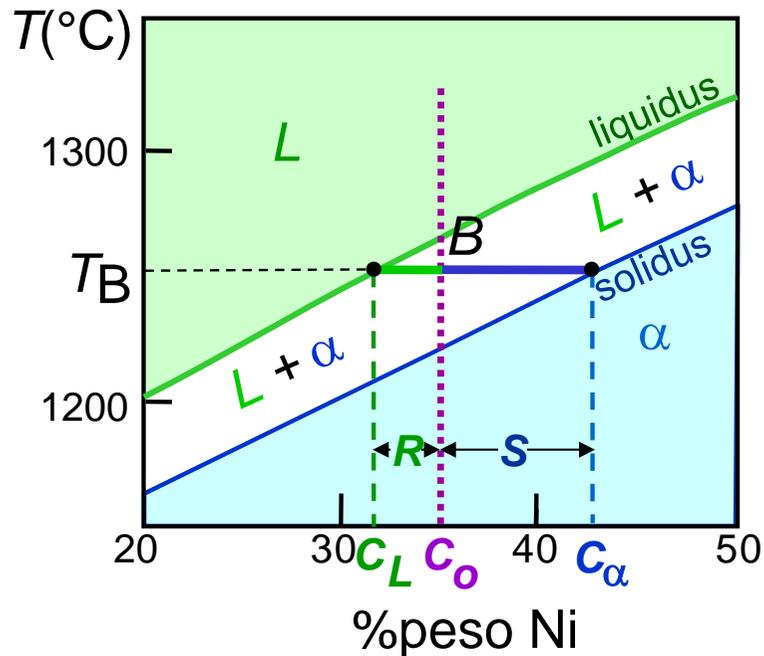
$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 73 \%$$

$$W_\alpha = \frac{R}{R+S} = 27 \%$$



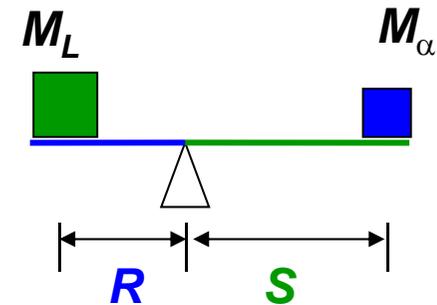
Regra da Alavanca

- Linha de interligação – conecta as fases em equilíbrio – essencialmente numa isoterma



Quanto de cada fase?

Pense nisso como uma alavanca (gangorra)



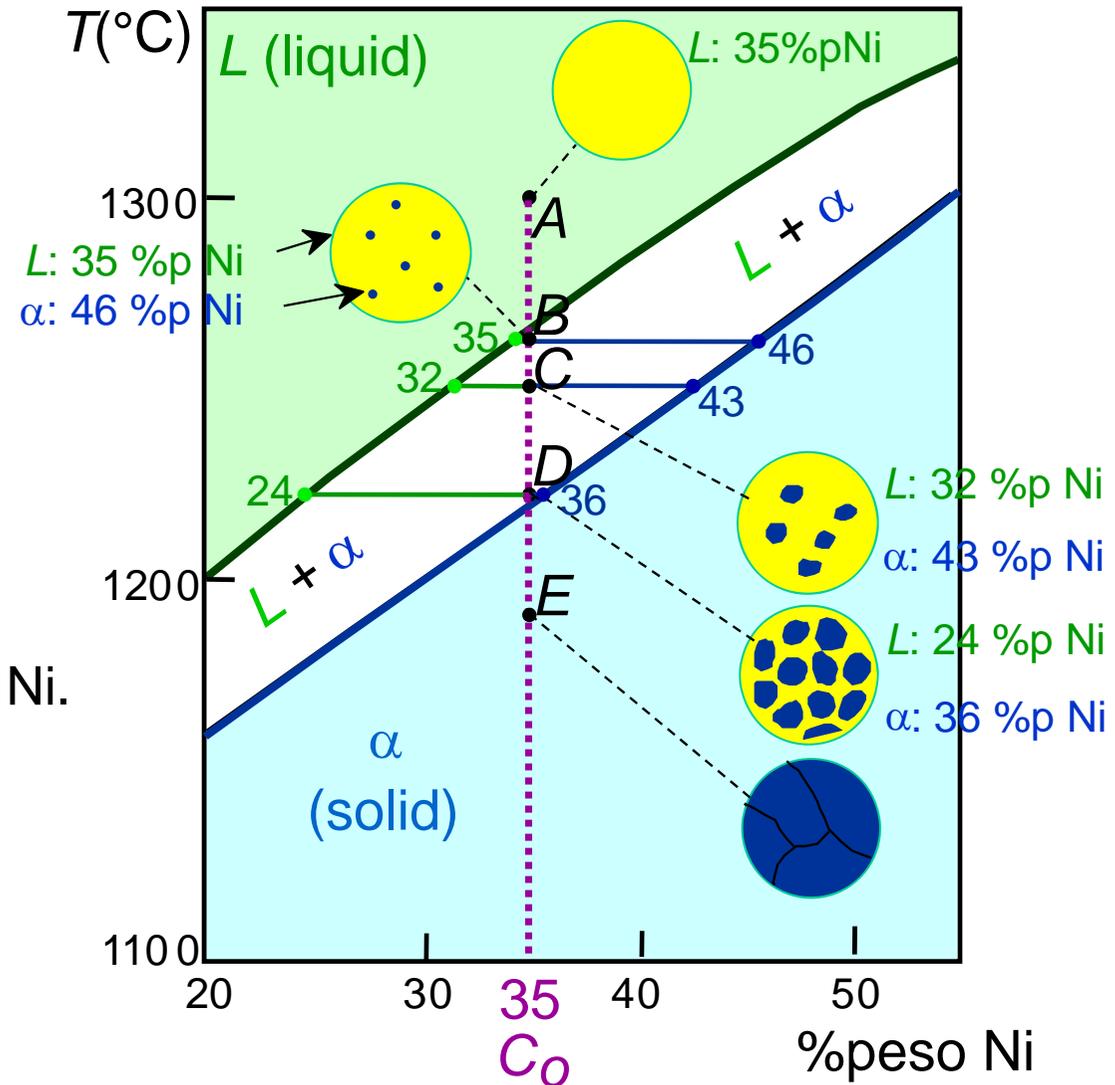
$$M_{\alpha} \cdot S = M_L \cdot R$$

$$W_L = \frac{M_L}{M_L + M_{\alpha}} = \frac{S}{R + S} = \frac{C_{\alpha} - C_0}{C_{\alpha} - C_L}$$

$$W_{\alpha} = \frac{R}{R + S} = \frac{C_0 - C_L}{C_{\alpha} - C_L}$$

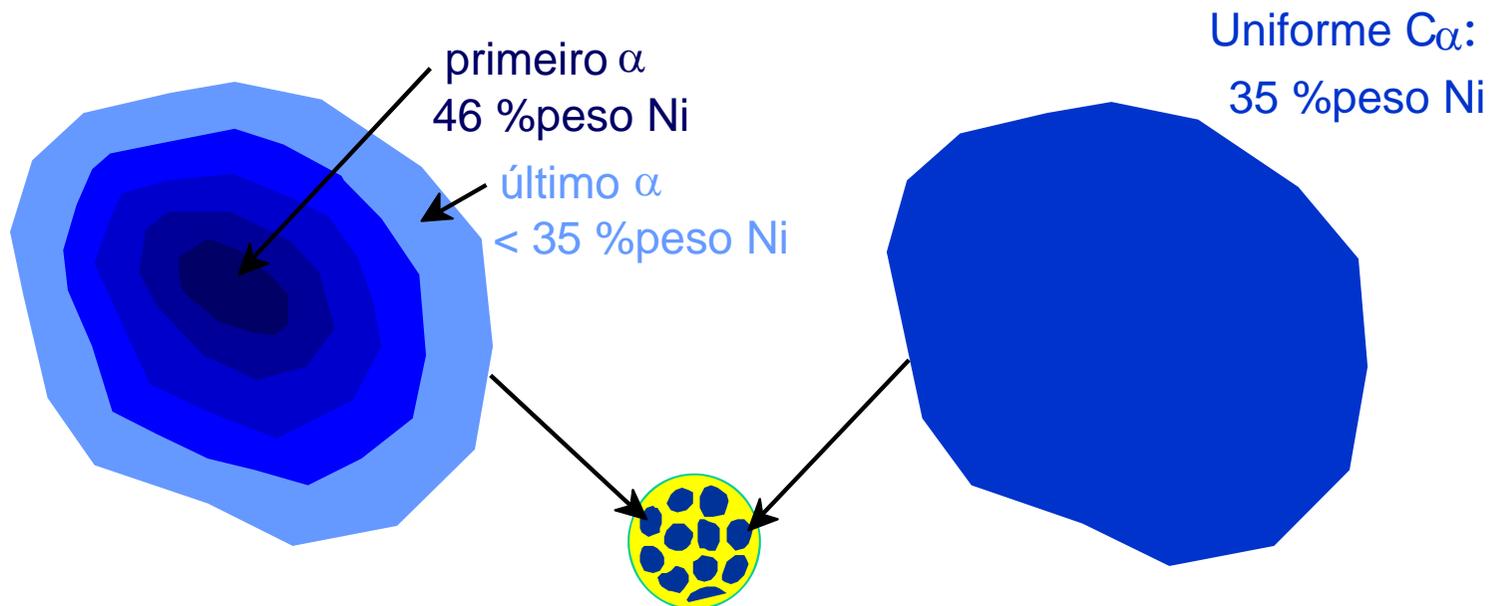
Resfriamento em um sistema binários: Cu-Ni

- Sistema é:
 - binário
i.e., 2 componentes: Cu e Ni.
 - isomórfico
i.e., solubilidade completa de um componente no outro; o campo da fase α estende-se de 0 to 100% Ni.
- Considerar
 $C_0 = 35 \text{ \% peso Ni}$.



