



Introdução a Ciência dos Materiais

Diagrama de fases

Professora: Maria Ismenia Sodero

maria.ismenia@usp.br



O que você vai aprender?

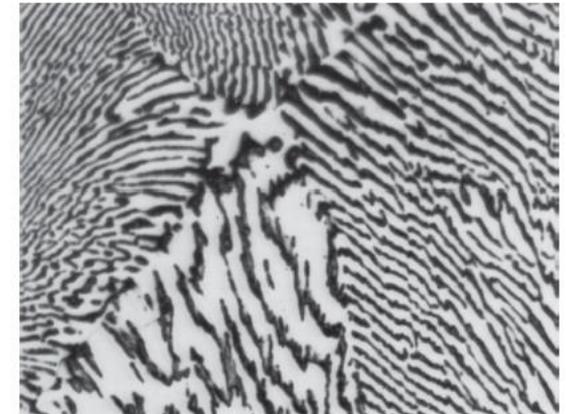
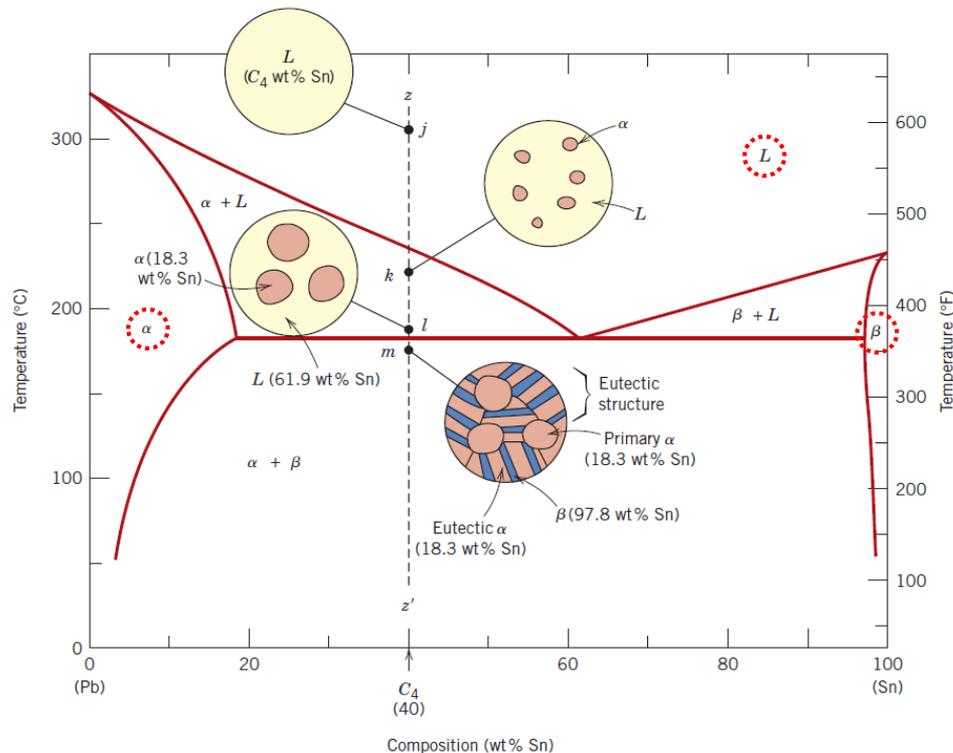
- definição de “fase”;
- curva de resfriamento;
- diagramas de equilíbrio de sistemas binários;
- equilíbrio de formação e decomposição de fases.
- exemplos de diagramas de fases relacionados com a microestrutura dos materiais.

Diagramas de fases

Um diagrama de fases é um “*mapa*” que mostra quais fases são as *mais estáveis* nas diferentes *composições, temperaturas e pressões*.

Um diagrama de fases mostra as fase e suas composições em qualquer combinação de temperatura e composição da liga dentro dos limites do diagrama.

Forte correlação entre a **MICROESTRUTURA** e as **PROPRIEDADES**;



A microestrutura de uma solda macia eutética resfriada lentamente (38%Pb-62%Sn), consiste de uma estrutura lamelar de solução sólida rica em estanho (branca) e solução sólida rica em chumbo (escura).

Exemplo de Diagrama de Fases do Sistema Pb-Sn



Limite de solubilidade

A concentração máxima de soluto que pode ser adicionada ao solvente sem que ocorra a formação de uma nova fase, ou seja, concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida.

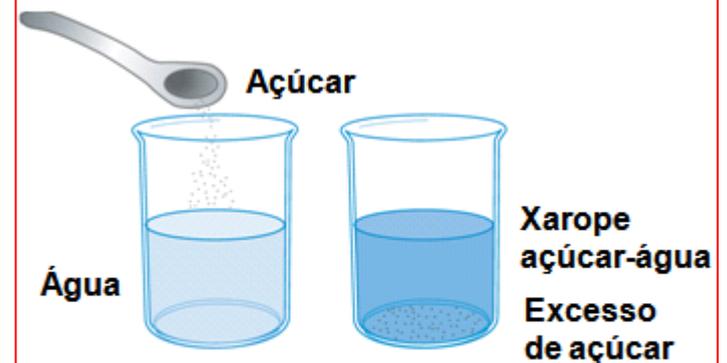
→ Quando o limite de solubilidade é ultrapassado forma-se uma segunda fase com composição e estrutura cristalina diferente.



Água e álcool possuem solubilidade ilimitada



Óleo e água são insolúveis



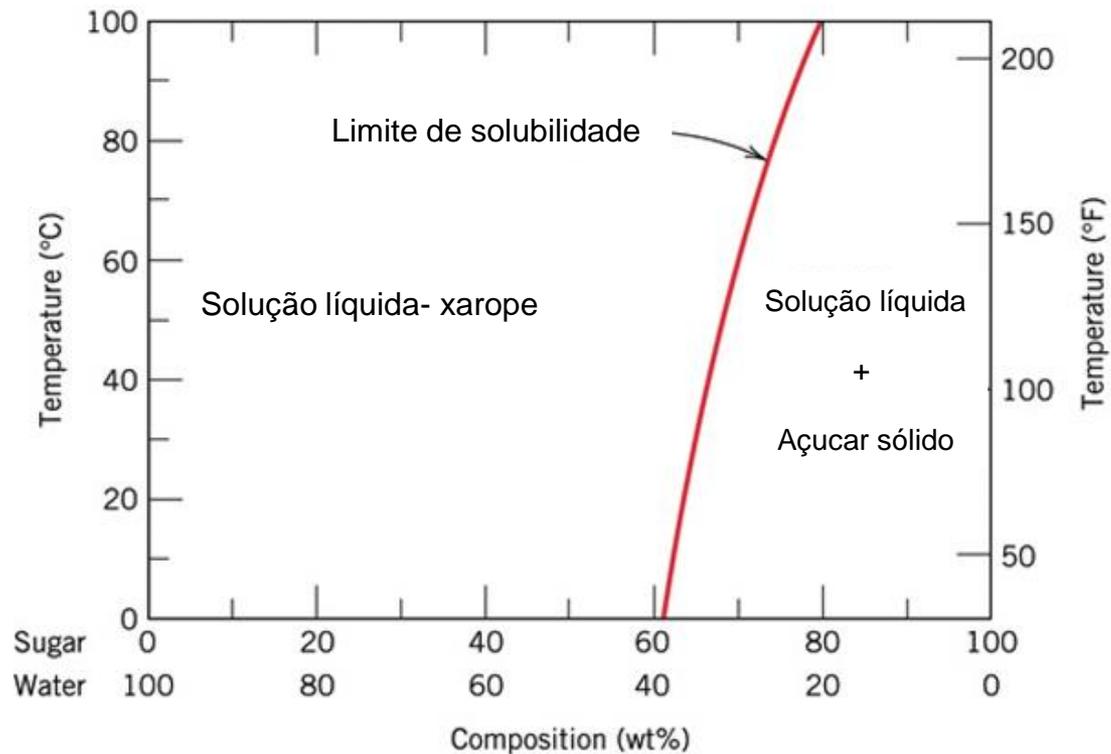
Açúcar e água possuem solubilidade limitada



Limite de solubilidade

Existe uma concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida;

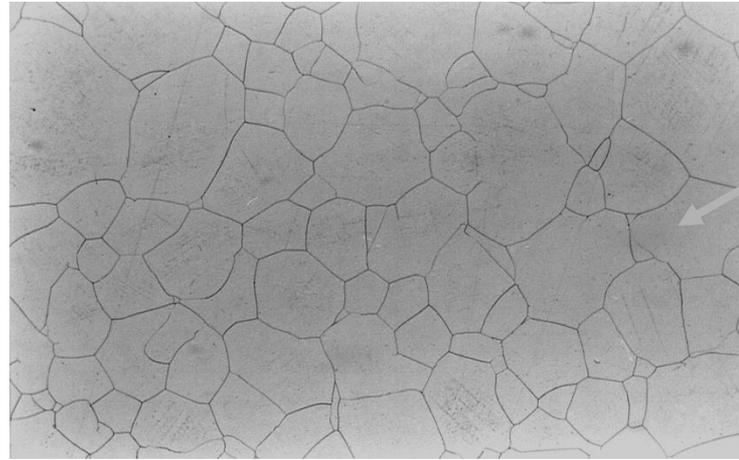
Além deste limite de solubilidade, resulta na formação de uma outra solução sólida ou de um outro composto que possui uma composição diferente.





LIGAS METÁLICAS

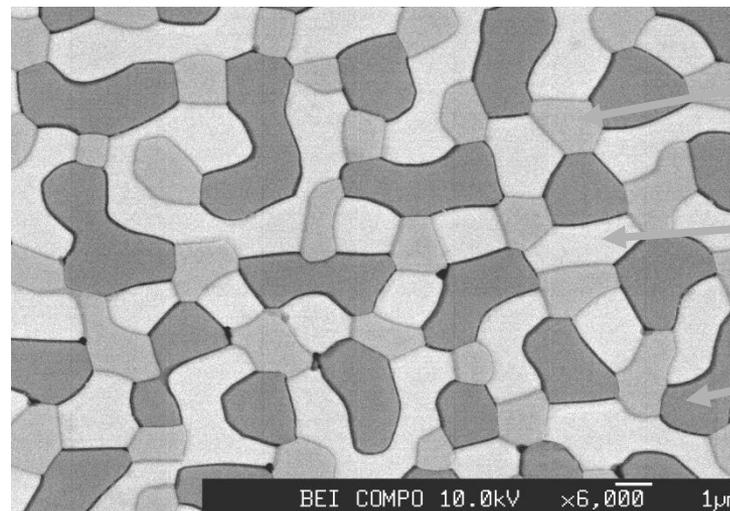
Micrografia mostrando uma única fase:



Austenita

Austenita: fase presente em aços carbono. Em aços eutetóides (aços com 0,76%p C), é estável em temperaturas entre 727°C e 1493°C.

Micrografia mostrando três fases:



AlNbNi

Nb₂Al

Al₃Nb

BEI COMPO 10.0kV x6,000 1µm



Diagramas de fase de substância pura

Ponto: equilíbrio trifásico
Linha: equilíbrio bifásico

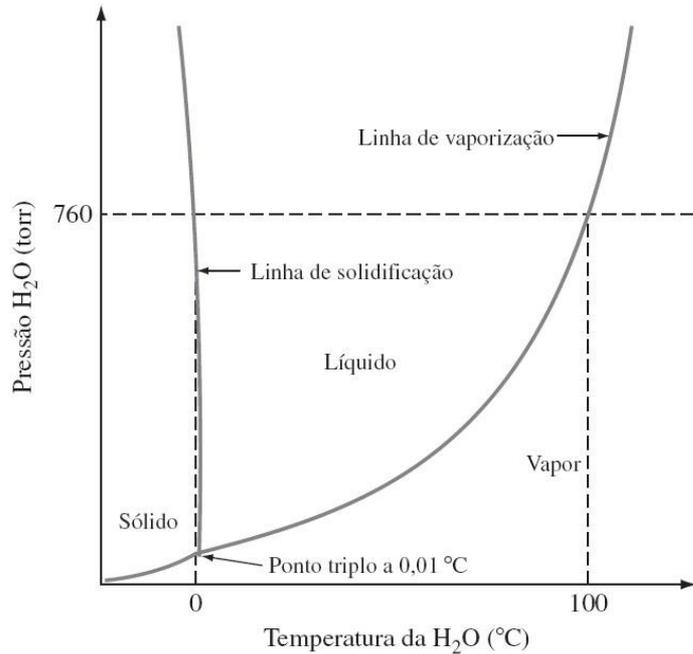


Diagrama aproximado de pressão-temperatura PT para a água pura

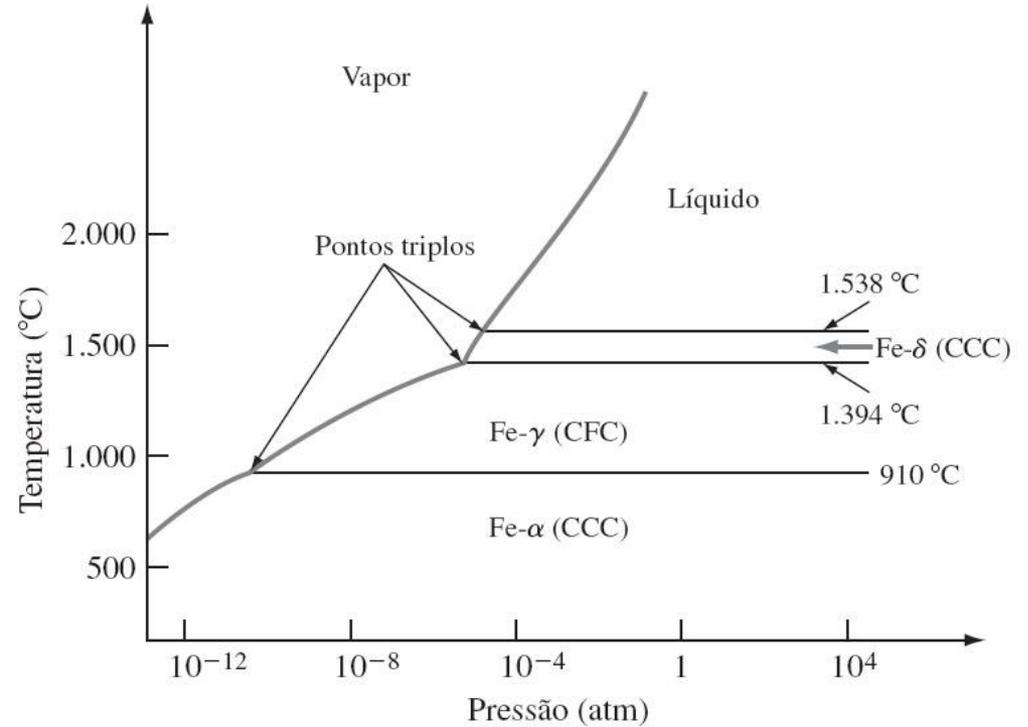


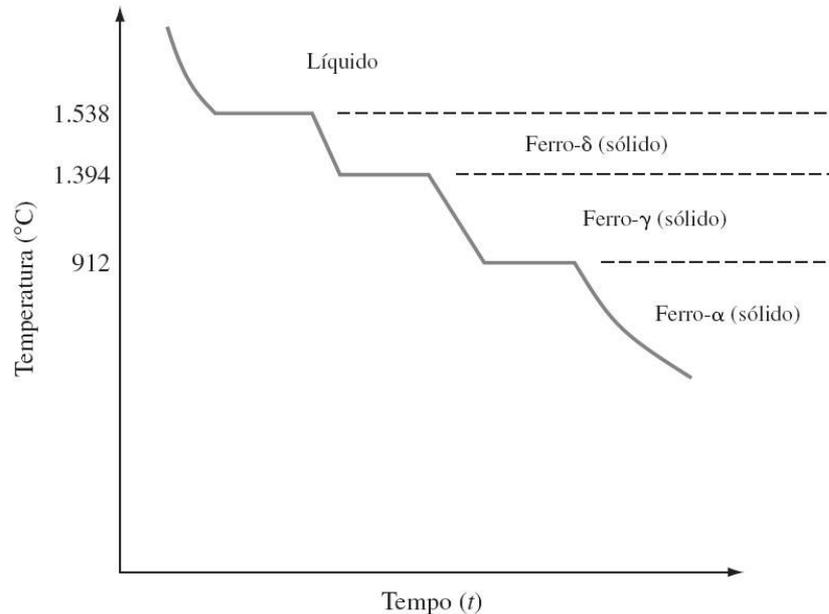
Diagrama aproximado pressão-temperatura PT para o ferro puro



Análise térmica da solidificação: metal puro

As curvas de resfriamento podem ser usadas para determinar as T de transformação das fases;

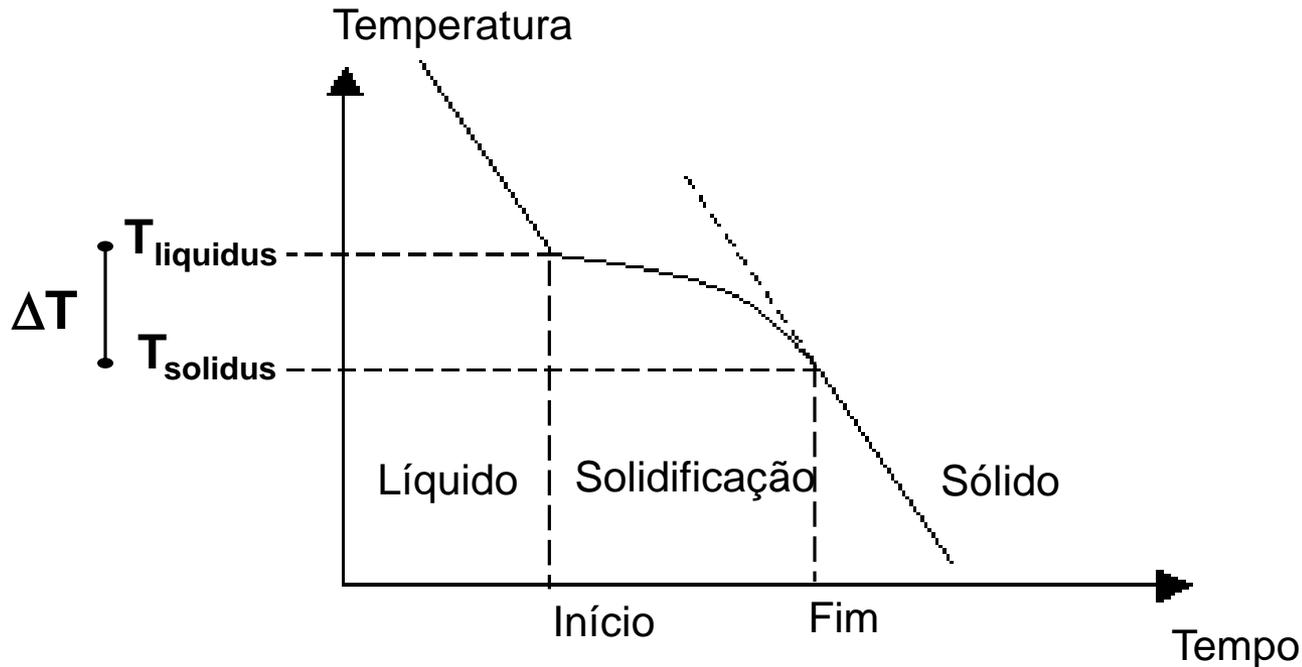
Solidificação ocorre em uma **TEMPERATURA CONSTANTE**, a temperatura de fusão do metal (T_F).