Sistemas em equilíbrio

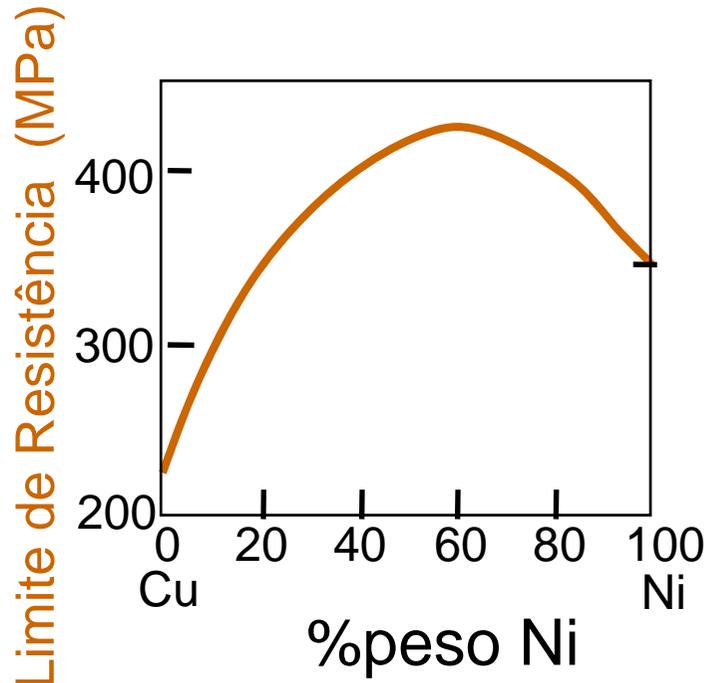
- C_α no resfriamento.
- Cu-Ni : Primeira fase α a solidificar possui $C_\alpha = 46$ %peso Ni.
Última fase α a solidificar possui $C_\alpha = 35$ %peso Ni.
- Altas taxas de resfriamento:
estrutura em partes
- baixas taxas de resfriamento:
estrutura em equilíbrio



Propriedades Mecânicas: Sistema Cu-Ni

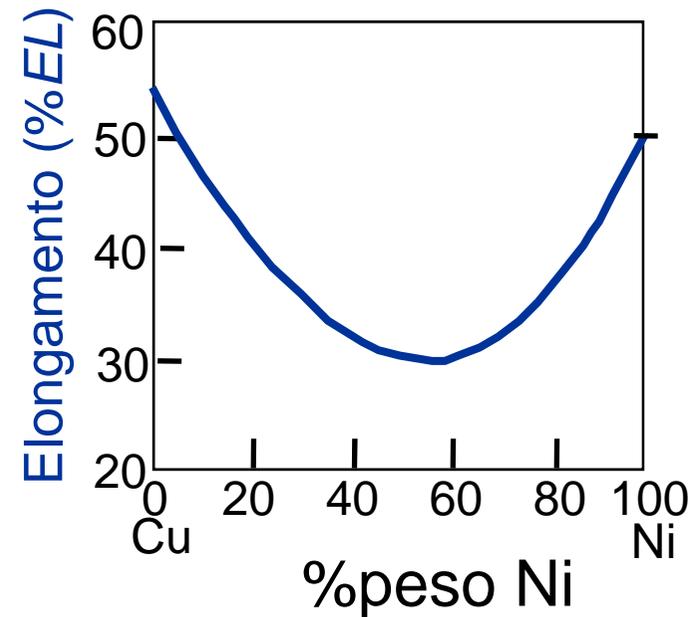
- Efeito da solução sólida na resistência:

-- Limite de Resistência (TS)



-- Máximo em função de C_0

-- Ductilidade (%EL)



-- Mínimo em função de C_0

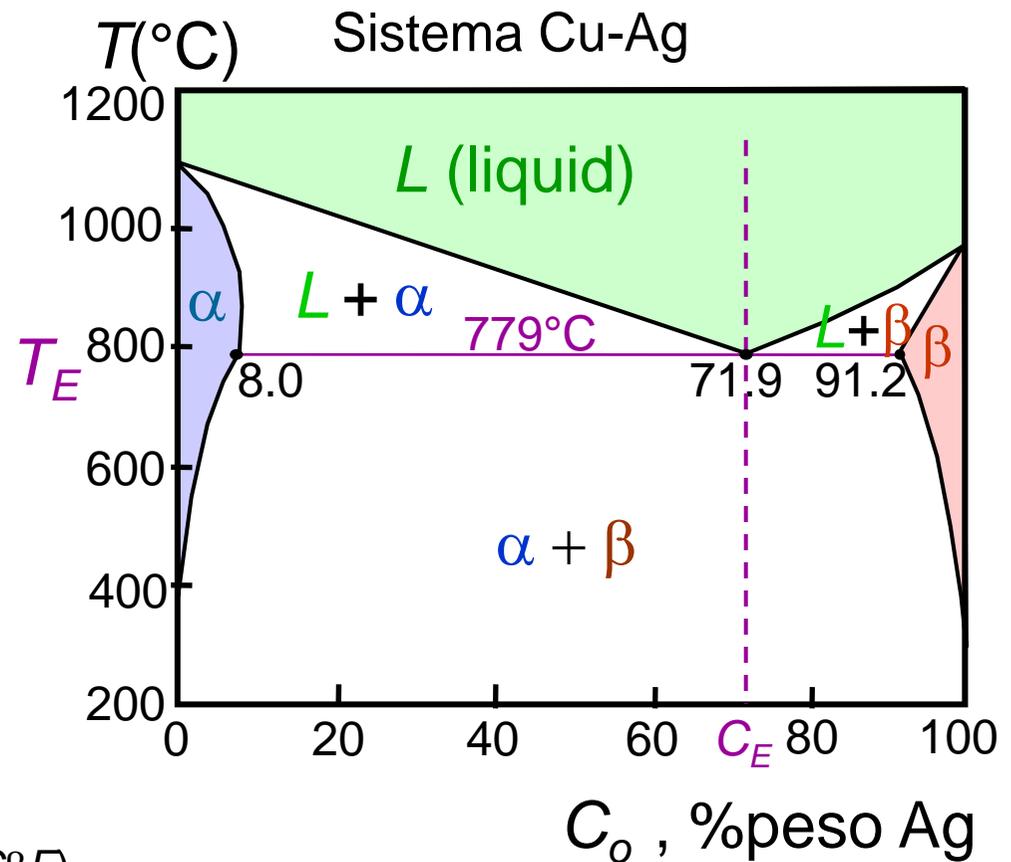
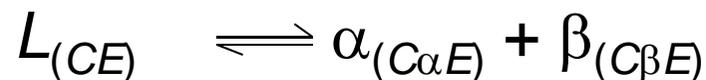
Sistemas Binários-Eutéticos

2 componentes

Possui uma composição com Temp de fusão inferior aos componentes puros

- 3 regiões com uma fase (L , α , β)
- solubilidade Limitada :
 α : rico em Cu
 β : rico em Ag
- T_E : mínima Temp de fusão
- C_E : Composição em T_E

• Transição Eutética



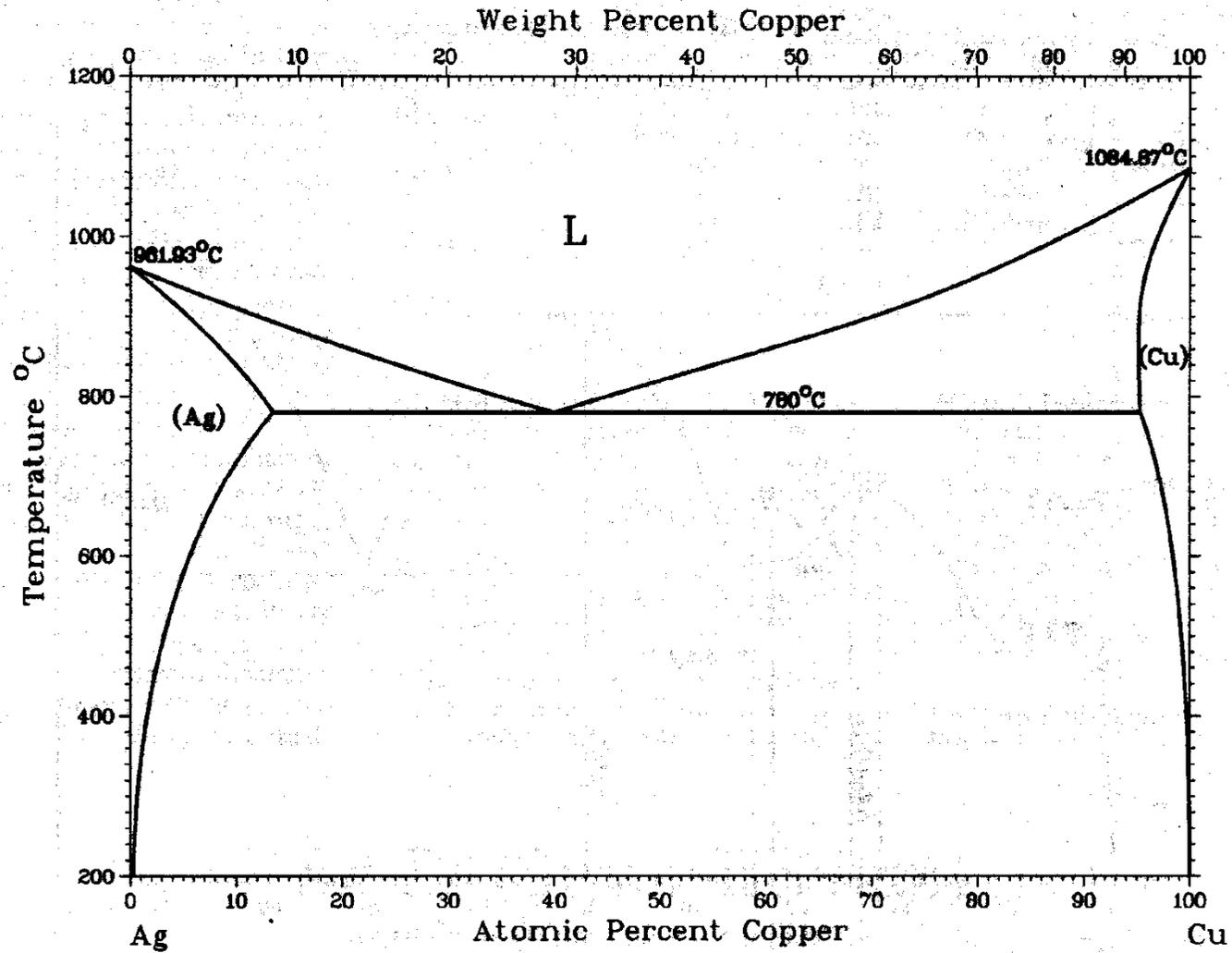


Diagrama de fases do sistema Ag-Cu

$$r_{Cu} = 0,1278 \text{ nm} \quad r_{Ag} = 0,1444 \text{ nm}$$

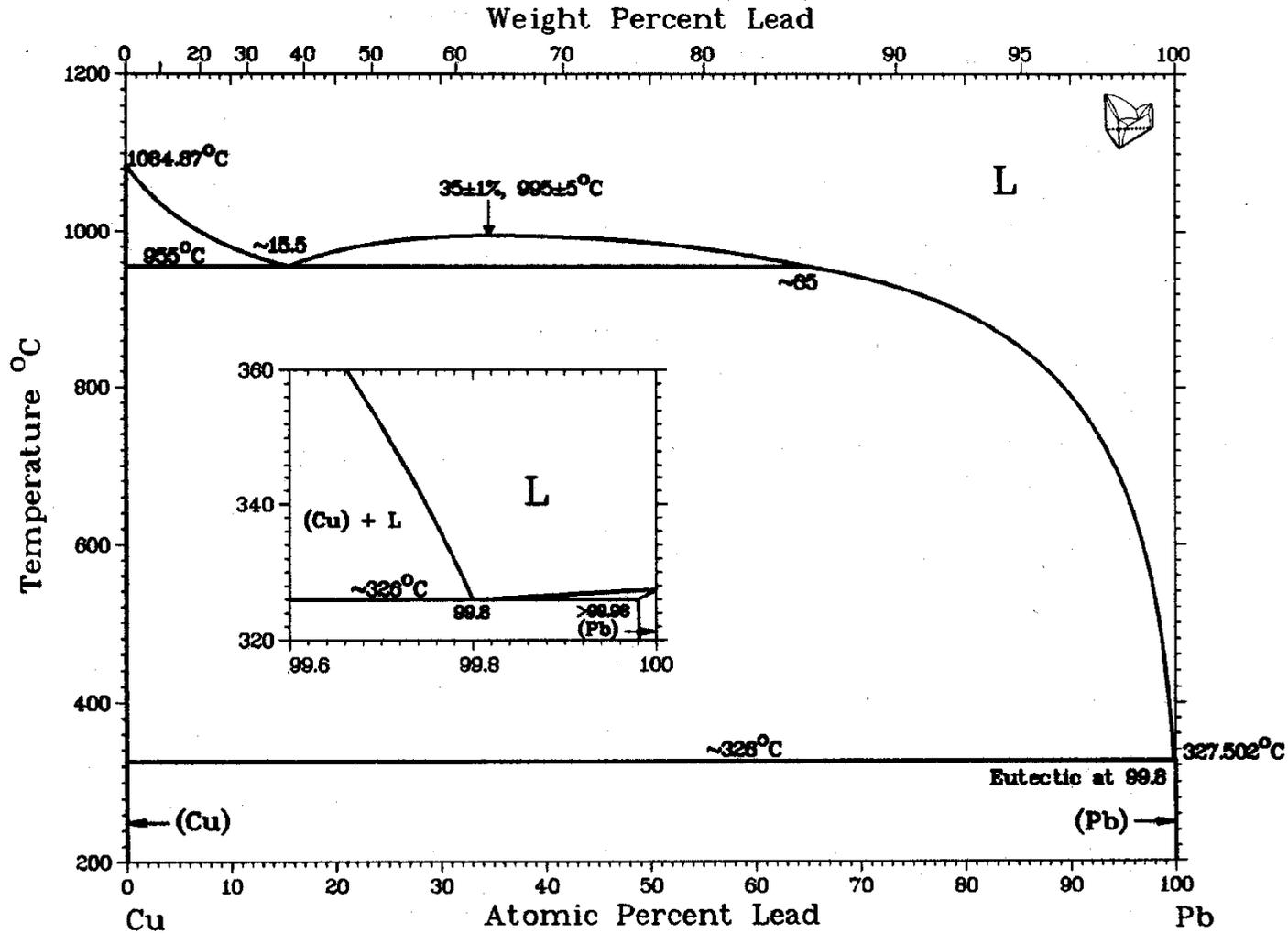


Diagrama de fases do sistema Cu-Pb

$$r_{Cu} = 0,1278 \text{ nm} \quad r_{Pb} = 0,1750 \text{ nm}$$

EX: Sistema Eutético Pb-Sn

- Para uma liga com 40 %p Sn – 60 %p Pb a 150°C, temos...

-- fases presentes: $\alpha + \beta$

--composição das fases:

$$C_o = 40 \text{ \% peso Sn}$$

$$C_\alpha = 11 \text{ \% peso Sn}$$

$$C_\beta = 99 \text{ \% peso Sn}$$

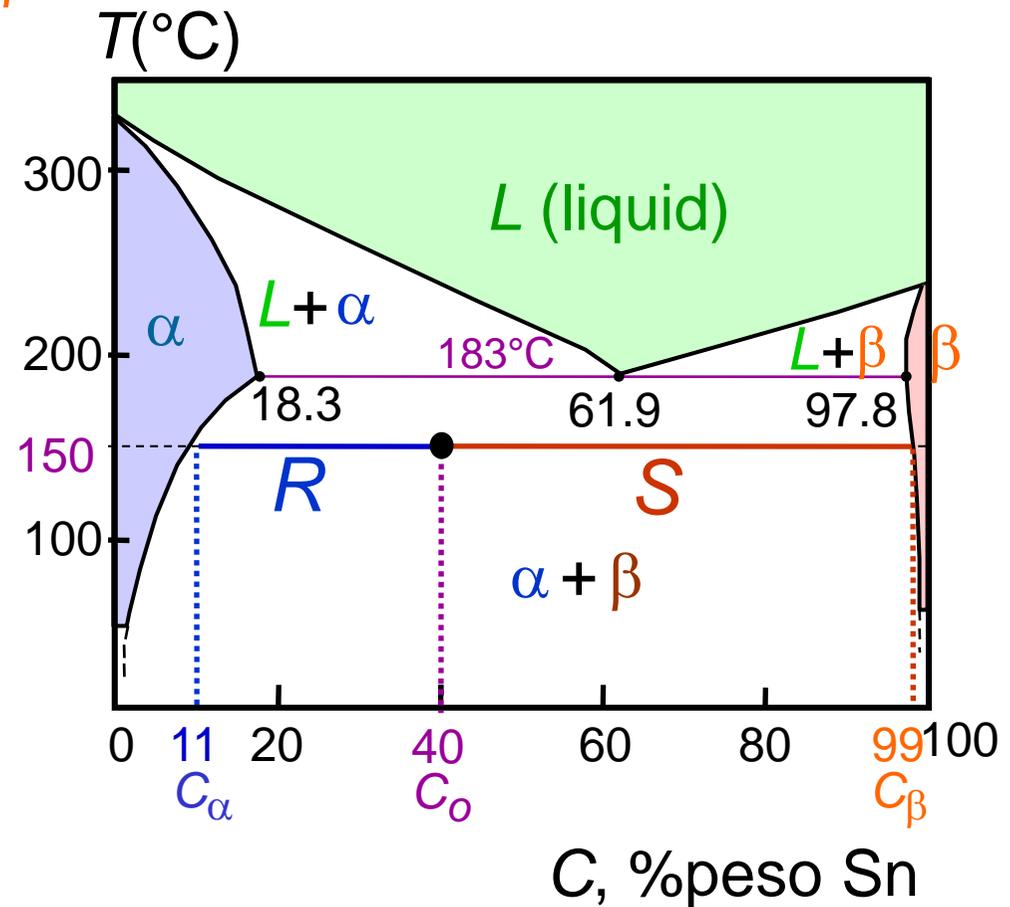
-- Qtde de cada fase:

$$W_\alpha = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\beta - C_o}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{99 - 40}{99 - 11} = \frac{59}{88} = 67 \%$$

$$W_\beta = \frac{R}{R+S} = \frac{C_o - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{40 - 11}{99 - 11} = \frac{29}{88} = 33 \%$$



EX: Sistema Eutético Pb-Sn

- Para uma liga com 40 %p Sn – 60 %p Pb a 220°C, temos...

-- fases presentes : $\alpha + L$

-- composição das fases : $T(^{\circ}\text{C})$

$$C_o = 40 \text{ \% peso Sn}$$

$$C_{\alpha} = 17 \text{ \% peso Sn}$$

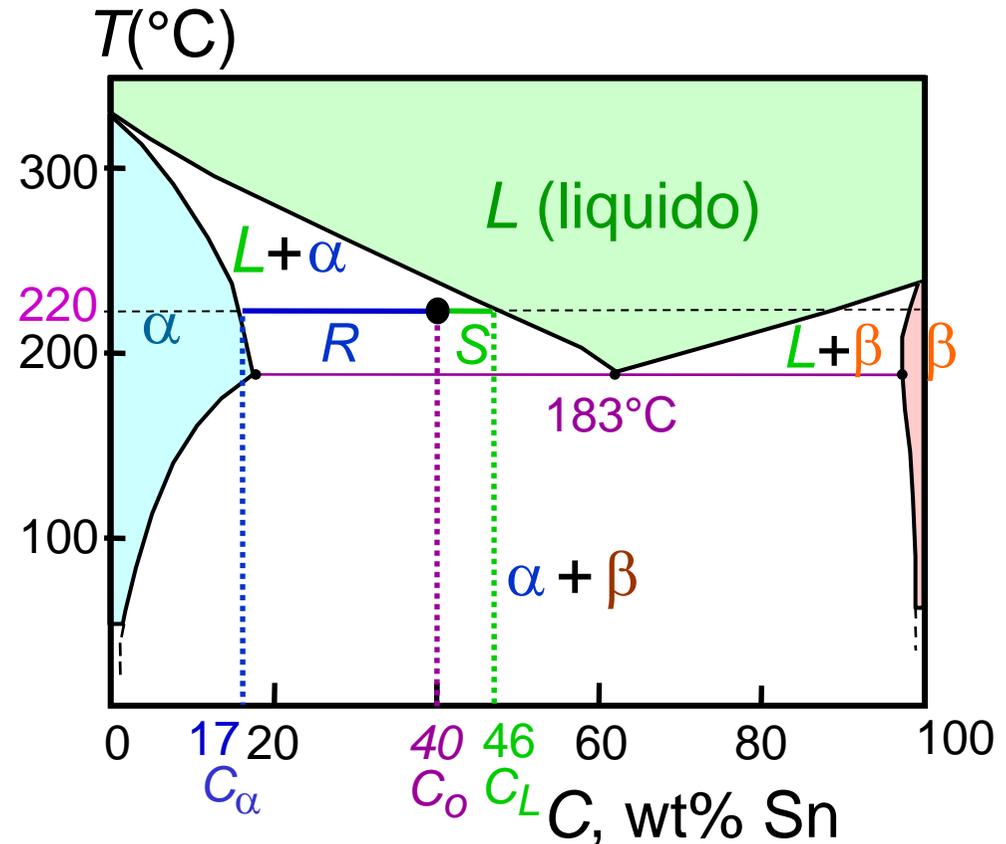
$$C_L = 46 \text{ \% peso Sn}$$

-- Qtde de cada fase :