Curva de resfriamento para um metal puro.



Análise térmica da solidificação: liga metálica



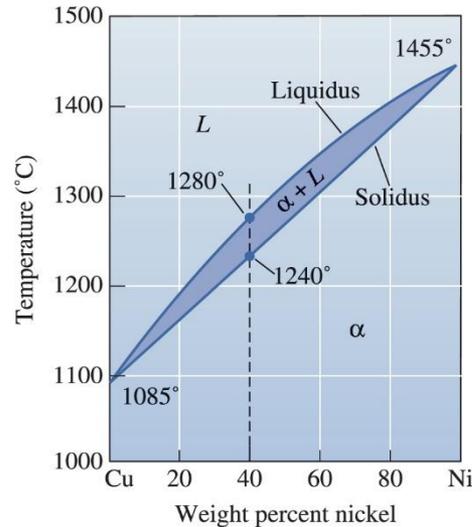
- a **solidificação** ocorre em um **INTERVALO DE TEMPERATURA (ΔT)**.

Temperatura liquidus = temperatura onde existe equilíbrio entre o líquido e os primeiros núcleos de sólido que se formaram. Acima desta temperatura a fase líquida é a fase estável.

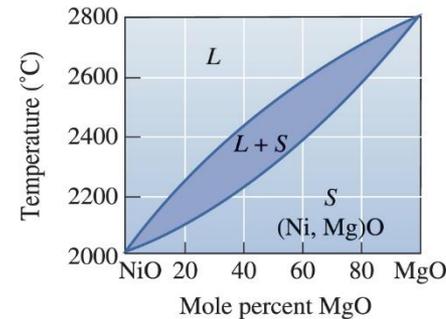
Temperatura solidus = temperatura abaixo da qual o material é completamente sólido.



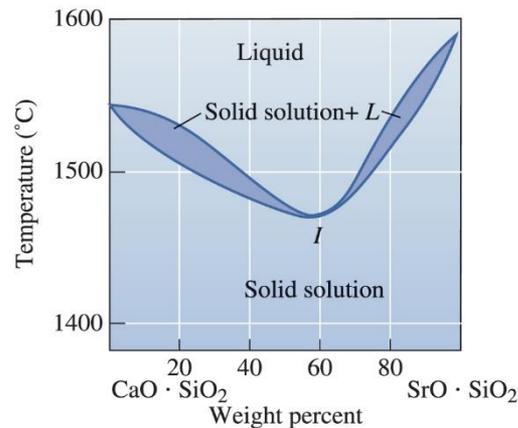
Diagramas isomorfo binário



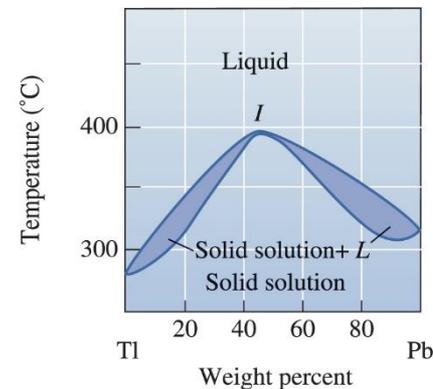
(a)



(b)



(c)

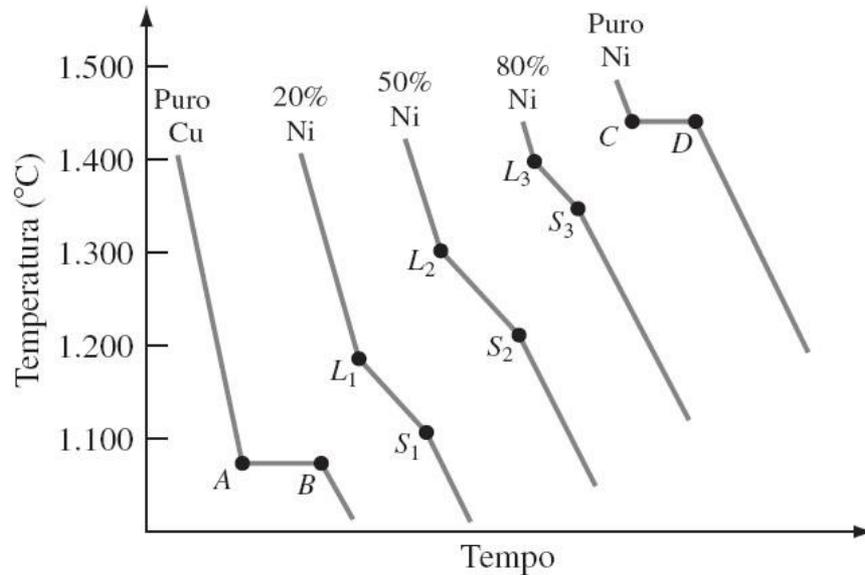


(d)

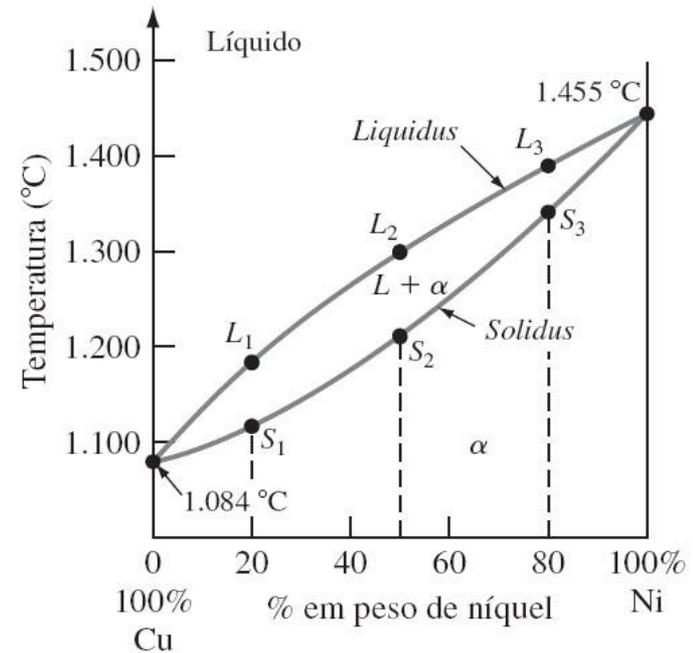
Diagramas de fases em equilíbrio dos sistemas. (a) Cu-Ni. As temperaturas liquidus e solidus são mostradas para uma liga Cu-40%Ni. (b) NiO-MgO (c) e (d) Sistemas de soluções sólidas com temperaturas máxima e mínima.



Como se constrói experimentalmente um diagrama de fases?



(a)



(b)

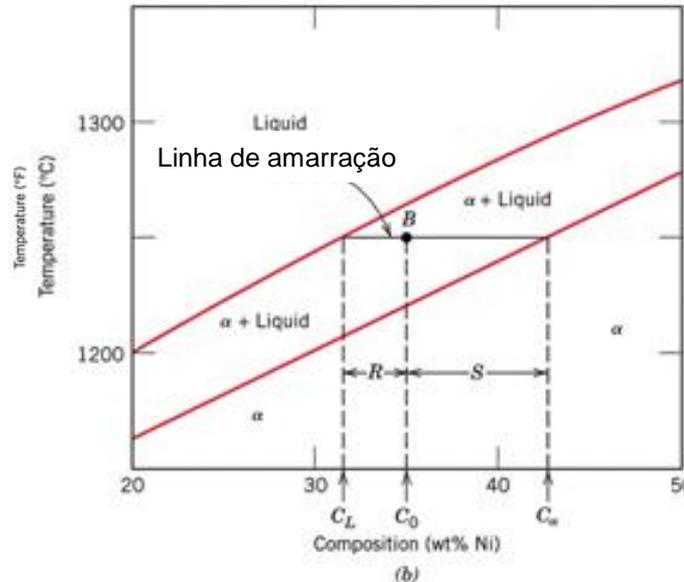
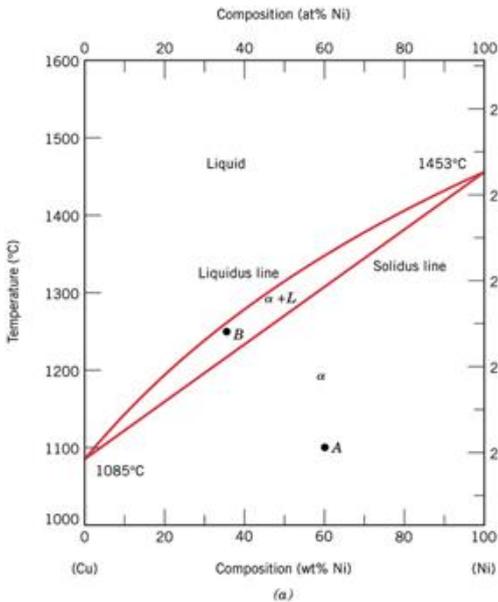
Construção do diagrama de equilíbrio de fases Cu-Ni a partir de curvas de resfriamento líquido-sólido. (a) curvas de resfriamento, (b) diagrama de equilíbrio de fases.



Interpretação de diagramas de fases

- Fases presentes;
- Determinação da **composição** das fases presentes;
- Determinação da **quantidade** das fases presentes: Regra da alavanca, é usada para se determinar as proporções das fases em equilíbrio em um campo de duas fases.

Consideremos W_L e W_α as frações mássicas, respectivamente, da fase líquida, L, e da fase sólida, α



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

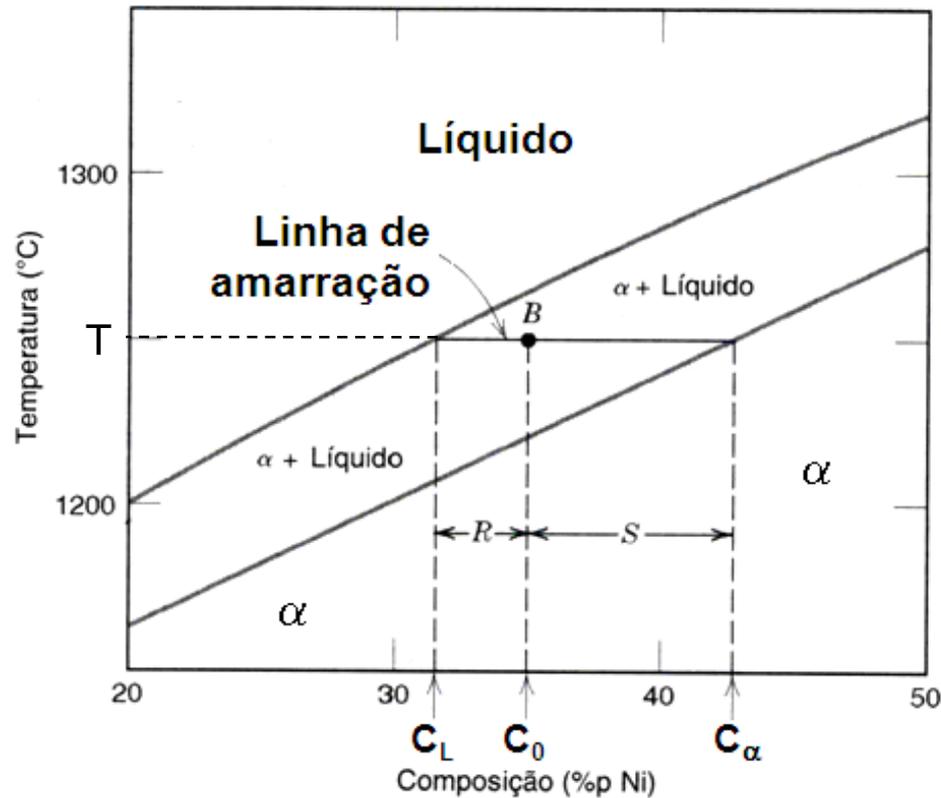
$$W_\alpha = \frac{R}{R+S}$$

$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

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



DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS FASES - Exemplo



C_0 : composição da liga $\longrightarrow C_0$: 35%p Ni, 65%p Cu

C_α : composição da fase α $\longrightarrow C_\alpha \rightarrow 42,5\%p$ Ni, $57,5\%p$ Cu

C_L : composição do líquido $\longrightarrow C_L \rightarrow 31,5\%p$ Ni, $68,5\%p$ Cu



DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DAS FASES

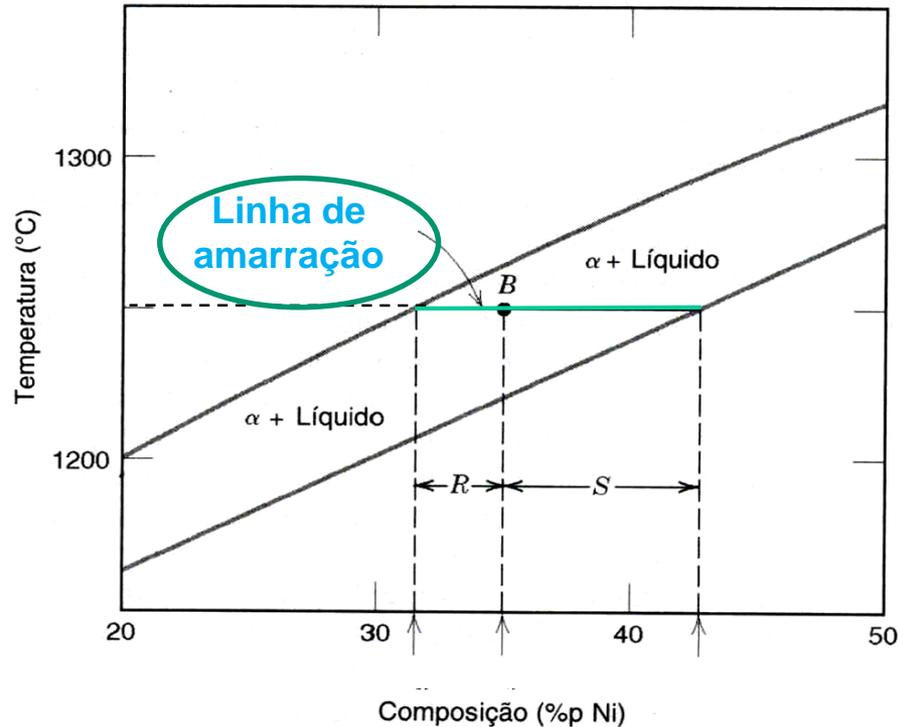
Aplicação da Regra da Alavanca:

1. A linha de amarração ou isoterma é construída através da região bifásica na temperatura da liga.
2. A composição global da liga é localizada sobre a linha de amarração.
3. A fração de uma fase é calculada tomando-se o comprimento da linha de amarração desde a composição global da liga até a fronteira entre fases com a outra fase e então divide-se esse valor pelo comprimento total da linha de amarração
4. A fração da outra fase é determinada de maneira semelhante.
5. Se forem desejadas as porcentagens das fases, a fração de cada fase é multiplicada por 100.



DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DAS FASES - Exemplo

Determinar a quantidade de líquido e a quantidade da fase α em uma liga 35%p Ni – 65%p Cu a 1250°C (Ponto B).



$$\%L = \frac{C_{\alpha} - C_0}{C_{\alpha} - C_L}$$

$$\% \alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_{\alpha} - C_L}$$

$C_{\alpha} \rightarrow 42,5\% \text{p Ni}, 57,5\% \text{p Cu}$

$C_L \rightarrow 31,5\% \text{p Ni}, 68,5\% \text{p Cu}$

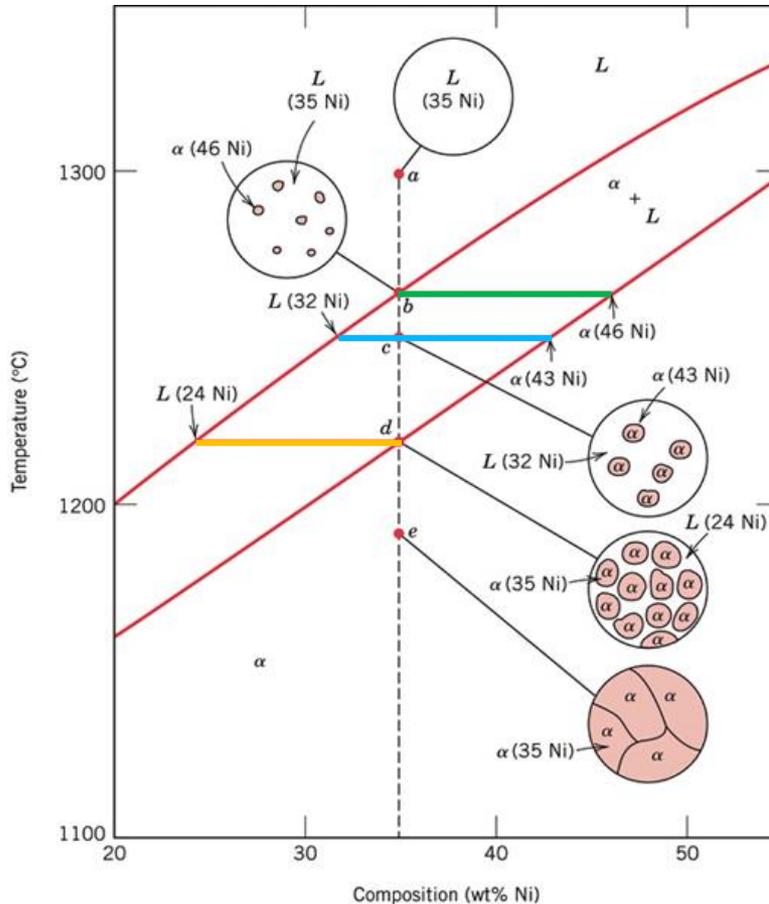
$C_0 \rightarrow 35\% \text{p Ni}, 65\% \text{p Cu}$

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

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



Desenvolvimento das ligas isomorfas



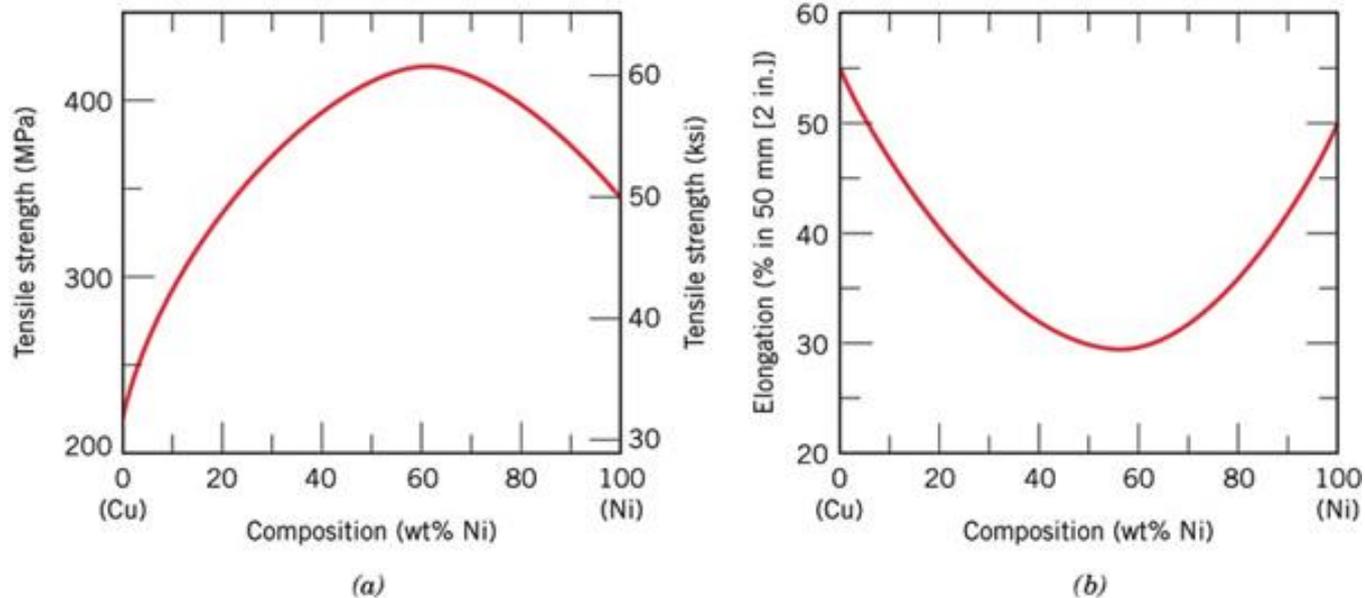
- Liga de interesse: 35% Ni.
- Na temperatura de 1300°C (ponto a) a fase em equilíbrio termodinâmico é a fase líquida com 35% de Ni.
- Na temperatura de 1261°C (ponto b), que é a **temperatura líquidus** desta liga, começa a solidificação. Nesta temperatura estão em equilíbrio termodinâmico o líquido com 35% de Ni e os primeiros núcleos de sólido com 46% de Ni.
- Na temperatura de 1247°C (ponto c) estão em equilíbrio termodinâmico o líquido com 32% de Ni e o sólido com 43% de Ni.
- Na temperatura de 1214°C (ponto d), que é a **temperatura solidus** desta liga estão em equilíbrio termodinâmico o último líquido com 24% de Ni e o sólido com 35% de Ni.
- Na temperatura de 1186°C (ponto e) a fase em equilíbrio termodinâmico é a fase sólida com 35% de Ni, que apresenta a microestrutura da liga de interesse.



Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas das ligas isomorfas sólidas são afetadas pela composição, enquanto as demais variáveis estruturais (como tamanho de grão), são mantidas constantes.

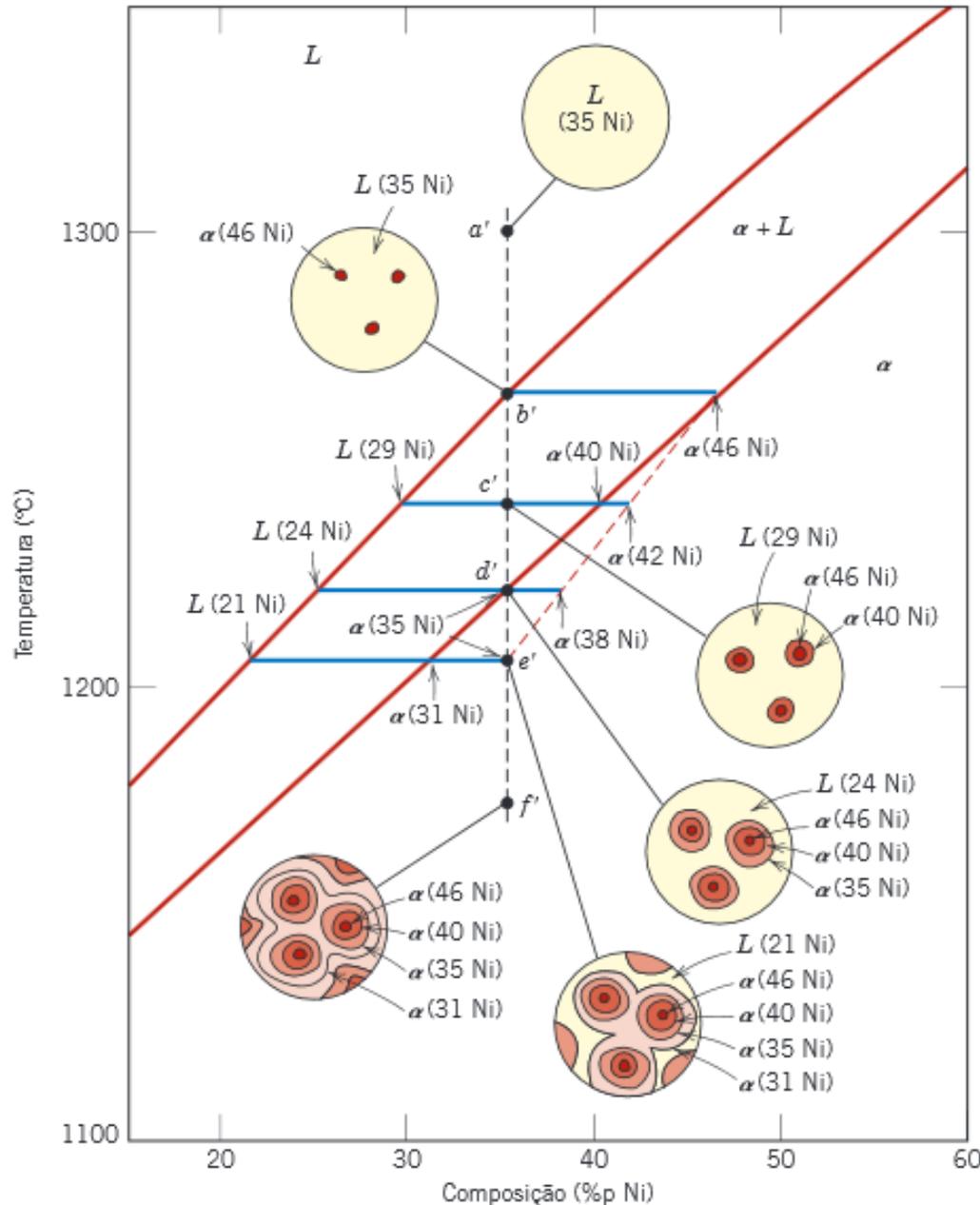
Ocorre o aumento na resistência por formação de solução sólida ou aumento na resistência e dureza por adições do outro componente.



Para o sistema Cu-Ni, (a) o limite de resistência à tração em função da composição, (b) a ductilidade (AL%) em função da composição à temperatura ambiente. Existe uma solução sólida para todas as composições nesse sistema.



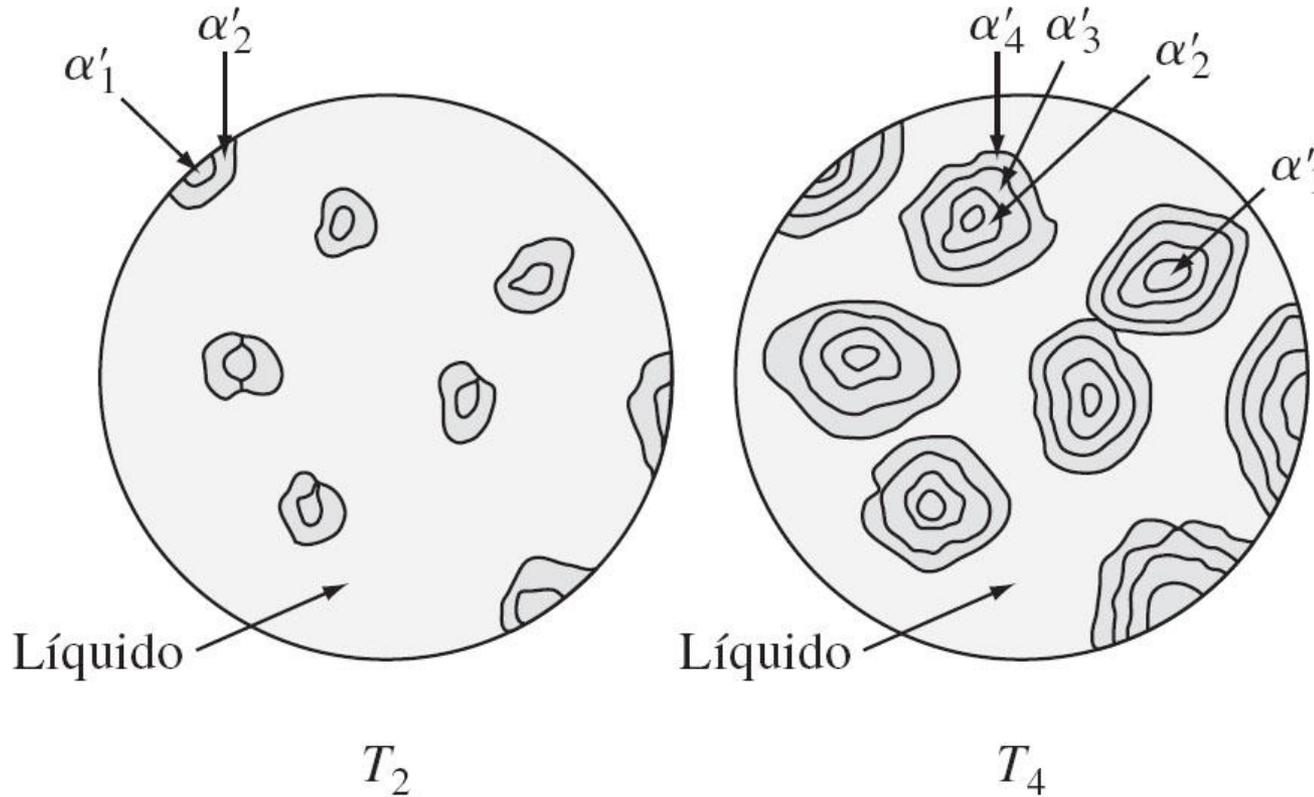
Desenvolvimento da microestrutura durante a solidificação em condições fora de equilíbrio



O grau de deslocamento da curva solidus para condições fora do equilíbrio irá depender da taxa de resfriamento. Quanto mais lenta for a taxa de resfriamento, menor será este deslocamento.

Estruturas zonadas

Segregação

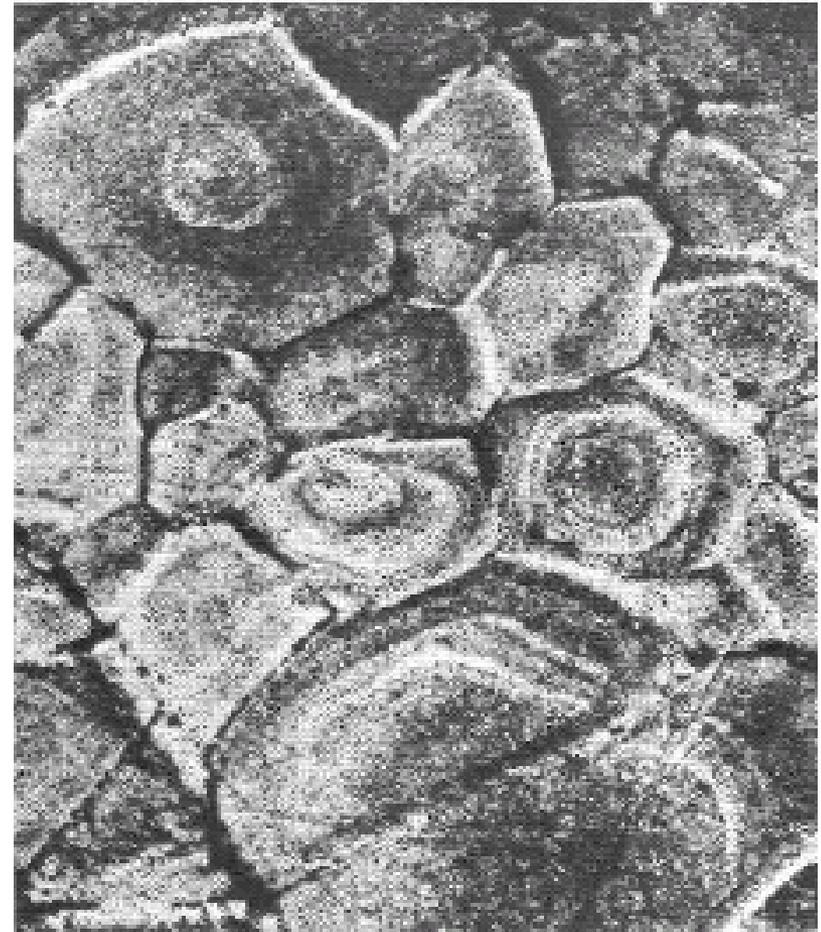
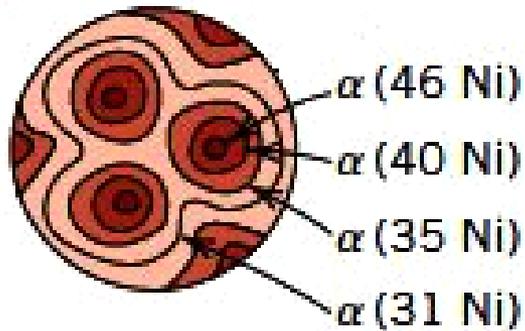
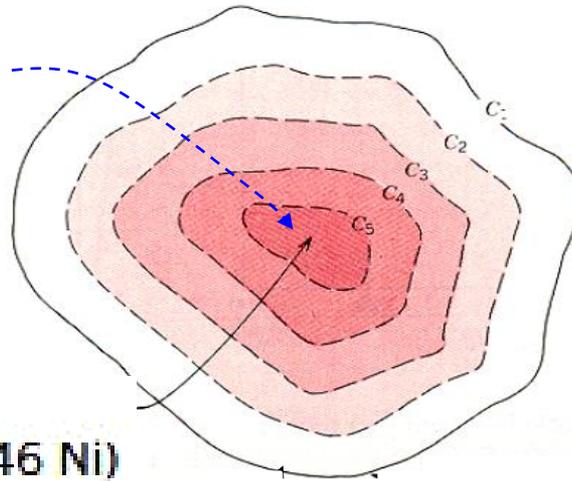


Esquemas das microestruturas às temperaturas T_2 e T_4 ilustrando o desenvolvimento de uma estrutura zonada durante a solidificação de fora de equilíbrio da liga 70% Ni–30% Cu.



DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM LIGAS ISOMORFAS

Primeira região
a solidificar
Região rica no
elemento com
maior ponto de
fusão



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



DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM LIGAS ISOMORFAS

Nas ligas que se solidificam fora das condições de equilíbrio:

- A distribuição dos dois elementos dentro dos grãos não é uniforme, são estabelecidos gradientes de concentração ao longo dos grãos.
- O centro de cada grão, que consiste na primeira parte a se solidificar, é rico no elemento com maior ponto de fusão, enquanto a concentração do elemento com menor ponto de fusão aumenta de acordo com a posição ao se ir desta região central para a fronteira do grão. Isso é conhecido por estrutura zonada.



DESENVOLVIMENTO DE MICROESTRUTURAS EM LIGAS ISOMORFAS

→ As propriedades de uma estrutura zonada são inferiores às ótimas, à medida que uma peça fundida que possui uma estrutura zonada é aquecida, as regiões dos contornos dos grãos irão fundir em primeiro lugar, já que elas são mais ricas em termos do componente com menor temperatura de fusão.

- Isso produz uma perda repentina da integridade mecânica devido à fina película que separa os grãos. Além disso, essa fusão pode começar a uma temperatura inferior à temperatura solidus de equilíbrio da liga.

→ A estrutura zonada pode ser eliminada através de um tratamento térmico de homogeneização executado a uma temperatura abaixo do ponto solidus para a composição específica da liga. Durante esse processo, ocorre difusão atômica, que produz grãos homogêneos em termos de composição.

Sistemas Eutéticos Binários

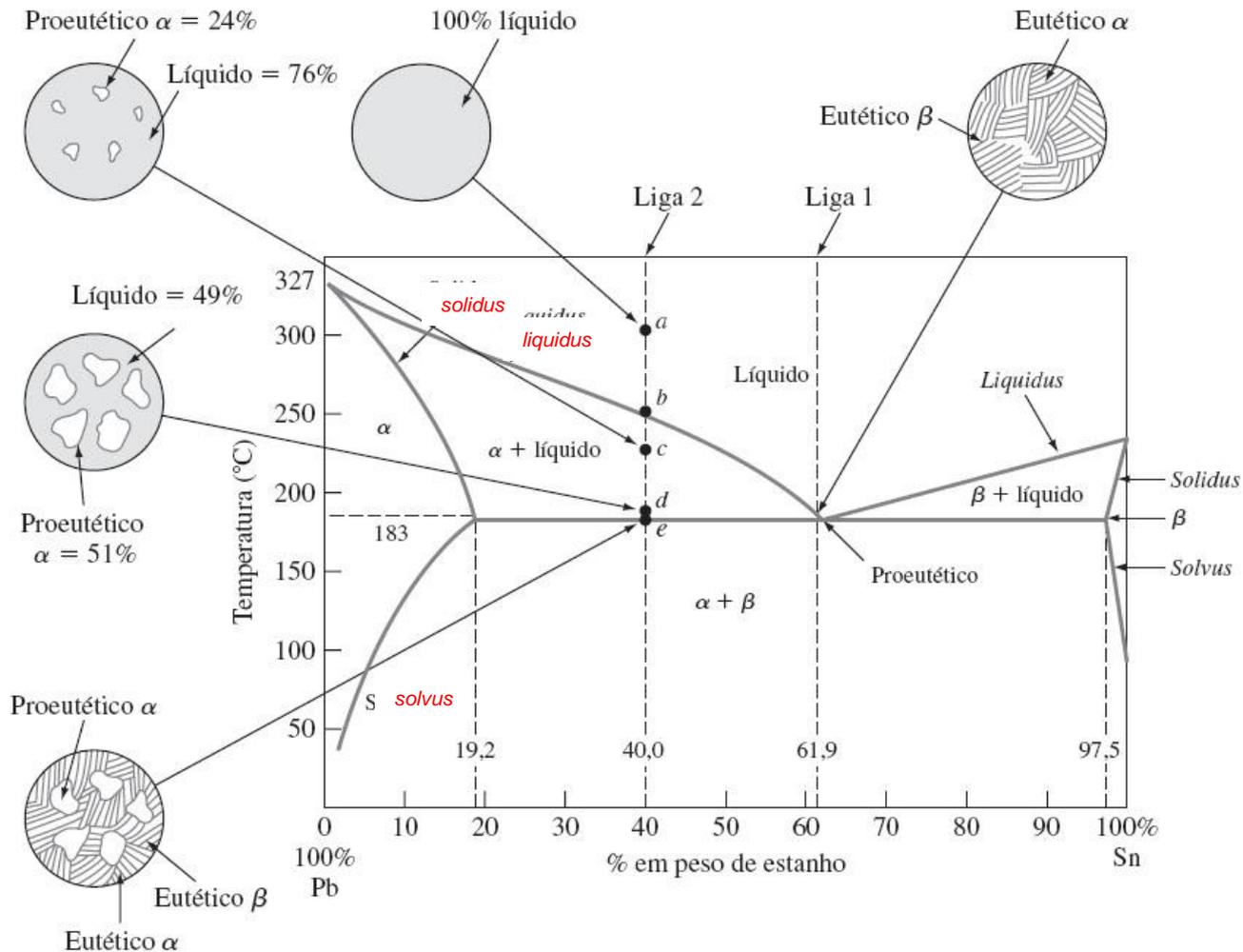
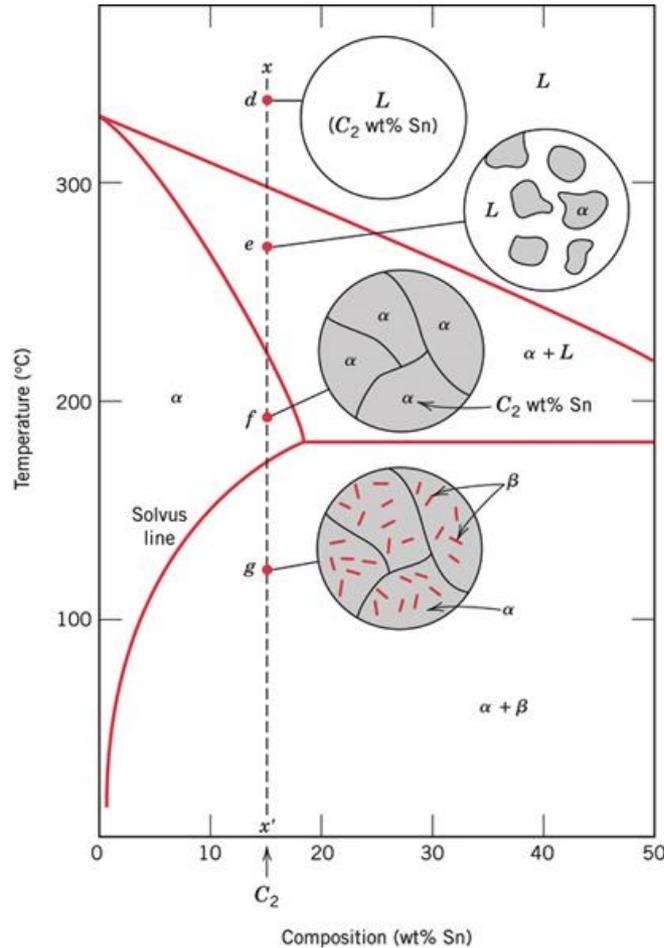


Diagrama de fases chumbo-estanho. Este diagrama se caracteriza por apresentar fases terminais (α e β) com solubilidade limitada no estado sólido. A característica mais importante deste sistema é a reação eutética que ocorre a 183 °C para 61,9% Sn. No ponto eutético, podem coexistir as fases α (19,2% Sn), β (97,5% Sn) e líquido (61,9% Sn).



Desenvolvimento da microestrutura em ligas eutéticas



Para a liga de composição C_2 :

Durante o resfriamento lento, ao longo da linha vertical xx'

350°C : fase líquida, permanecendo líquida e composição C_2 até 300°C , quando a fase sólida começa a se formar.

Nesta região bifásica $\alpha + L$, a solidificação prossegue com alteração da composição das fases L e α .

A solidificação atinge seu término no ponto que a linha xx' cruza a linha solidus. Em f a microestrutura consiste de grãos da fase α com composição C_2 .

Com o cruzamento da linha solvus, a solubilidade da fase α é excedida, o que resulta na formação de pequenas partículas de fase β .

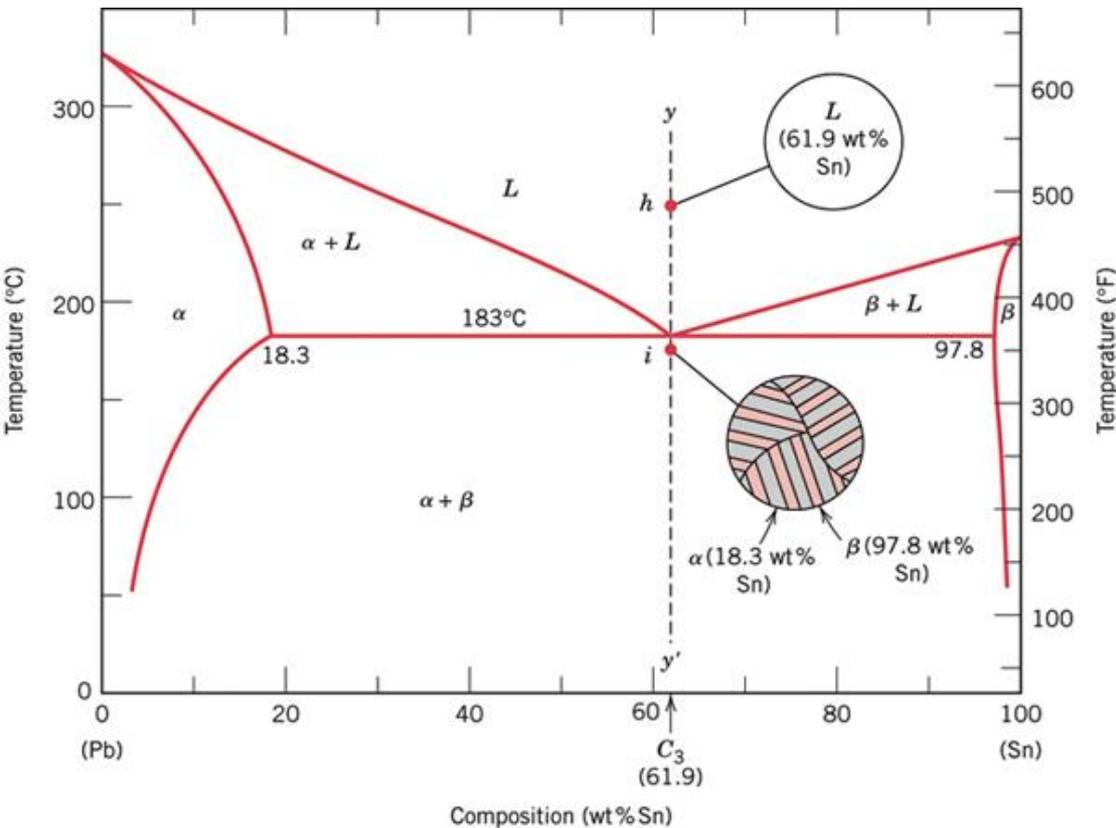


Desenvolvimento da microestrutura em ligas eutéticas

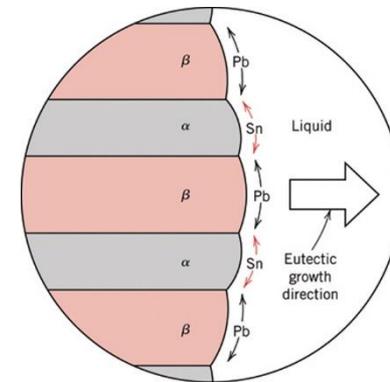
resfriamento



aquecimento



Microestrutura de uma liga chumbo-estanho com composição eutética

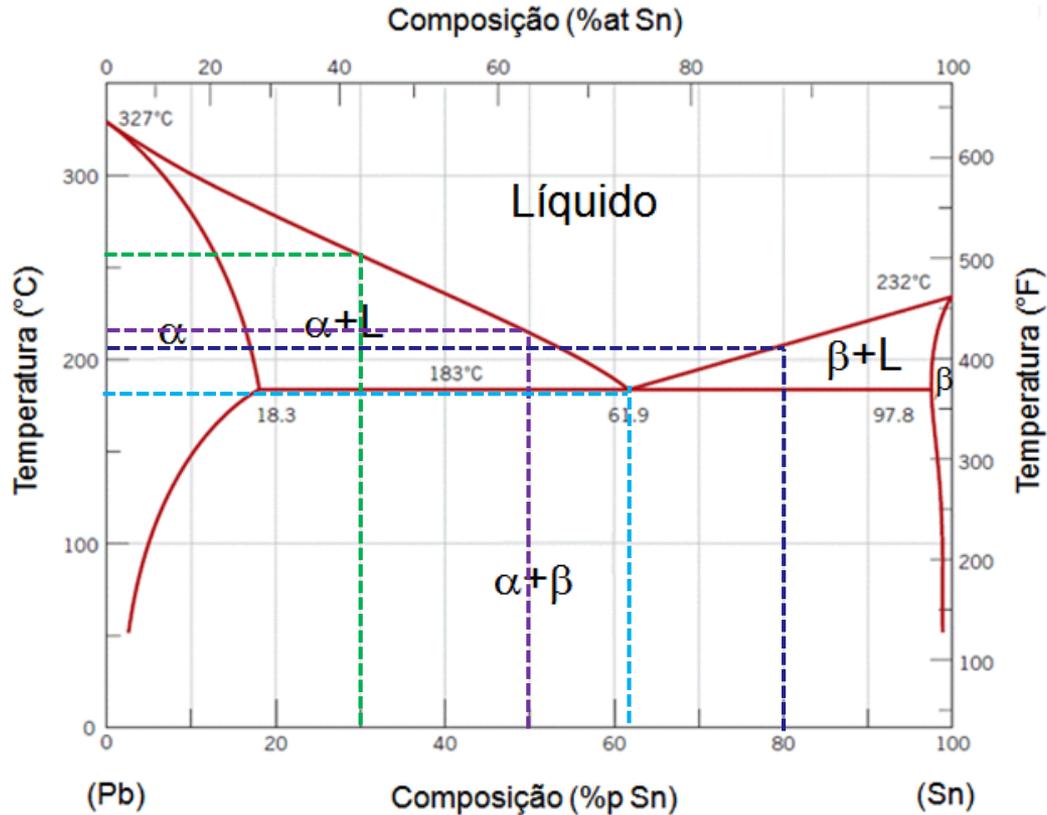


Representação esquemática das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com a composição eutética C_3 , acima e abaixo da temperatura eutética

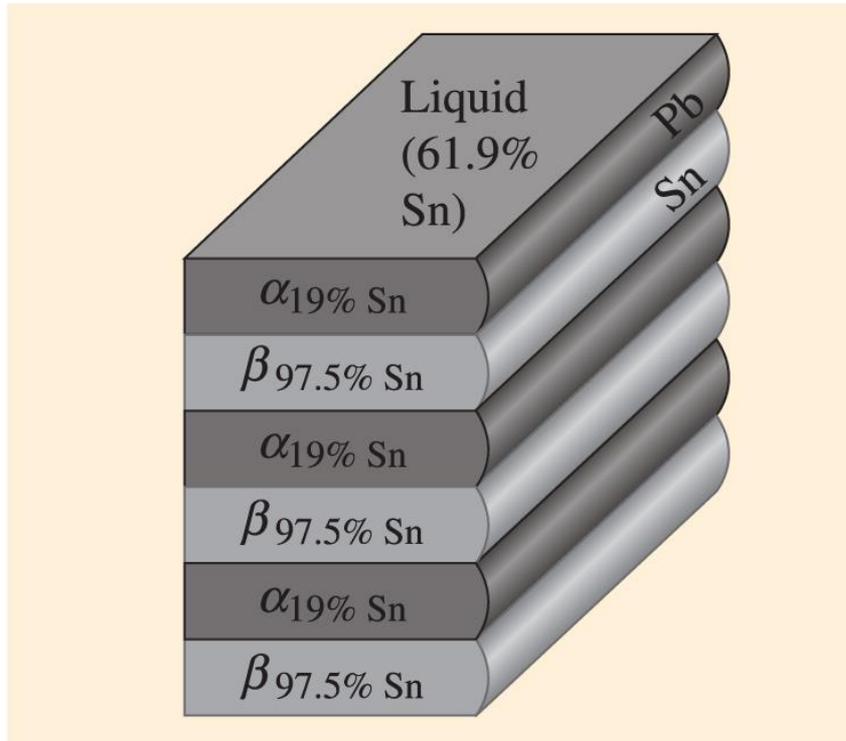
Representação esquemática da formação da estrutura eutética para o sistema Pb-Sn. As direções da difusão dos átomos de Sn e de Pb estão indicadas pelas respectivas setas.