$$W_{\alpha} = \frac{C_L - C_o}{C_L - C_{\alpha}} = \frac{46 - 40}{46 - 17}$$

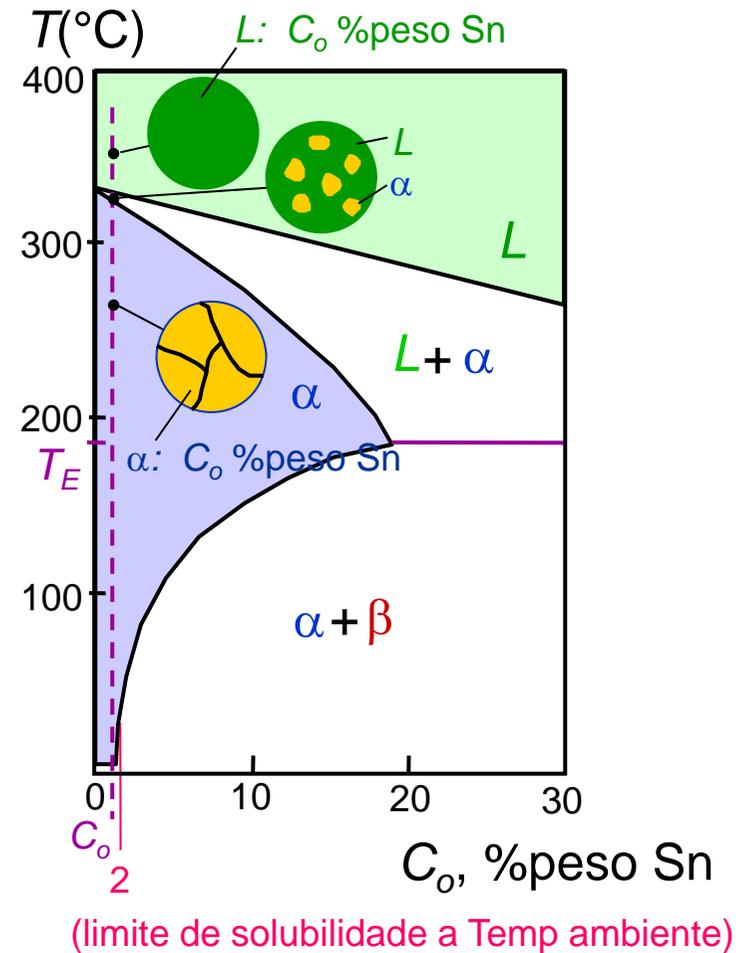
$$= \frac{6}{29} = 21 \%$$

$$W_L = \frac{C_o - C_{\alpha}}{C_L - C_{\alpha}} = \frac{23}{29} = 79 \%$$



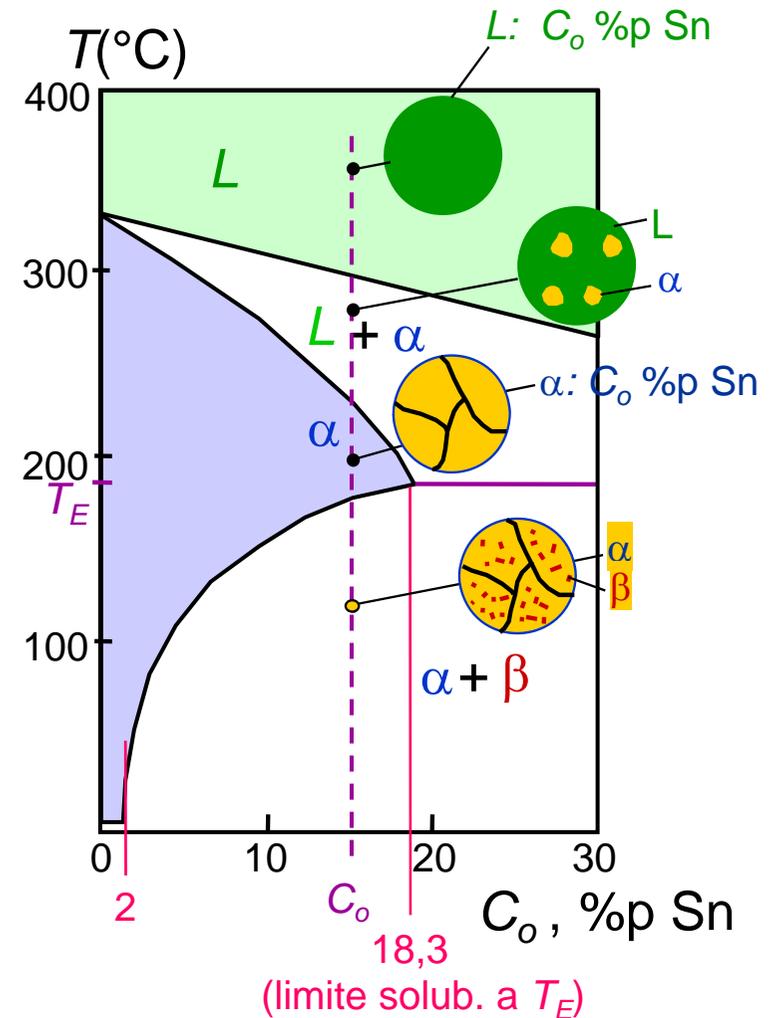
Microestruturas em Sistemas Eutéticos:

- $C_0 < 2$ %peso Sn
- Resultados:
 - L
 - L + α
 - policristais de grãos α
i.e., apenas uma fase sólida.



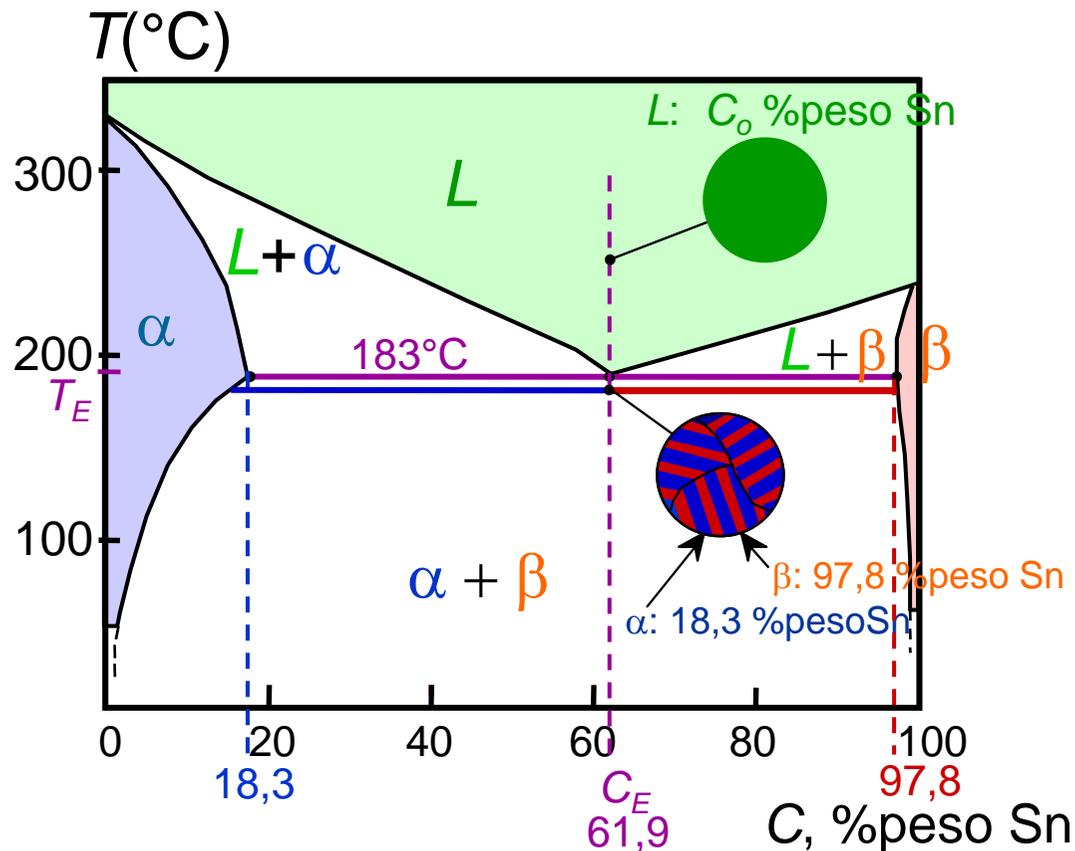
Microestruturas em Sistemas Eutéticos:

- $2 \%p \text{ Sn} < C_o < 18,3 \%p \text{ Sn}$
- Resultados:
 - L
 - L + α
 - apenas α
 - finalmente duas fases
 - α policristalino
 - inclusões finas de fase β



Microestruturas em Sistemas Eutéticos:

- $C_0 = C_E$
- Resultados: microestrutura Eutética (estrutura lamelar)
 - camadas alternadas (lamelares) de cristais de α e β .