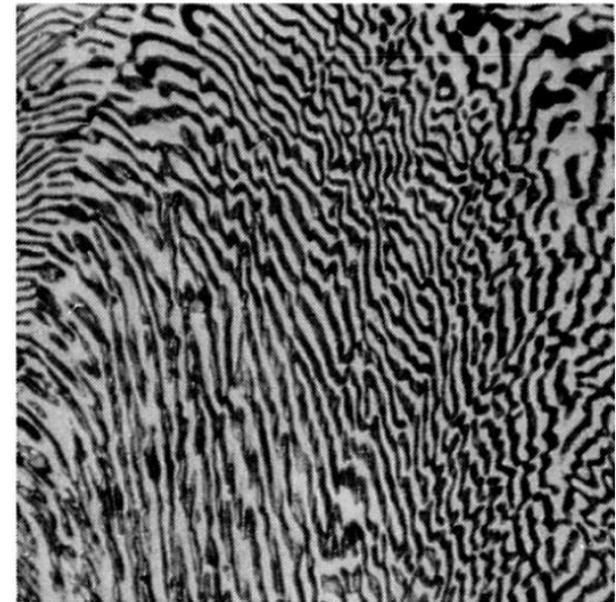
Exemplo de pontos de fusão



| LIGA (% em peso) | PONTO DE FUSÃO (°C) |
|----------------------|---------------------|
| Pb – 30% Sn | 255 |
| Pb – 50% Sn | 220 |
| Pb – 61,9% Sn | 183 |
| Pb – 80% Sn | 205 |



(a)



(b)

Redistribuição dos átomos durante o crescimento lamelar do eutético PbSn. No líquido, átomos de estanho se difundem preferencialmente para as lamelas β e para os átomos de chumbo se difundem para as lamelas de α .

Desenvolvimento da microestrutura em ligas eutéticas Hipoeutética

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

O líquido eutético residual L (61,9% Sn) se transforma em microestrutura *eutética* [α (18,3% Sn)+ β (97,8%Sn)].

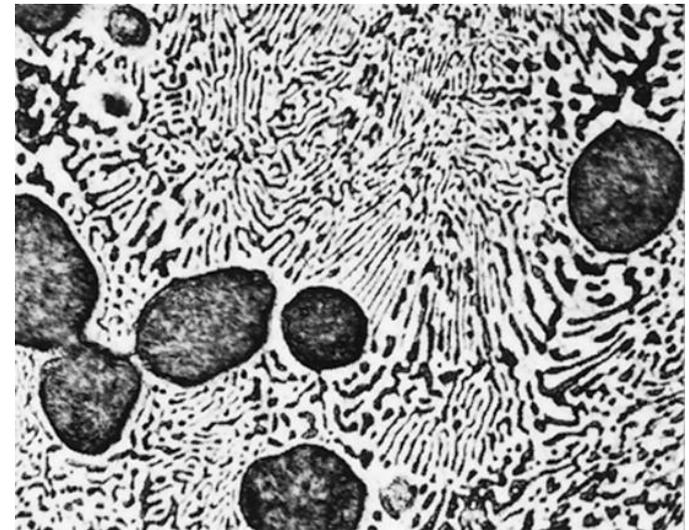
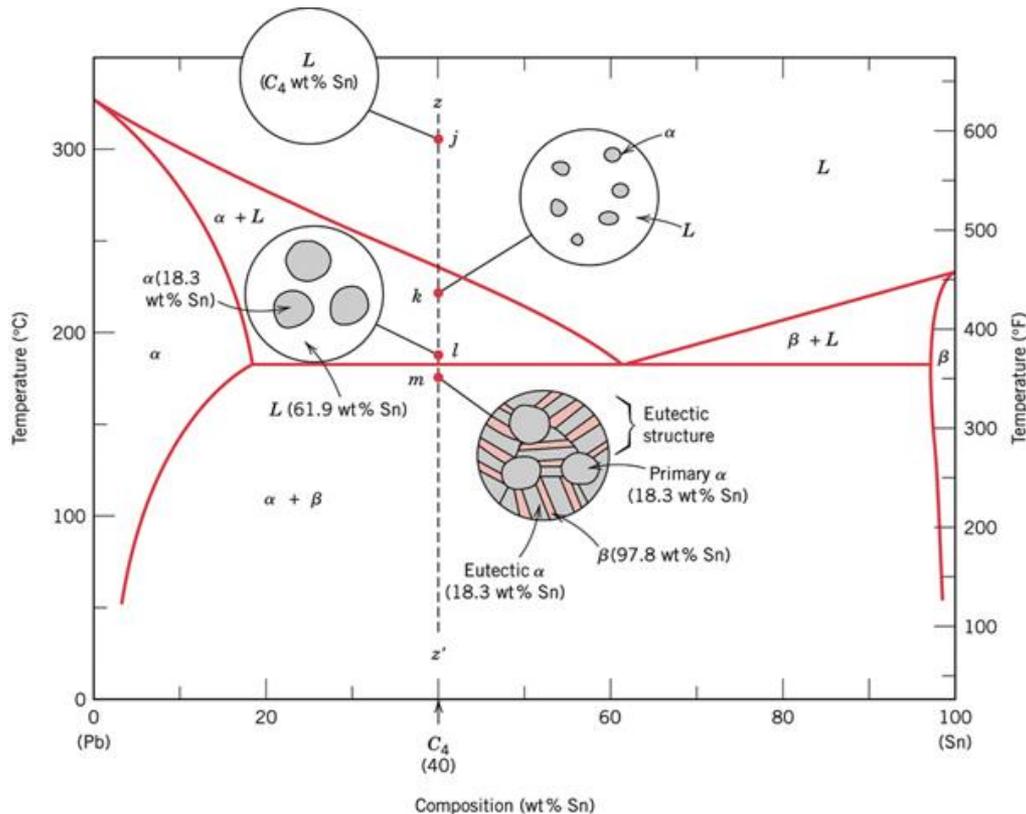




Diagrama Fe-C

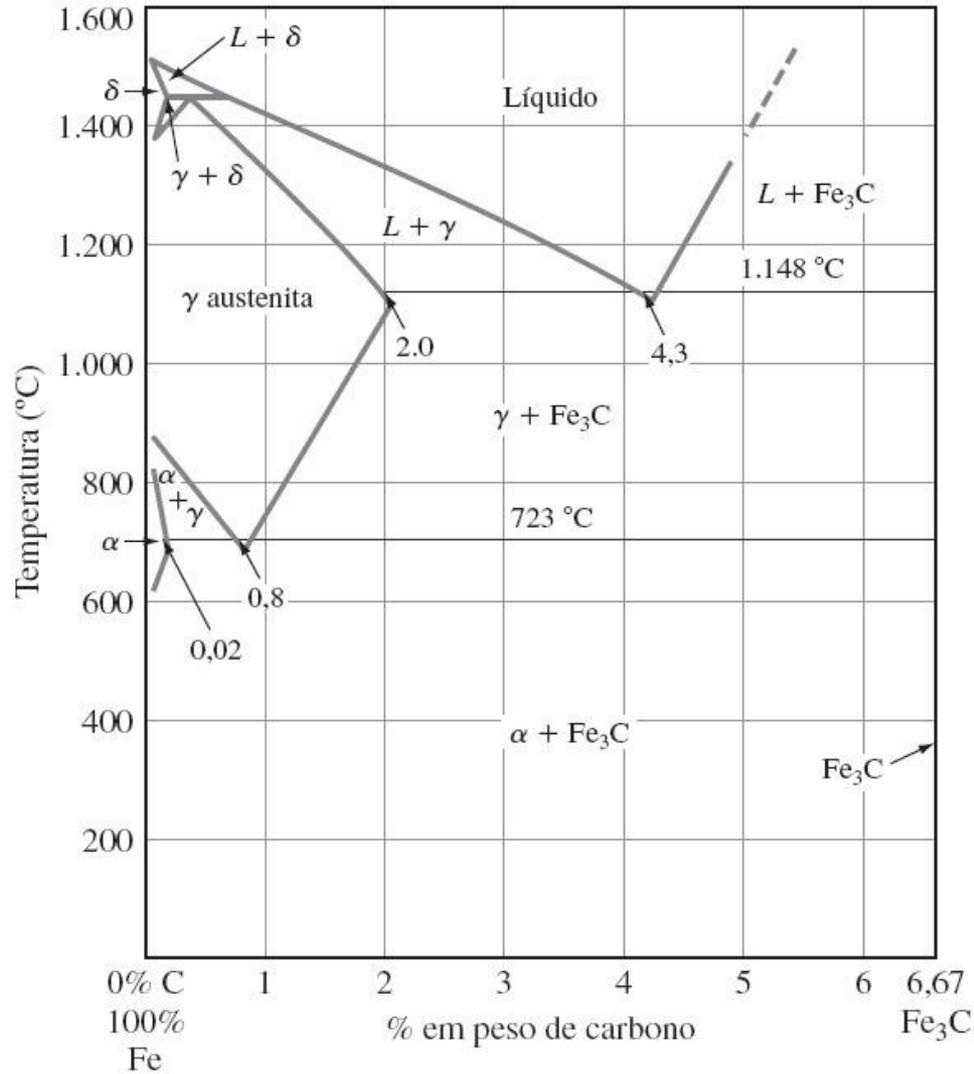
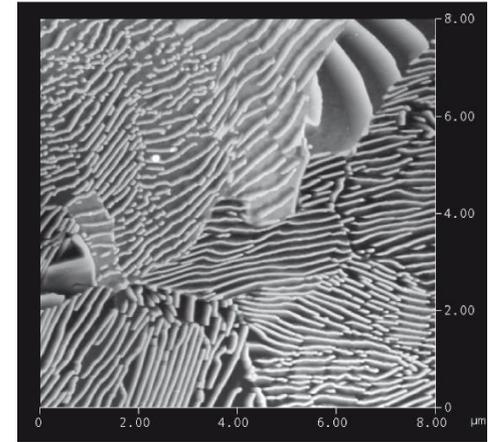
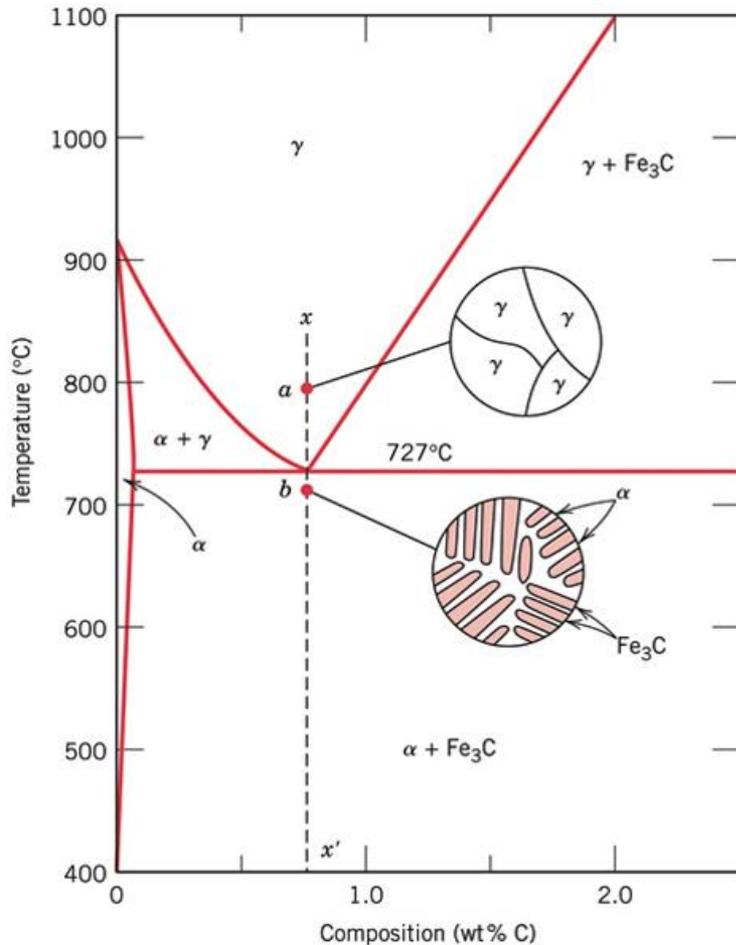


Diagrama de fase ferro-carboneto de ferro.

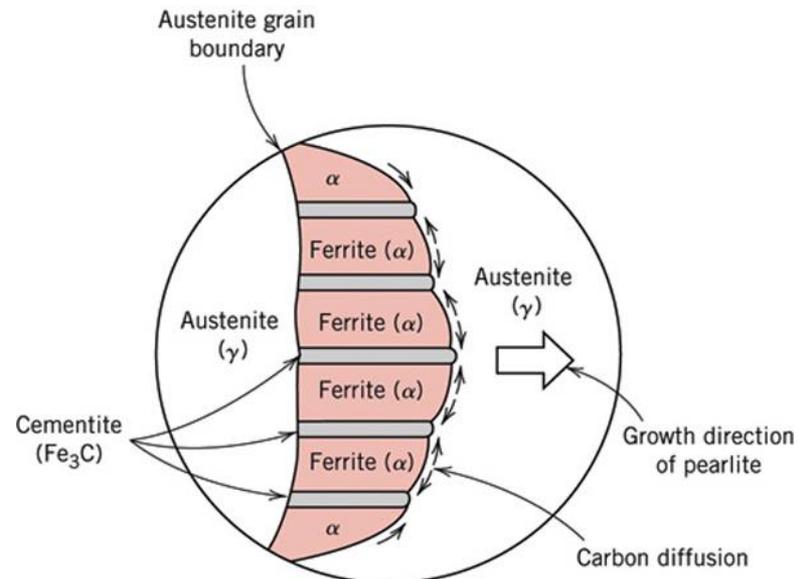


Desenvolvimento das microestruturas em ligas Fe-C

Ligas eutetóides



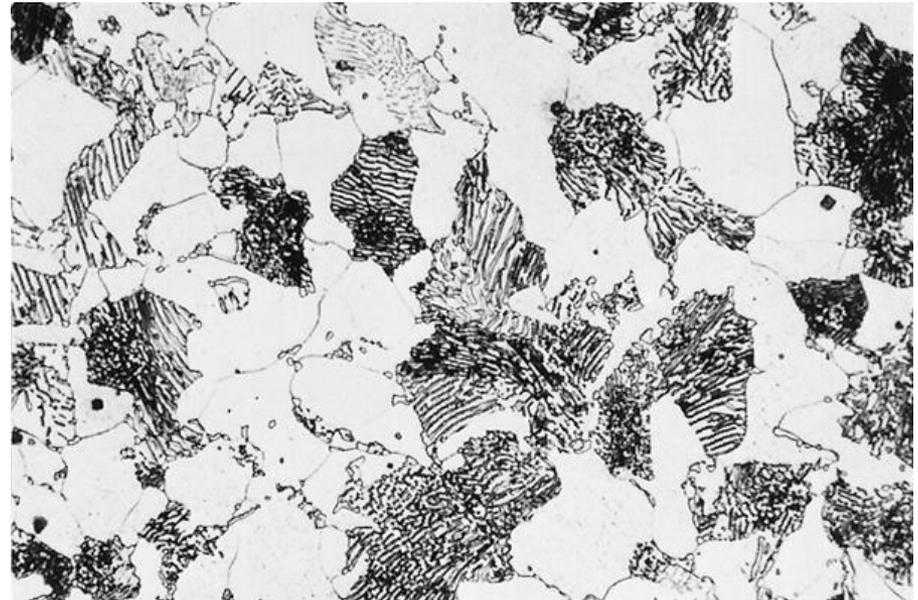
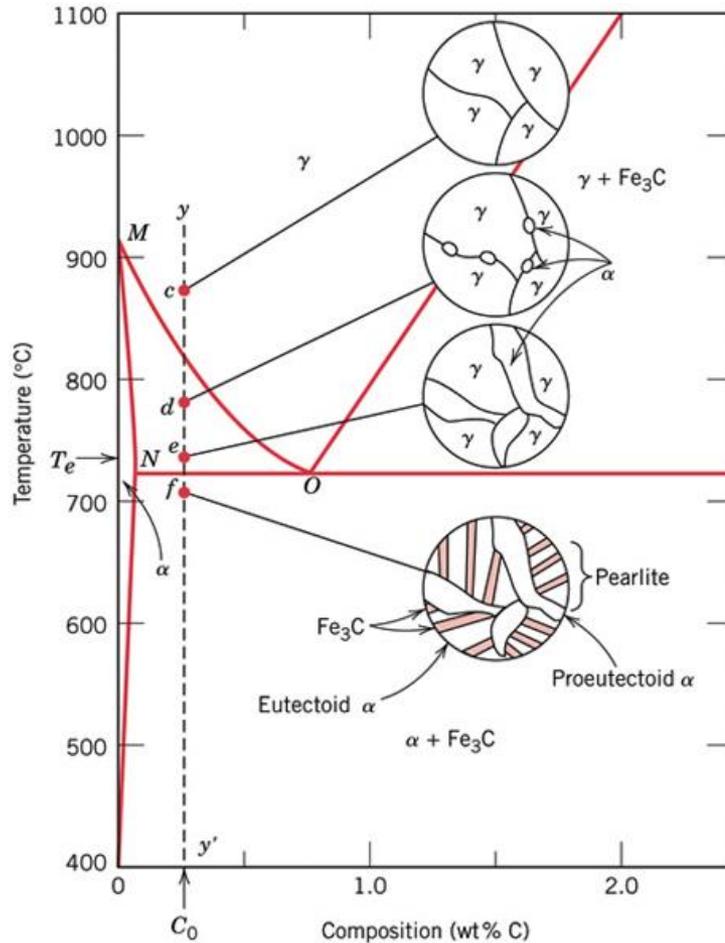
Pearlita em aço eutetóide. A cementita apresenta-se em relevo, amias alta do que a ferrita devido ao ataque químico. Espaçamento entre lametla é bastante variável. Imagem de Microscopia de Força Atômica.





Desenvolvimento das microestruturas em ligas Fe-C

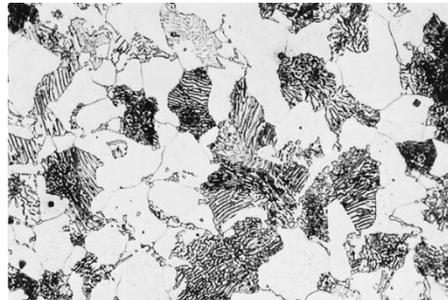
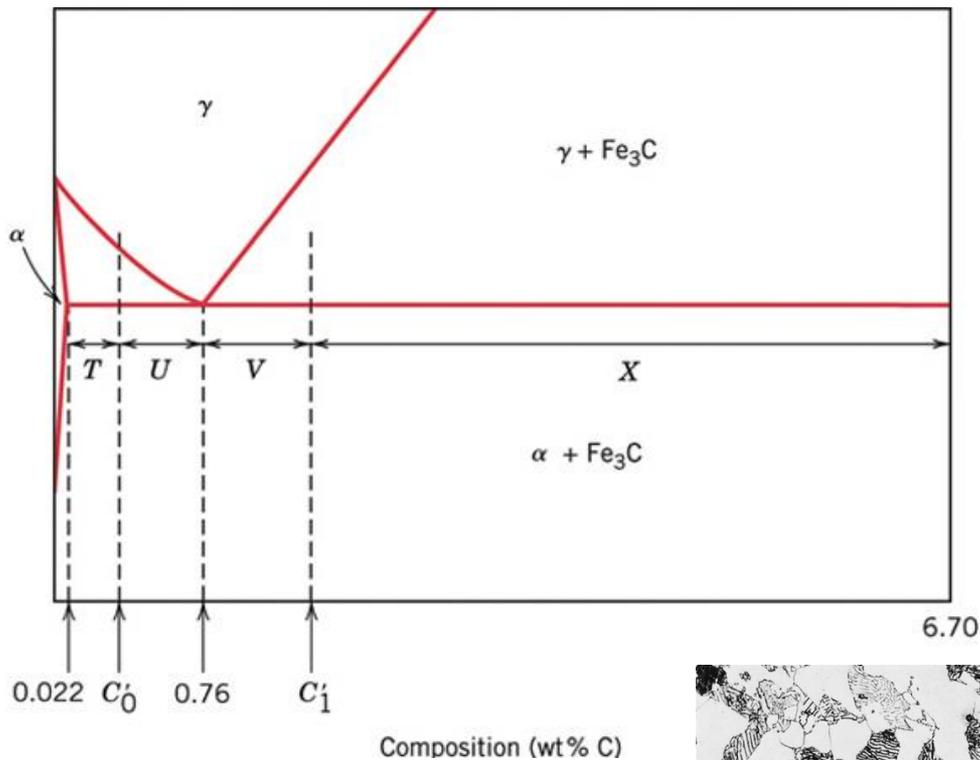
Ligas hipoeutetóides





Cálculo das quantidades relativas Hipoeutetóide

As quantidades relativas de α proeutetóide ($W_{\alpha'}$) e de perlita – linha de amarração da fronteira da fase α até a composição eutetóide



$$W_P = \frac{T}{T + U}$$

$$W_P = \frac{C'_0 - 0,022}{0,76 - 0,022}$$

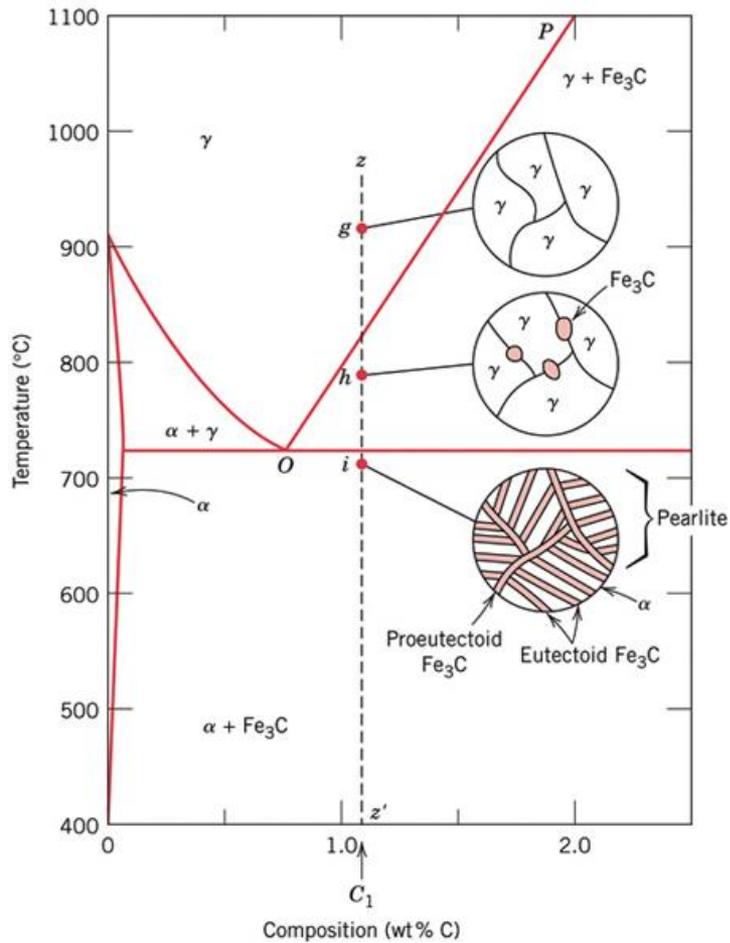
$$W_{\alpha'} = \frac{U}{T + U}$$

$$W_{\alpha'} = \frac{0,76 - C'_0}{0,76 - 0,022}$$



Desenvolvimento das microestruturas em ligas Fe-C

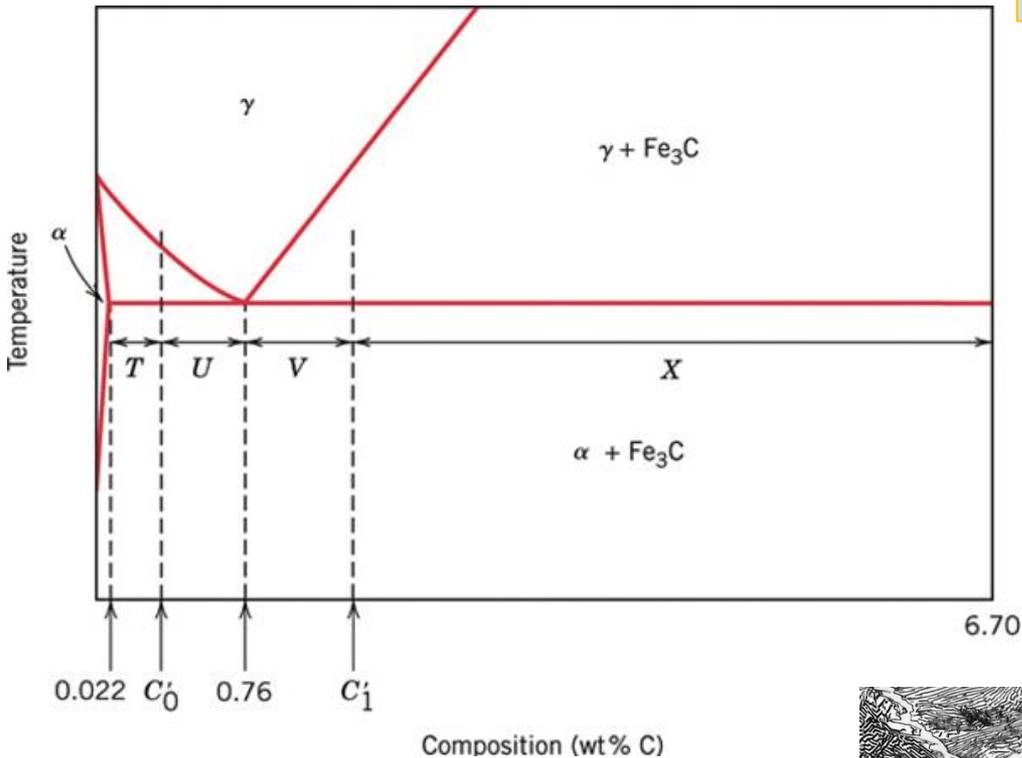
Ligas hipereutetóides





Cálculo das quantidades relativas Hipereutetóide

As quantidades relativas de Fe₃C e de perlita – linha de amarração se estende de 0,76 a 6,70%pC.



$$W_P = \frac{X}{V + X}$$

$$W_P = \frac{6,70 - C_1}{6,70 - 0,76}$$

$$W_{Fe_3C} = \frac{V}{V + X}$$

$$W_{Fe_3C} = \frac{C_1' - 0,76}{6,70 - 0,76}$$

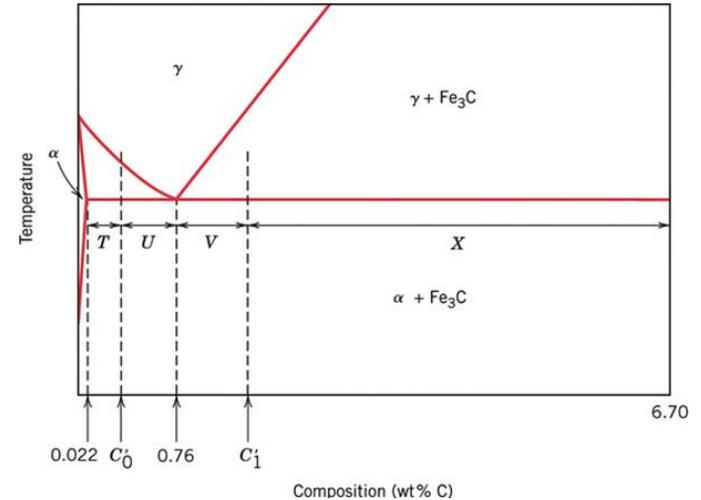




Exemplo: Determinação das quantidades relativas dos microconstituintes Ferrita, Cementita e Perlita

Para uma liga com 0,35%pC em uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide, determine o seguinte:

- As frações das fases ferrita total e cementita total
- As frações de ferrita proeutetóide e perlita
- A fração de ferrita eutetóide



RESOLUÇÃO

- Emprego de uma linha de amarração que se estende ao longo de todo o campo das fases $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$

$$W_{\alpha} = \frac{X+V+U}{X+V+U+T} = \frac{6,7-0,35}{6,7-0,022} = 0,95 \quad W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{T}{X+V+U+T} = \frac{0,35-0,022}{6,7-0,022} = 0,05$$

- Emprego de uma linha que se estende apenas até a composição eutetóide.

$$W_{\alpha'} = \frac{U}{T+U} \quad W_{\alpha'} = \frac{0,76 - 0,35}{0,76 - 0,022} = 0,56$$

$$W_P = \frac{T}{T+U} \quad W_P = \frac{0,35 - 0,022}{0,76 - 0,022} = 0,44$$

c) Toda ferrita está como proeutetóide ou como eutetóide (na perlita). Portanto a soma dessas duas frações de ferrita será igual à fração total de ferrita, ou seja:

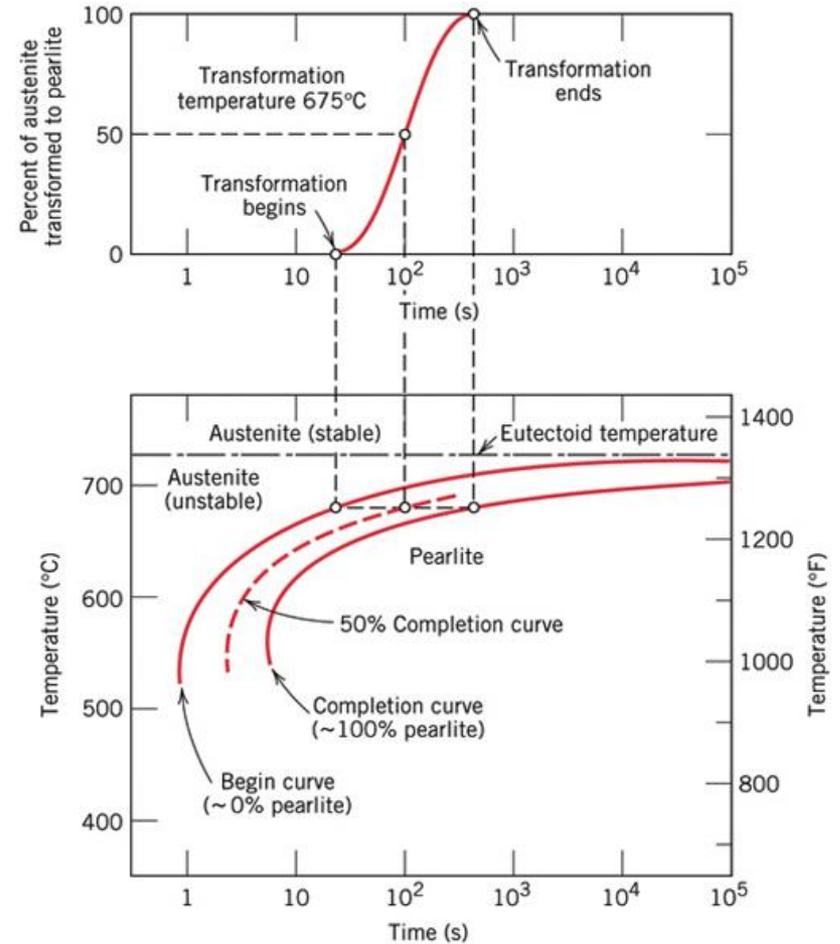
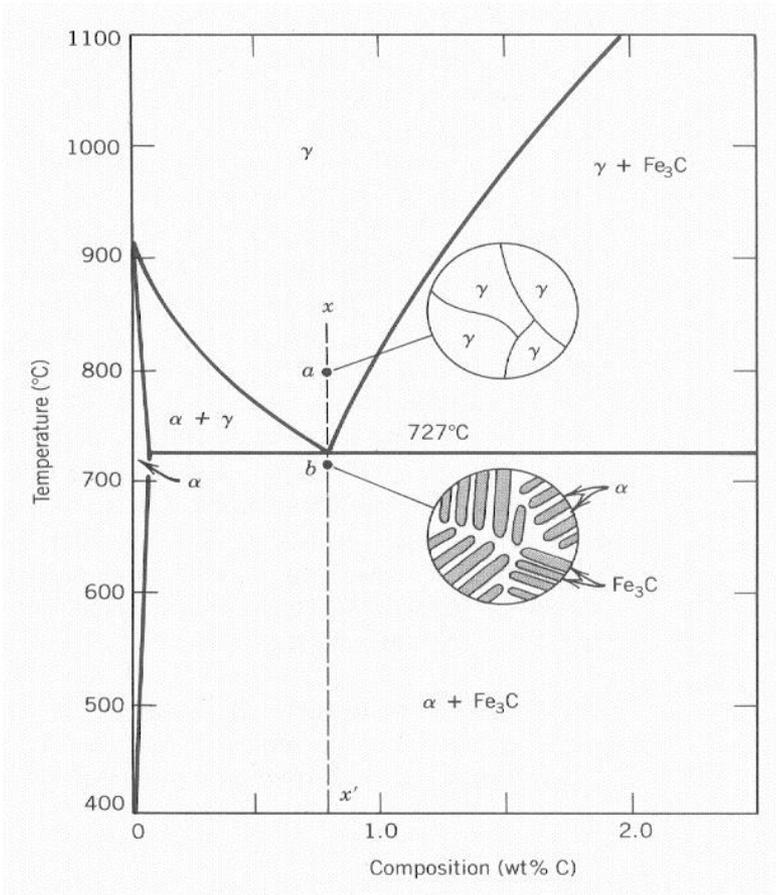
$$W_{\alpha'} + W_{\alpha e} = W_{\alpha}$$

$$W_{\alpha e} = 0,95 - 0,56 = 0,39$$



Diagrama TTT

Diagrama de transformação isotérmica tempo-temperatura para a reação eutetóide em aços