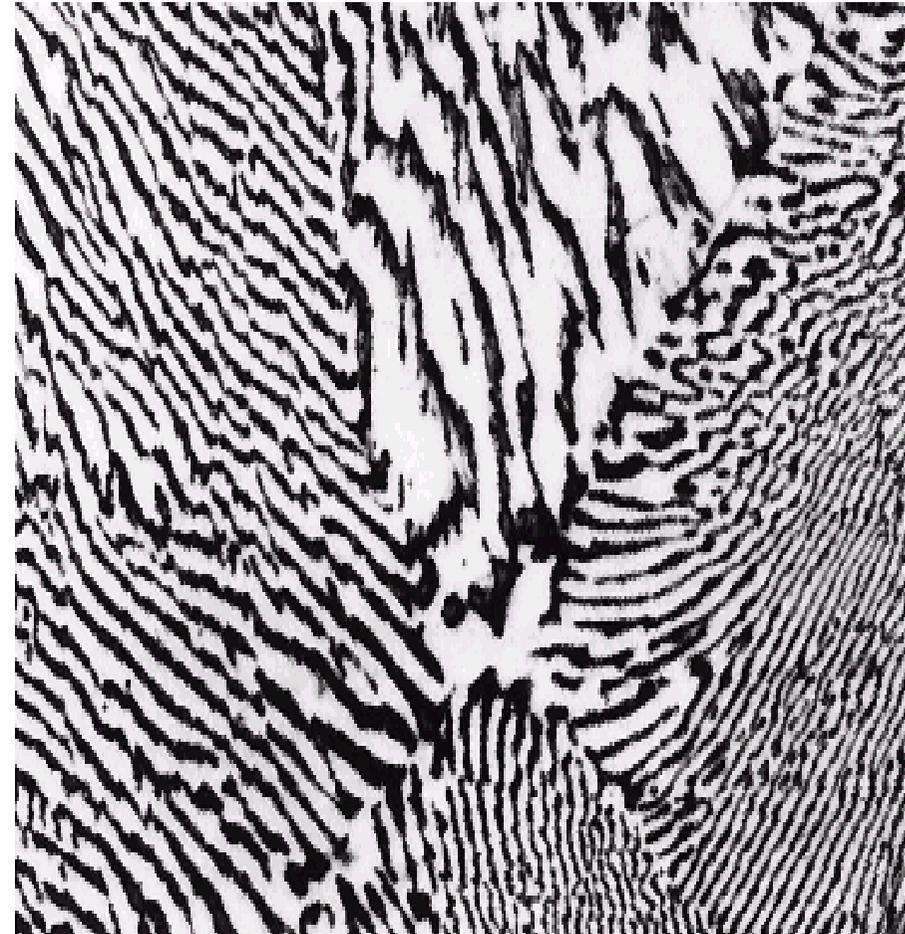
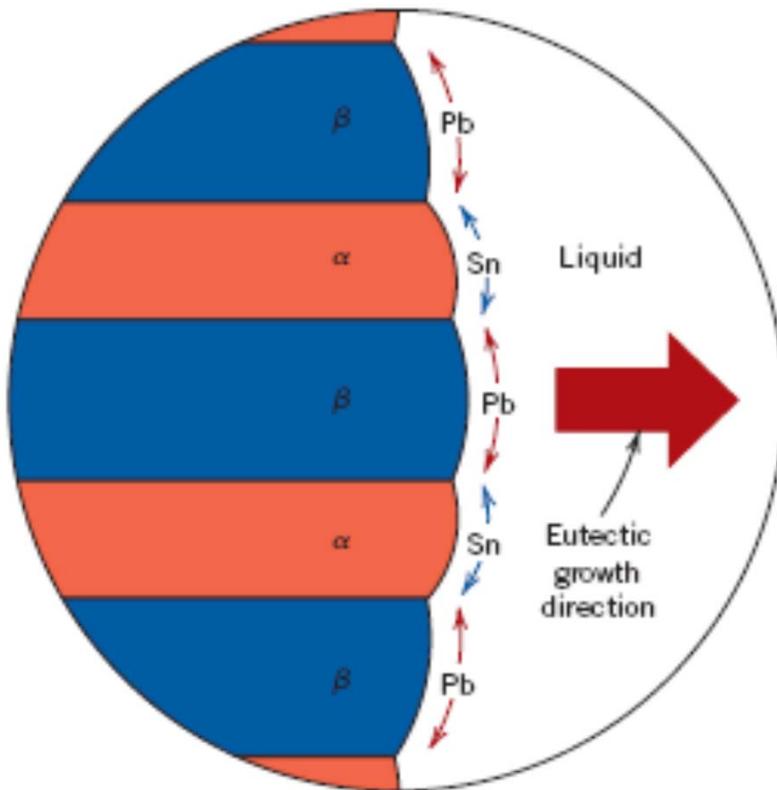


Micrografia de microestrutura eutética Pb-Sn

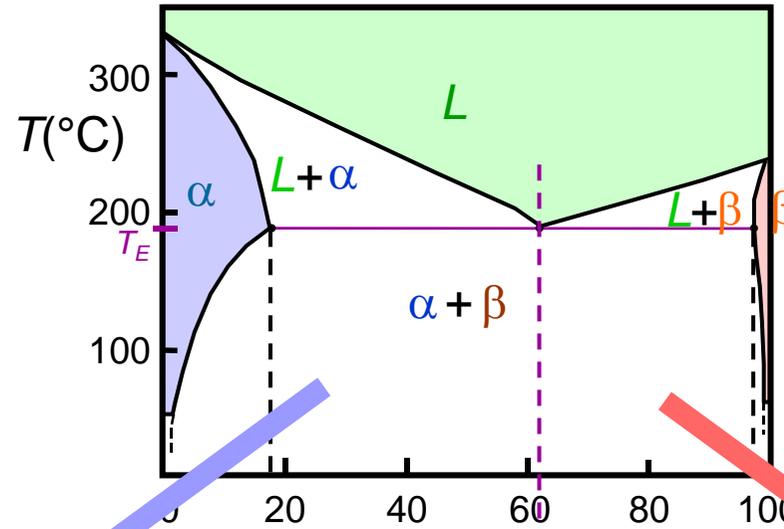


160 μm

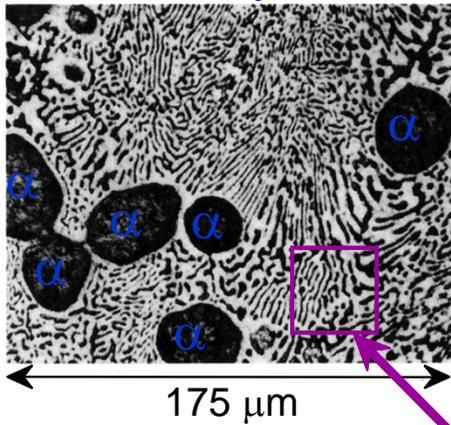
Estrutura Eutética Lamelar



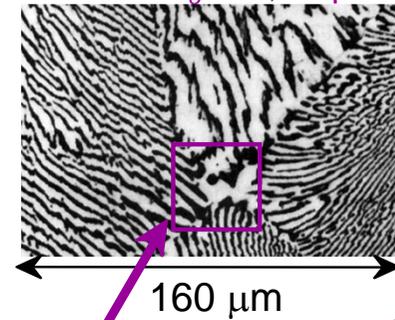
Hipoeutético & Hipereutético



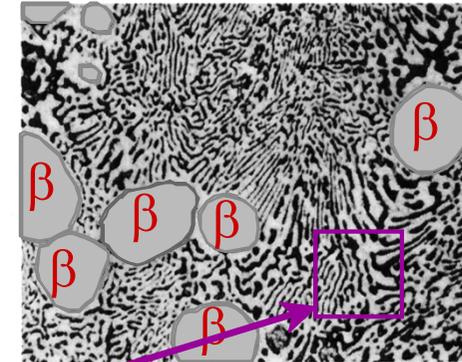
hipoeutético: $C_0 = 50\% \text{p Sn}$



eutético: $C_0 = 61,9\% \text{p Sn}$

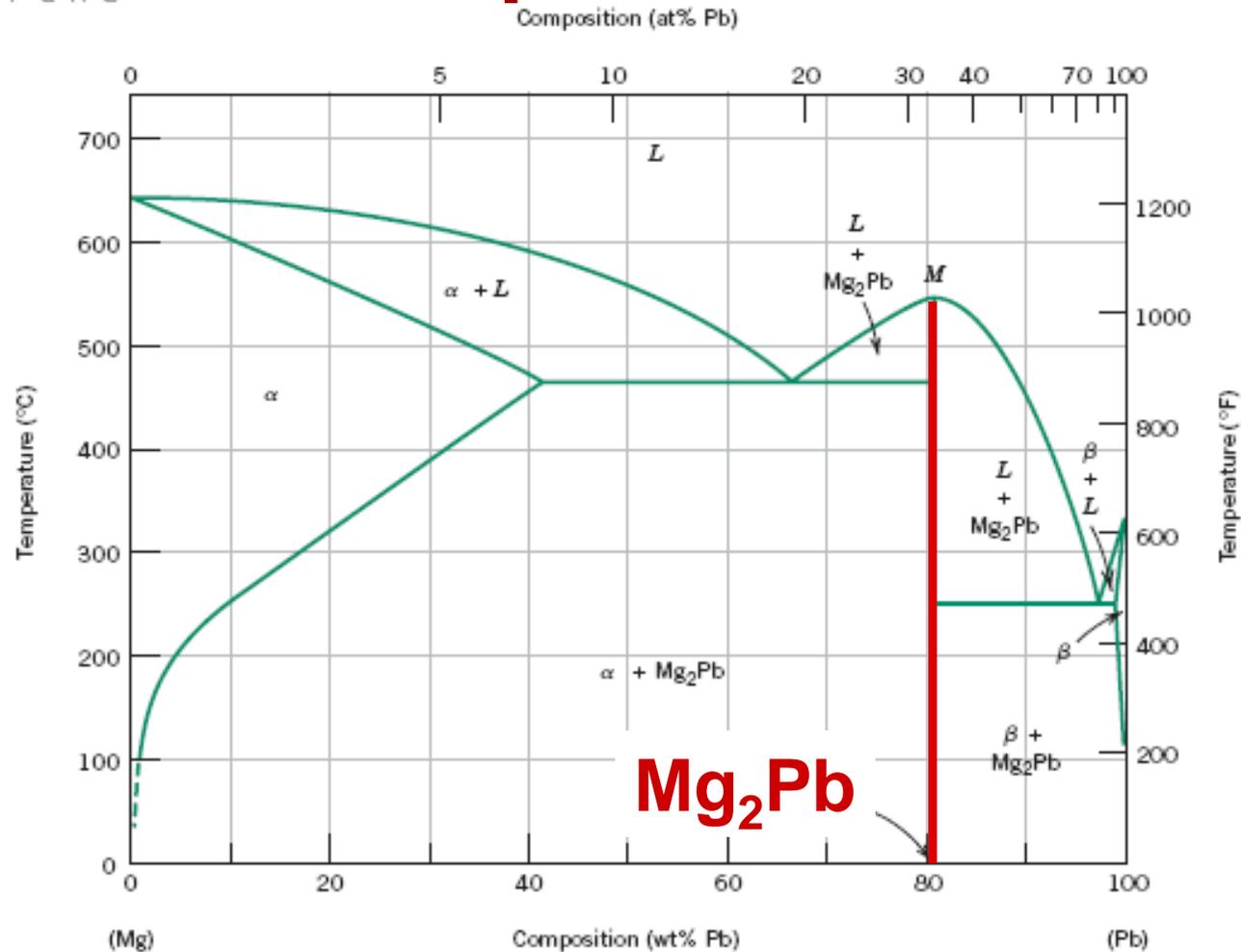


hipereutético: (apenas ilustração)



eutético micro-constituente

Compostos Intermetálicos



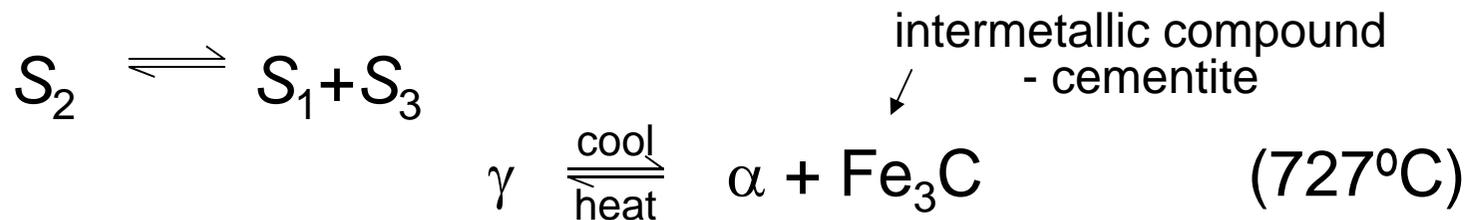
Composto intermetálico forma uma linha – não uma área –
composição estequiométrica exata

Eutetóide & Peritético

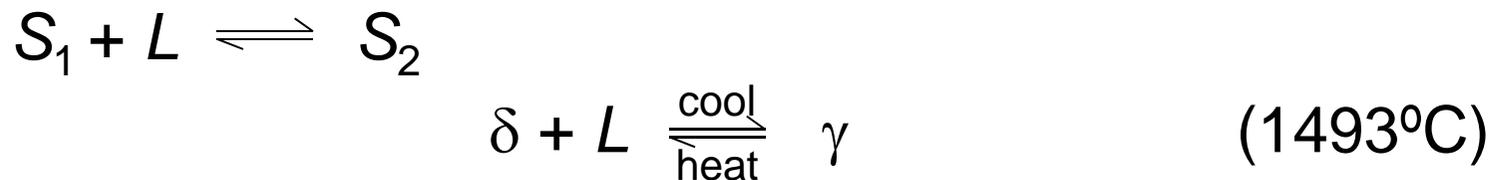
- Eutético



- Eutetóide



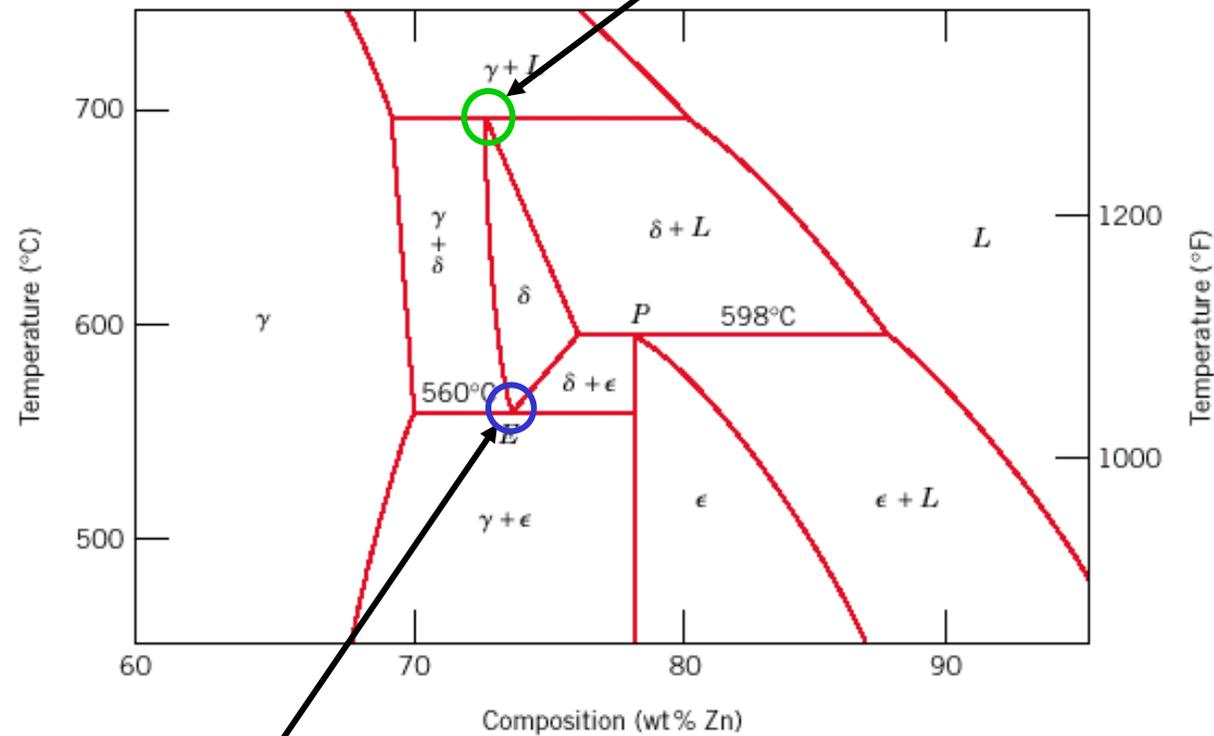
- Peritético



Eutetóide & Peritético

Diagrama Fase Cu-Zn

Transição Peritética $\gamma + L \rightleftharpoons \delta$



Transição Eutetóide $\delta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$

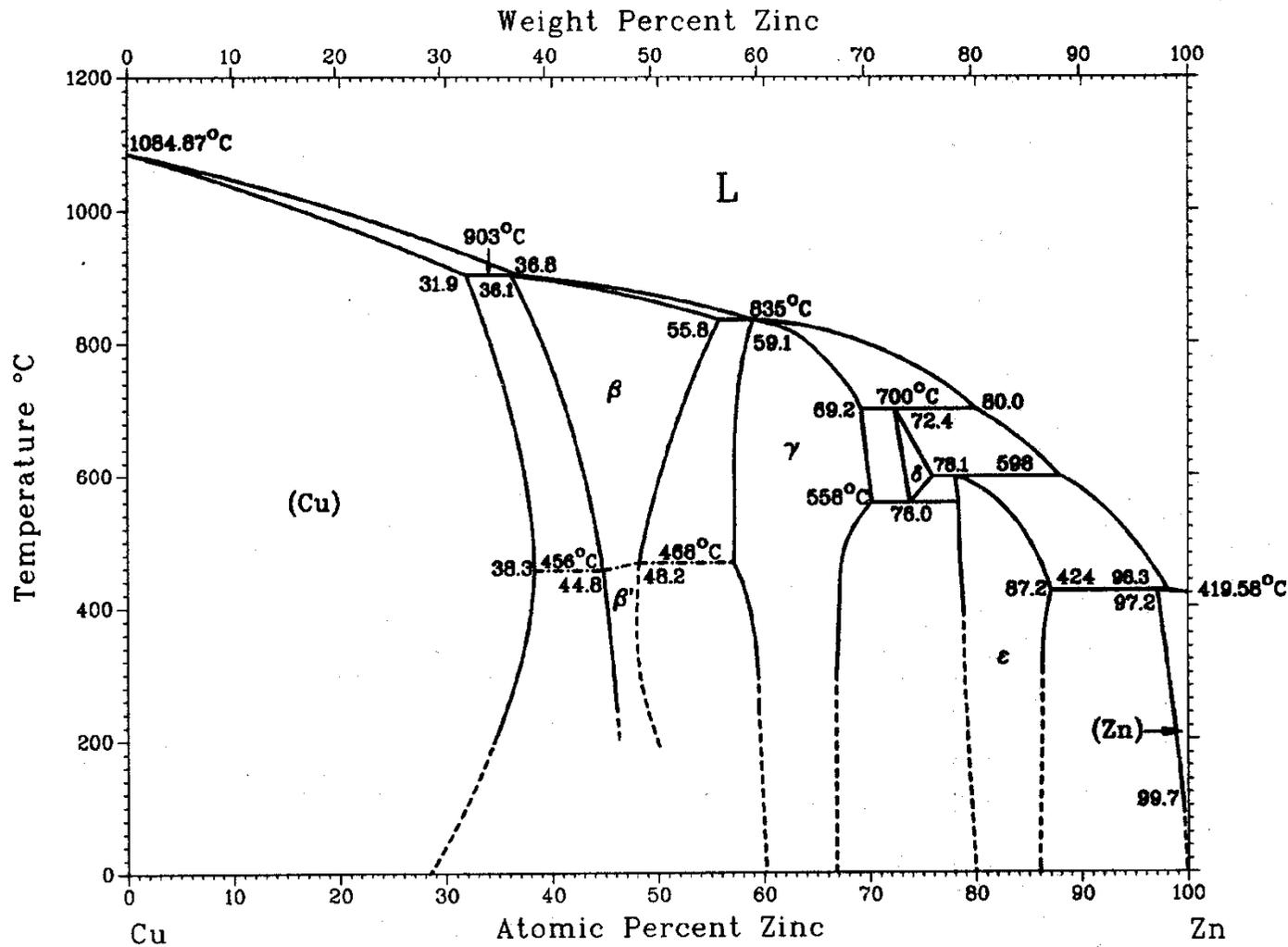


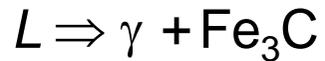
Diagrama de fases do sistema Cu-Zn

$$r_{\text{Cu}} = 0,1278 \text{ nm} \quad r_{\text{Zn}} = 0,1332 \text{ nm}$$

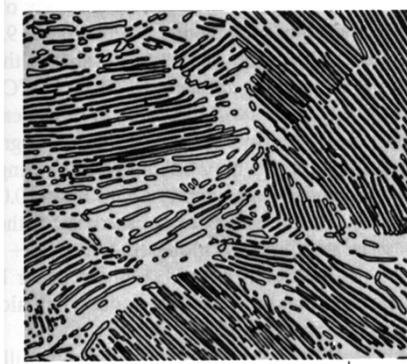
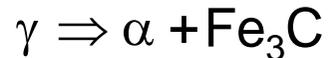
Diagrama de Fase Ferro-Carbono (Fe-C)