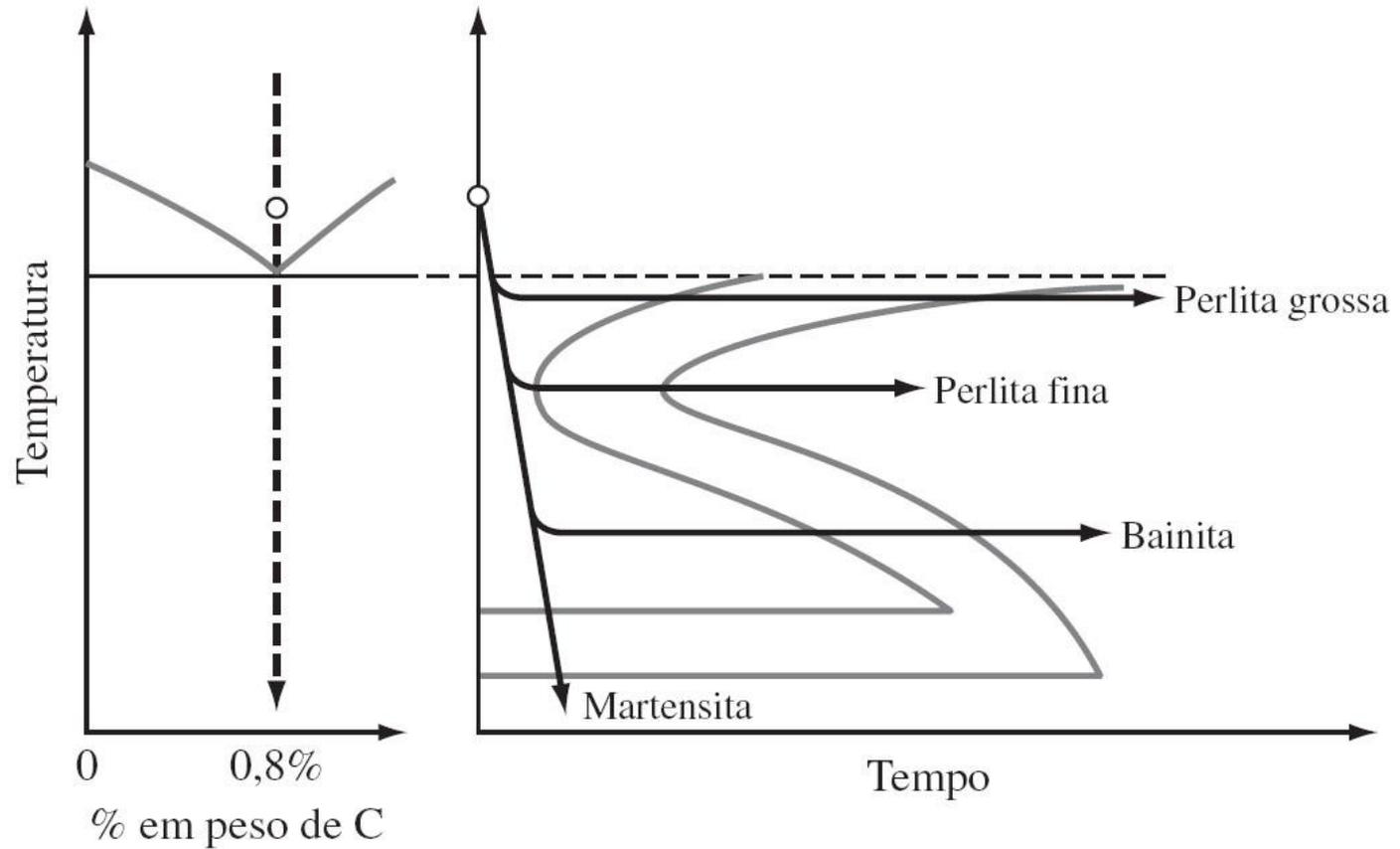
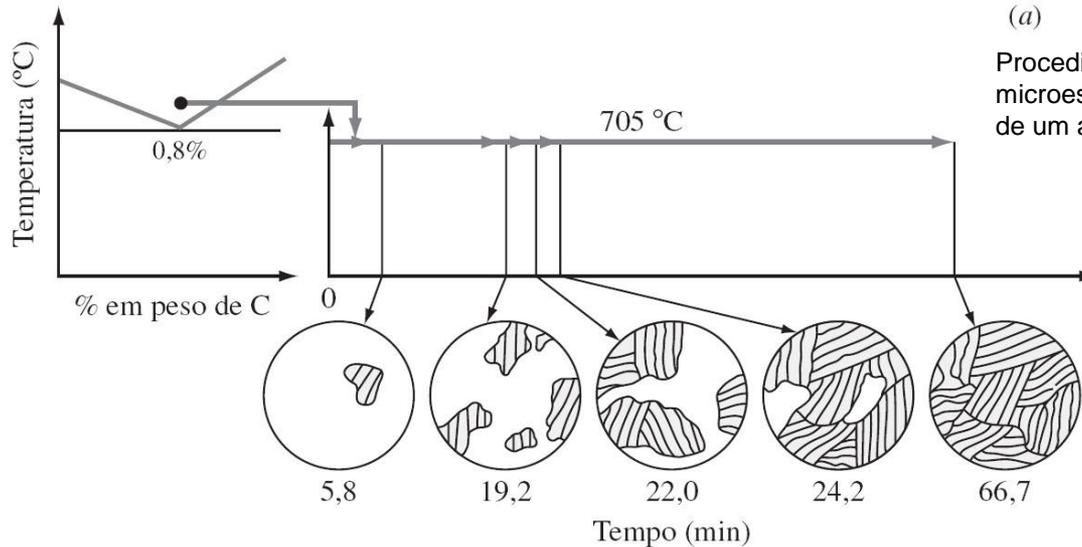
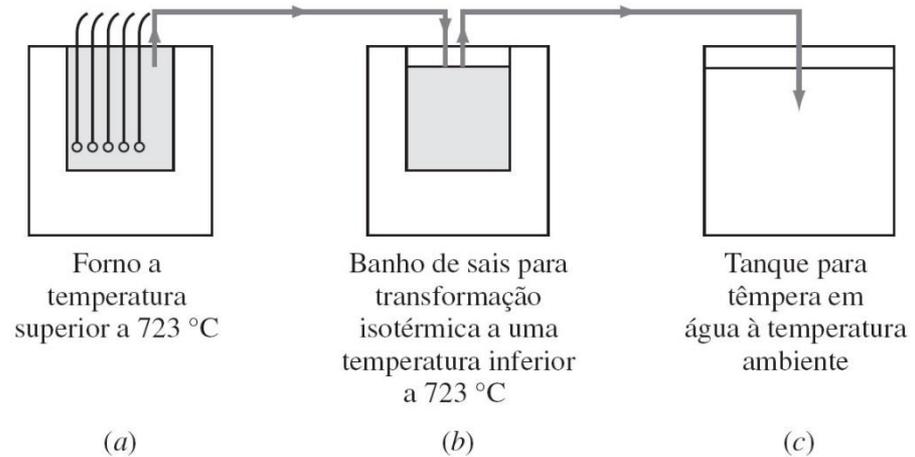


Diagrama de transformação isotérmica de um aço-carbono eutetoide, em que se mostra a relação com o diagrama de fases Fe-Fe₃C.

Diagrama de transformação isotérmica



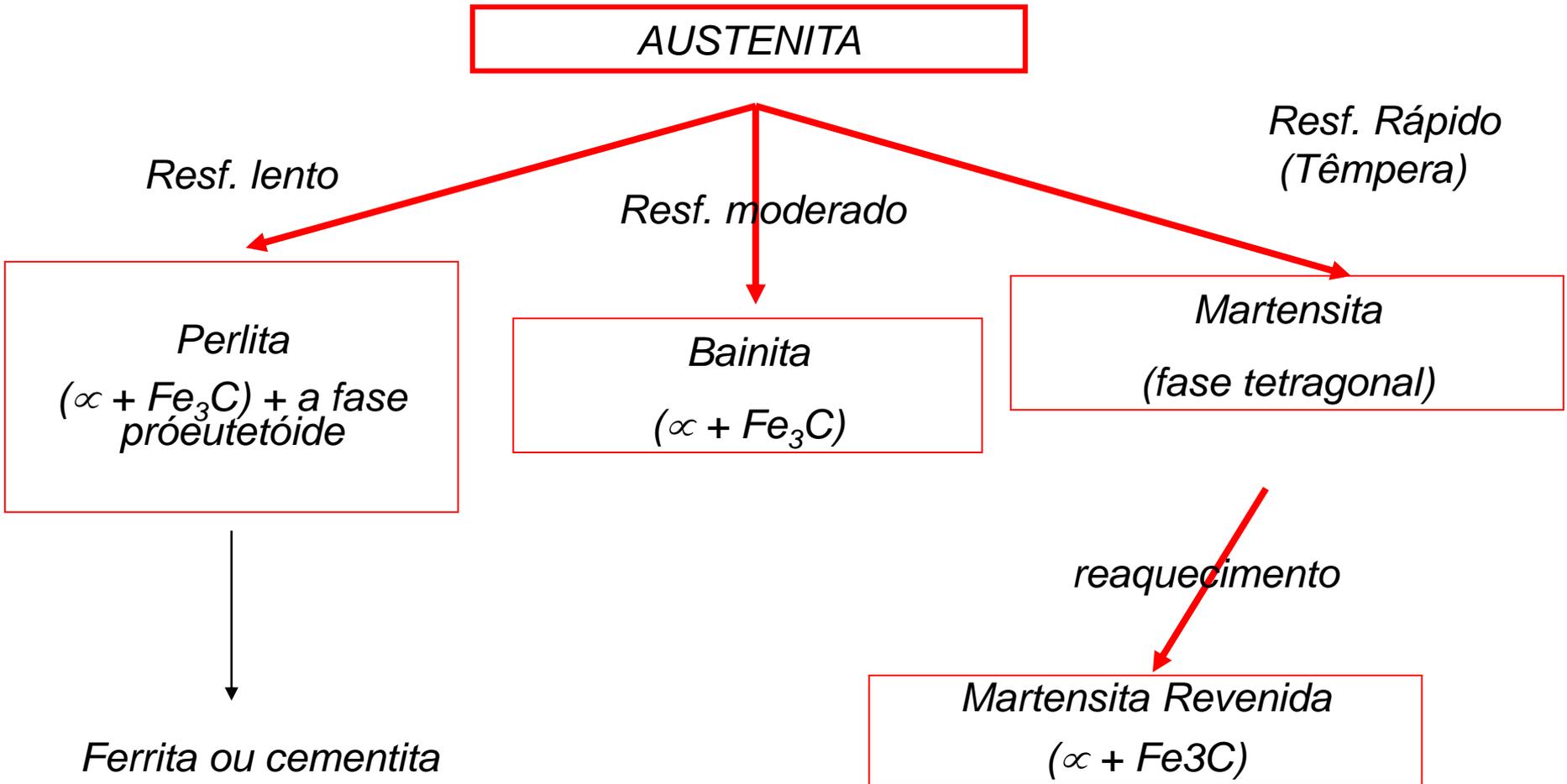
(a) (b) (c)

Procedimento experimental para determinação das alterações na microestrutura que ocorrem durante a transformação da austenita de um aço-carbono eutetoide.

Experiências efetuadas para determinação das alterações na microestrutura durante a transformação isotérmica de um aço-carbono a 705 °C. Após a austenitização, as amostras são temperadas em um banho de sais a 705 °C e aí mantidas durante o tempo indicado, sendo depois temperadas em água à temperatura ambiente.



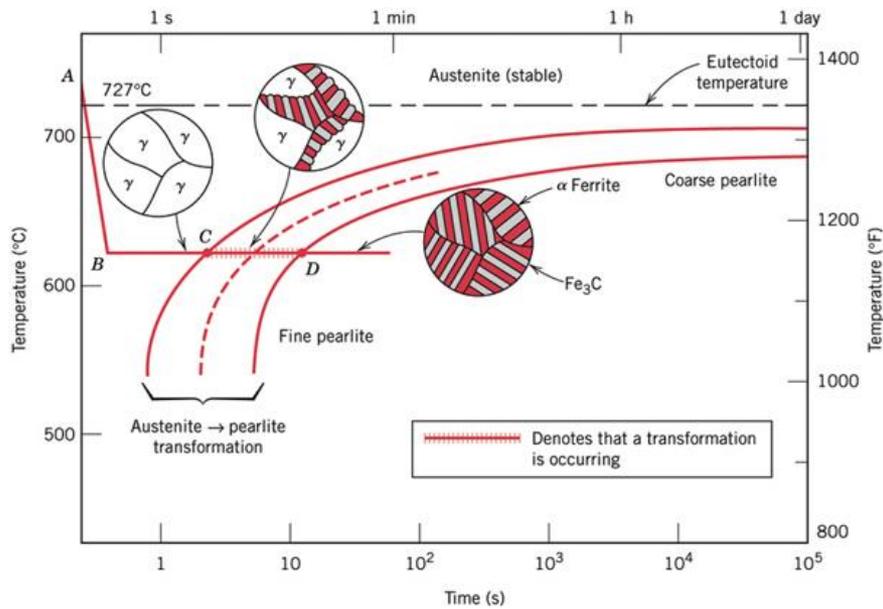
Transformações envolvendo decomposição da austenita





Microconstituintes da Transformação austenítica

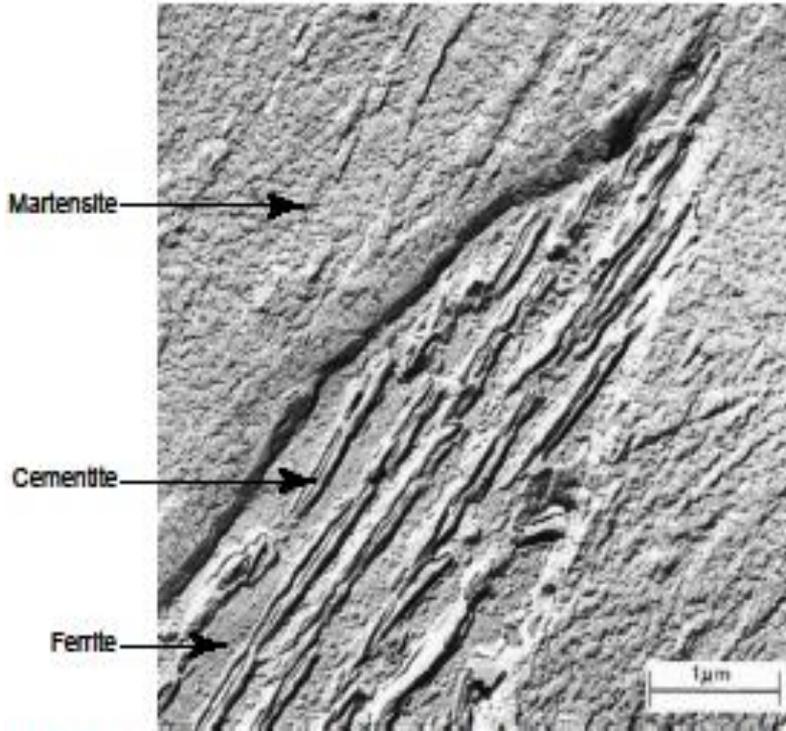
Perlita





Microconstituintes da Transformação austenítica

Bainita = ferrita + cementita



Micrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura da bainita. Partículas alongadas e com formato de agulha de Fe_3C no interior de uma matriz ferrítica.