- 2 pontos importantes

-Eutético (A):

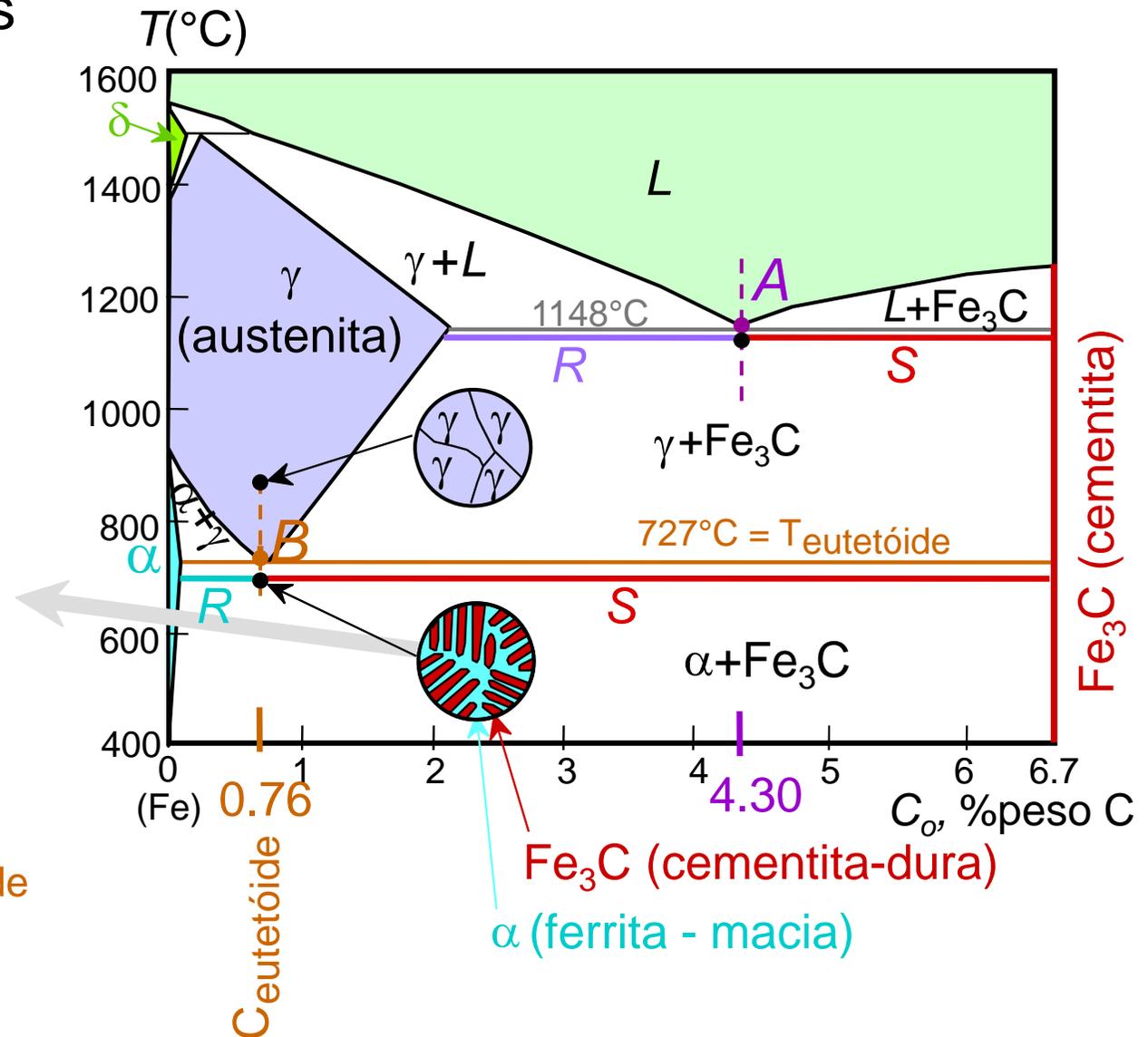


-Eutetóide (B):

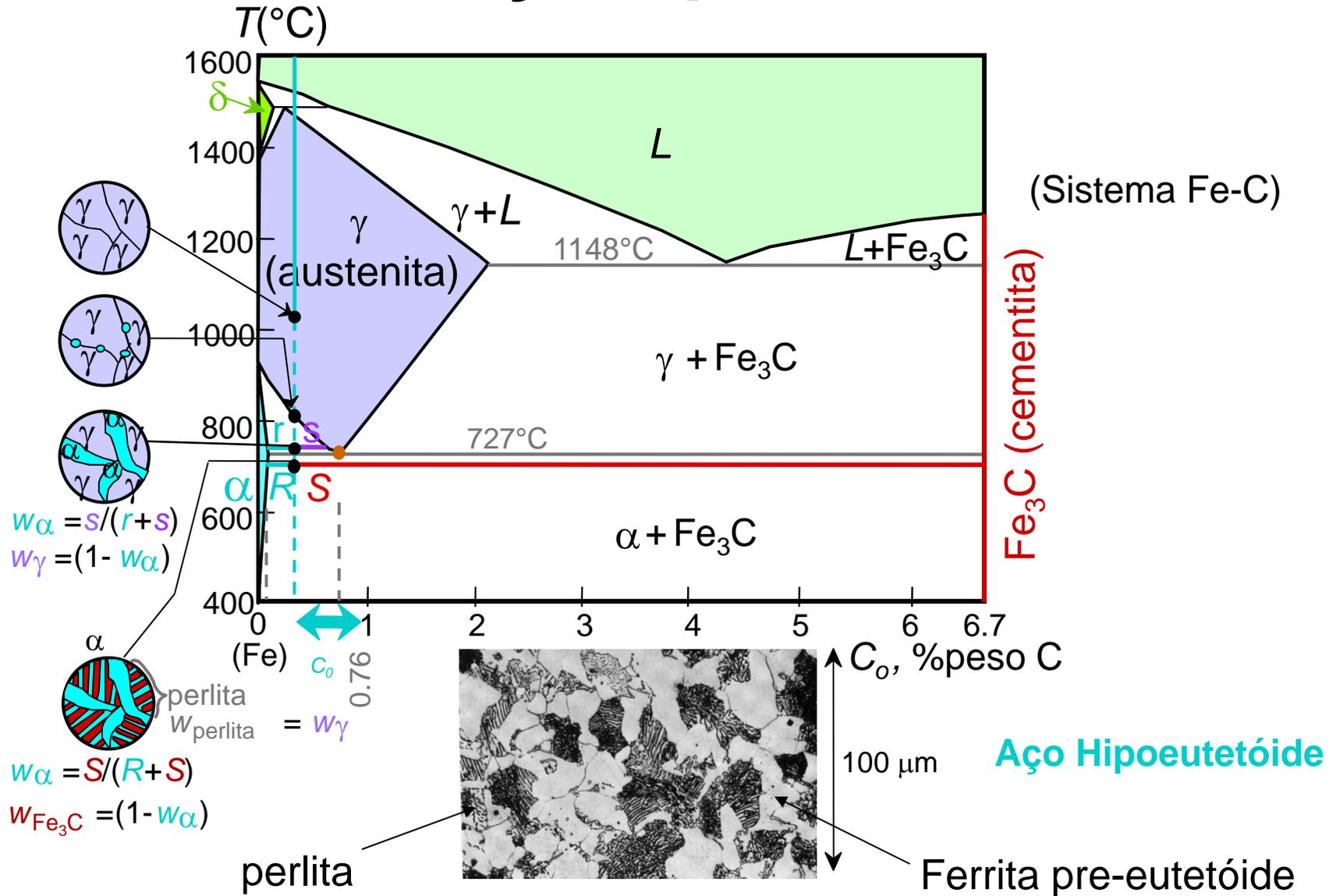


120 μm

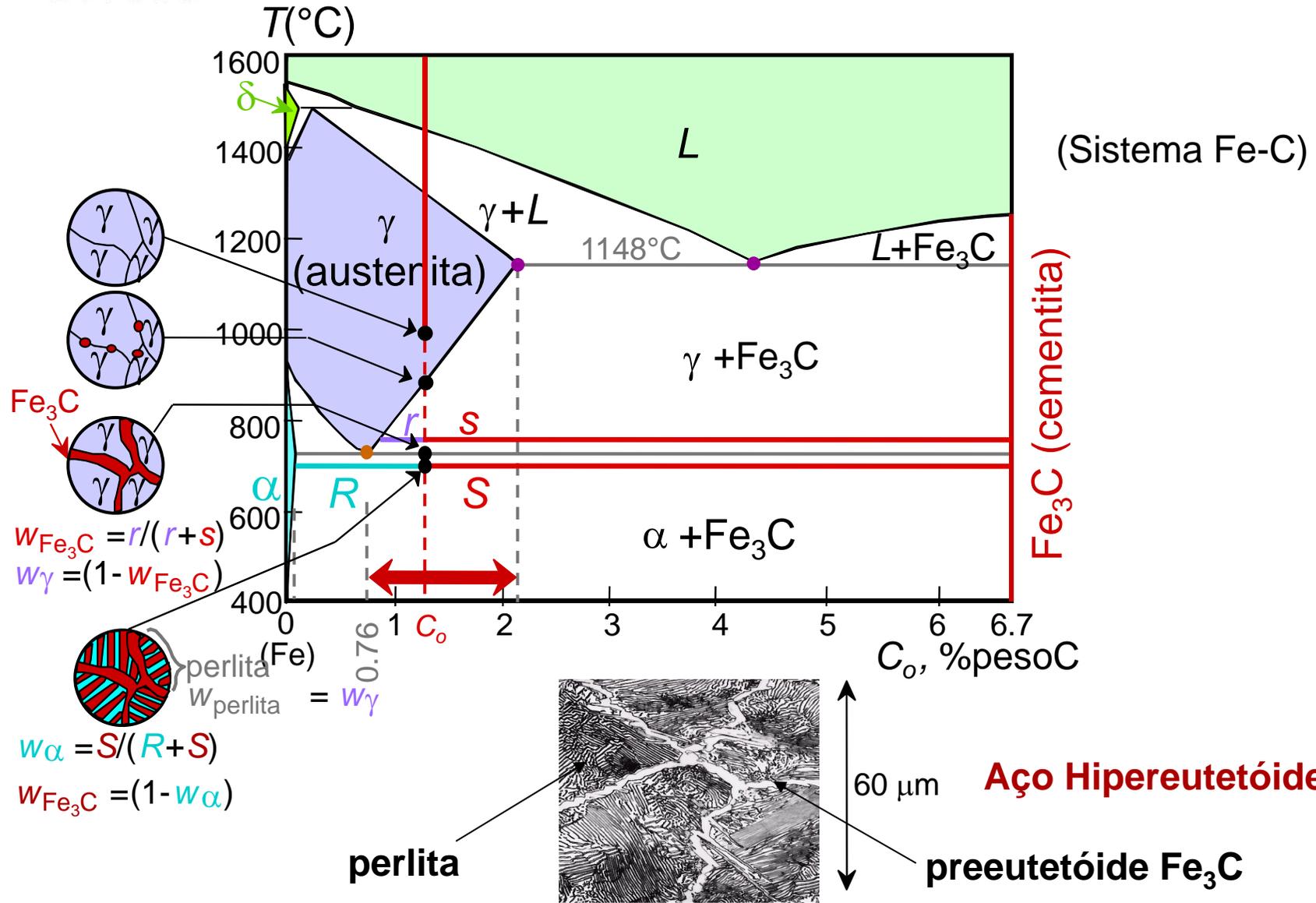
Resultado: Perlita =
Camadas alternadas de
 α de Fe_3C



Aço Hipoeutetóide

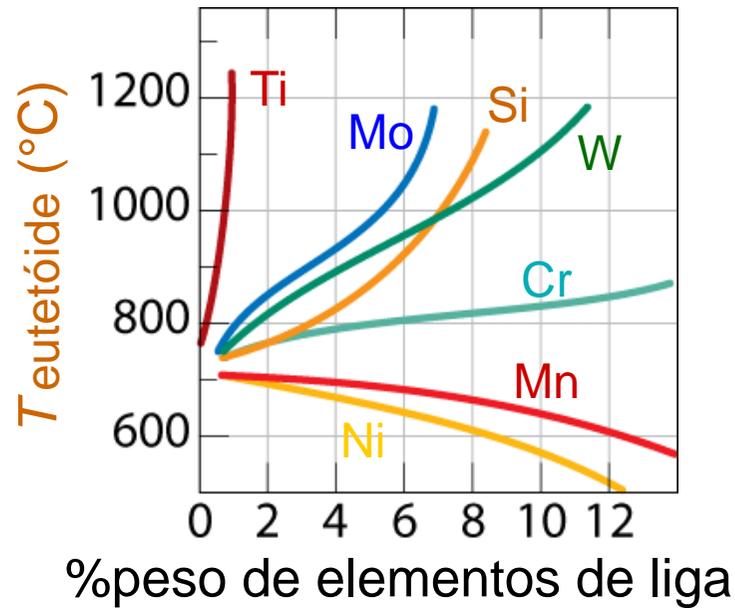


Aço Hipereutetóide

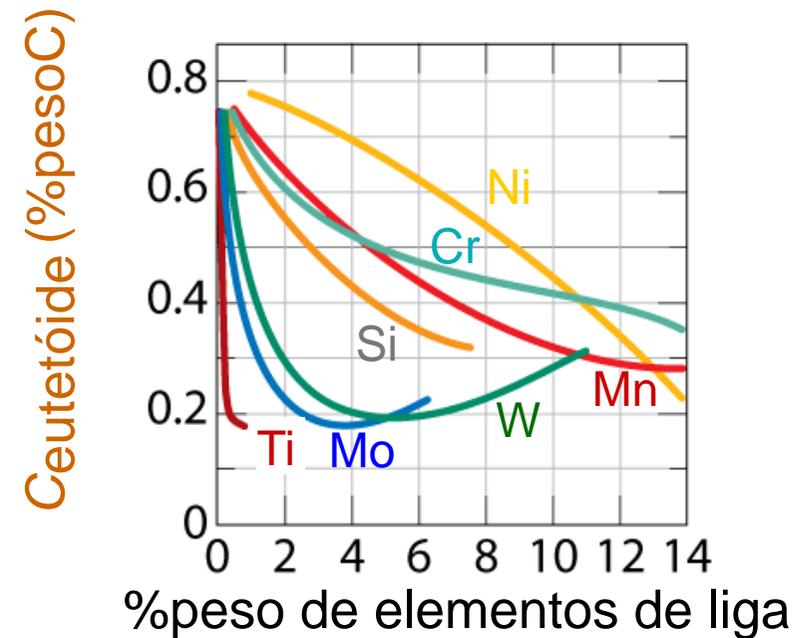


Aços ligados com mais elementos

- Mudanças na $T_{\text{eutetóide}}$



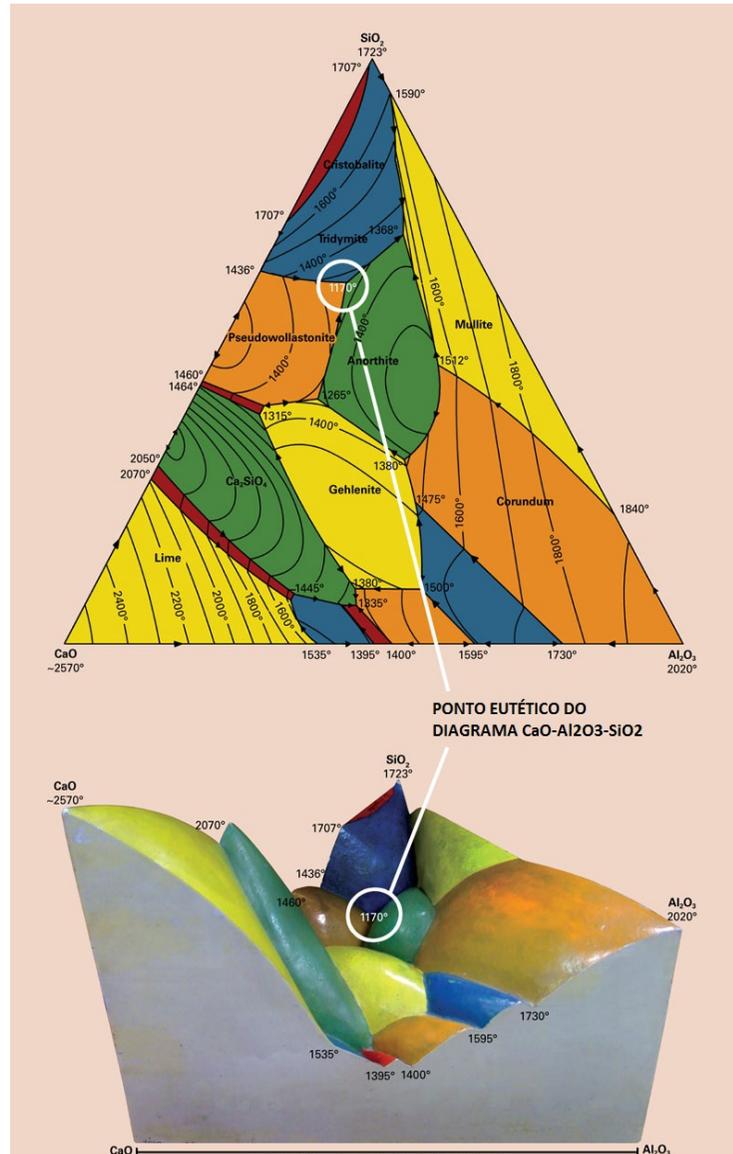
- mudanças na $C_{\text{eutetóide}}$:





Composição da escória em aços

- A escória adicionada no Refino tem a função tanto de proteção térmica (evitar perda de temperatura) quanto proteção atmosférica (evitar reoxidação), mas também pode ter a função de captação de inclusões.
- Os principais insumos de escórias são: cal (CaO), a fluorita (CaF_2), a alumina (Al_2O_3), o óxido de magnésio (MgO), ou mais recentemente escórias pré-fundidas, escórias sintéticas em que, além da mistura mecânica dos componentes, é realizada também uma pré-fusão.
- A utilização única ou combinada destes compostos fica a cargo dos engenheiros de processos, que são os responsáveis por desenhar o roteiro a ser seguido. Normalmente, seguem os diagramas quaternários $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$, mas na prática são utilizados os ternários da combinação destes elementos.
- A composição da escória está diretamente ligada à formação de inclusões. Deseja-se evitar escórias de alto ponto de fusão, sólidas, com interação ruim com o aço, e pouca ou nenhuma captação de inclusões. Busca-se portanto escórias líquidas nas temperaturas de processamento (1550°C a 1650°C), com boa interação com o aço e que preferencialmente captem inclusões.



Composição da escória em aços

Diagrama ternário em corte isotérmico e em vista tridimensional do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂, evidenciando a região de menor ponto de fusão (Dave Finkelburg. How Glazes Melt: In Search of the Elusive Eutectic. *Ceramic Starts Daily*. [Online] Dezembro 09, 2009. <http://ceramicartsdaily.org/wp-content/uploads/2009/11/ternary-diagram-large.jpg>).