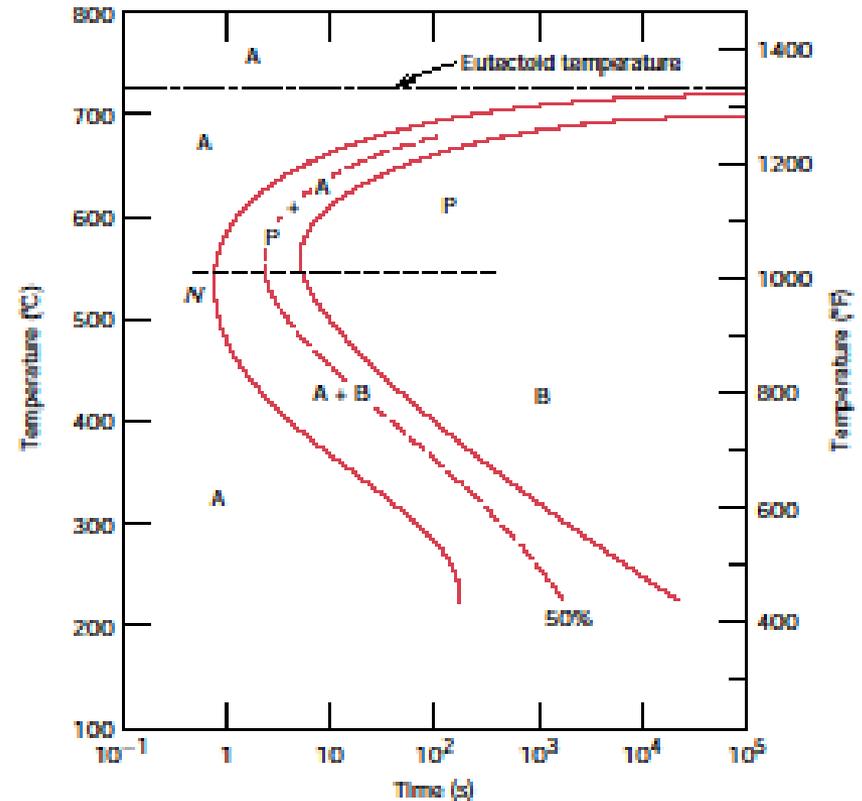
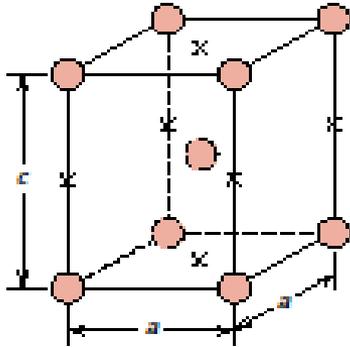


Diagrama de transformação isotérmica incluindo as transformações da austenita em perlita (A-P) e da austenita em Bainita (A-B)

Microconstituintes da Transformação austenítica

Martensita = formada por resfriamento rápido (têmpera) – transformação sem difusão da austenita

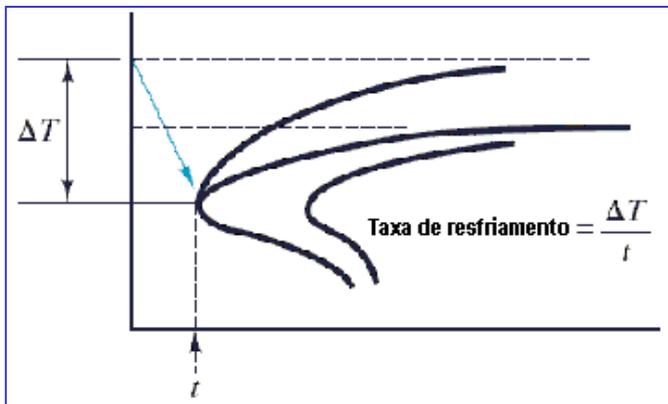


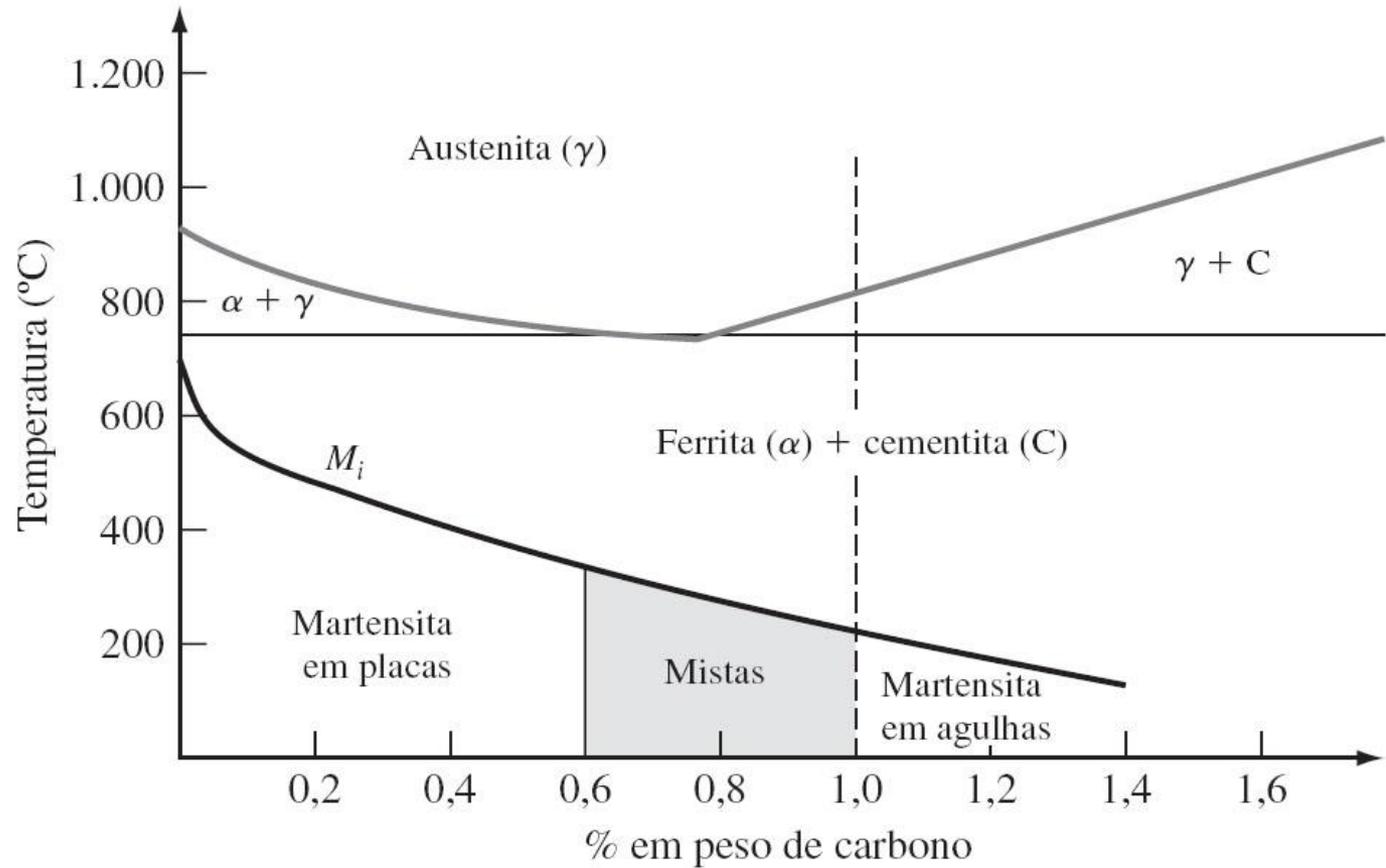
Célula unitária tetragonal de corpo centrado (TCC) para o aço martensítico - átomos de Fe (círculos) e os sítios a serem ocupados por átomos de C (X).

A transformação martensítica ocorre quando a velocidade de resfriamento é rápida o suficiente para impedir a difusão do carbono.

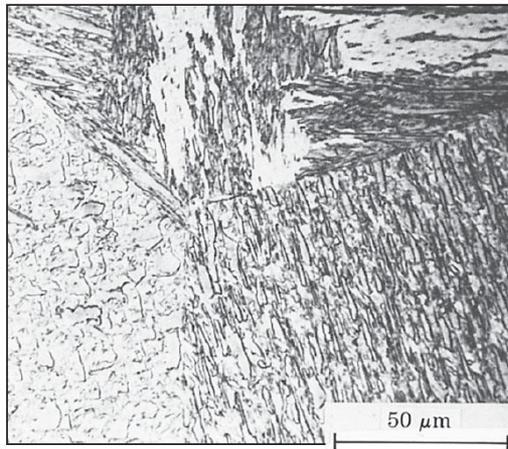


A martensita é uma fase dura e frágil.

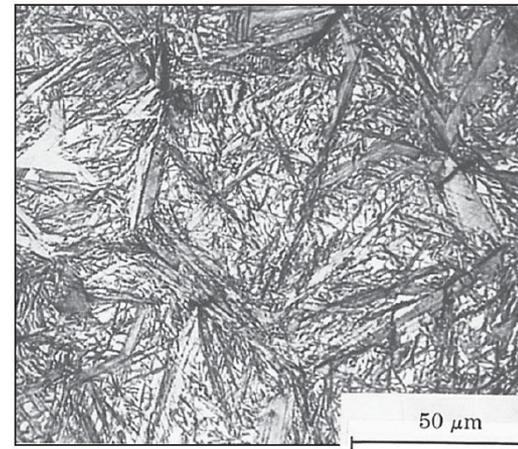




Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação em martensita, para as ligas ferro-carbono.



(a)



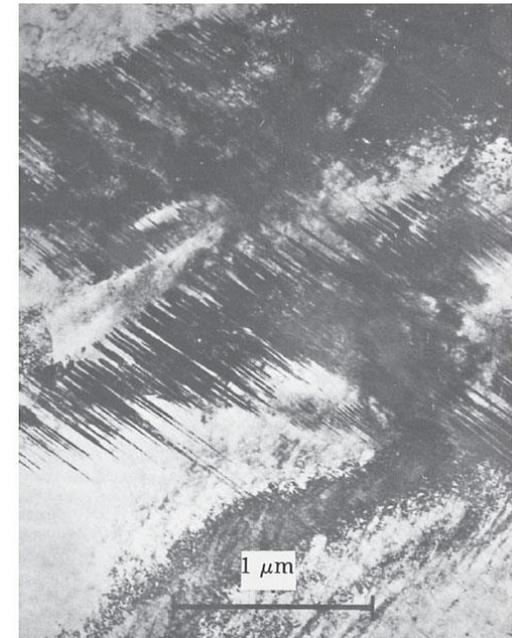
(b)

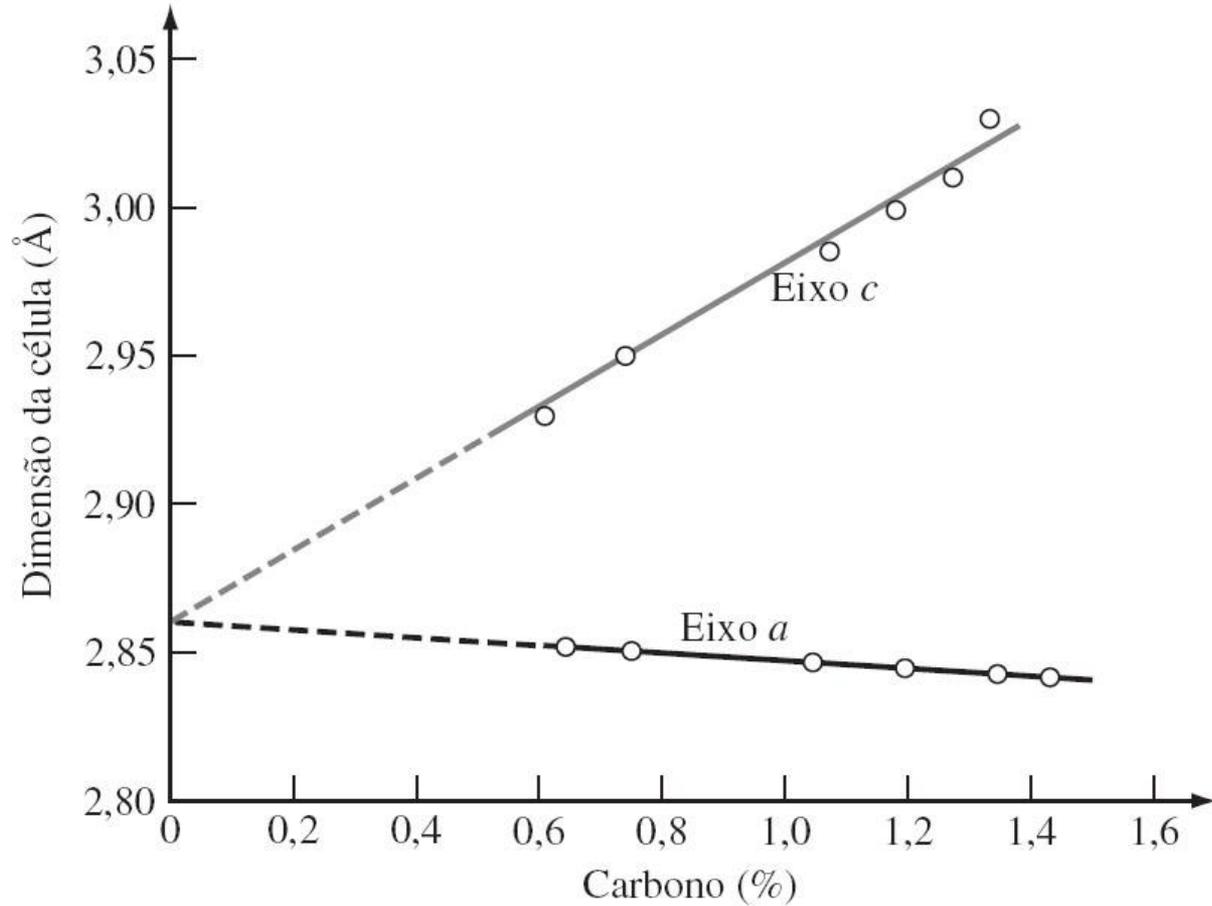
Efeito do teor em carbono na estrutura da martensita nos aços-carbono: (a) em agulhas e (b) em placas. (Reagente de ataque: bisulfito de sódio; micrografias óticas.)



Estrutura da **martensita em plaquetas** em uma liga Fe-0,2% C. (Note-se o alinhamento paralelo das plaquetas).

Martensita em agulhas, observando-se aspecto refinado da transformação.

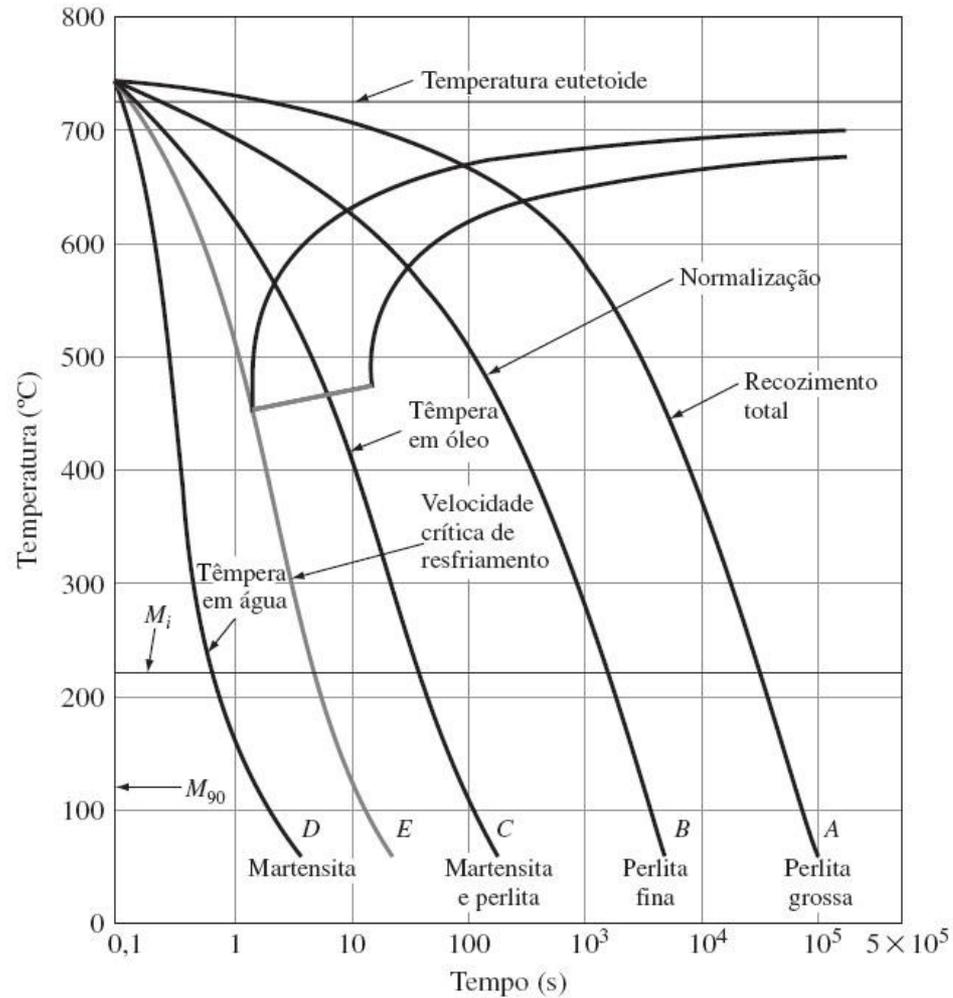




Varição das dimensões dos eixos *a* e *c* da rede da martensita Fe-C em função do teor em carbono.



Variação da microestrutura de um aço-carbono eutetoide resfriado continuamente a velocidades diferentes.





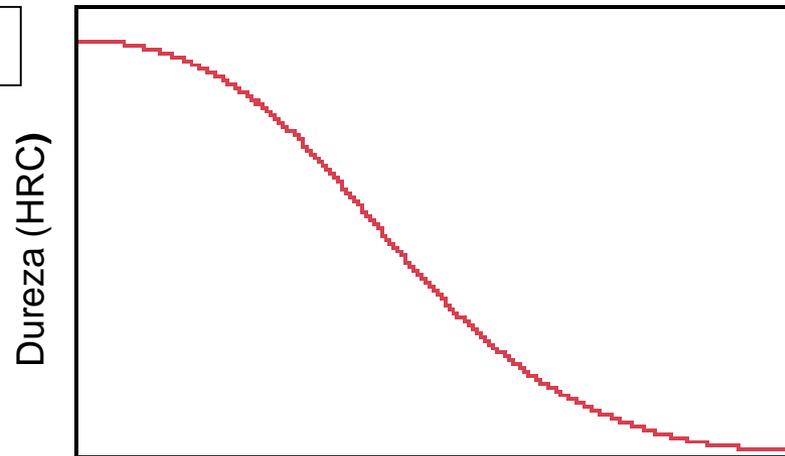
Endurecibilidade ou Temperabilidade

Definida como a propriedade que determina a profundidade e a distribuição da dureza obtida por têmpera a partir do estado austenítico.

Descreve a habilidade de uma liga em ser endurecida pela formação de martensita como resultado do TT;

Representa uma medida qualitativa da taxa segundo a qual a dureza cai em função da distância ao se penetrar no interior de uma amostra como resultados de um menor teor de martensita;

100% Martensita



Distância até a extremidade temperada

Gráfico típico de endurecibilidade de dureza Rockwell C em função da distância até a extremidade temperada



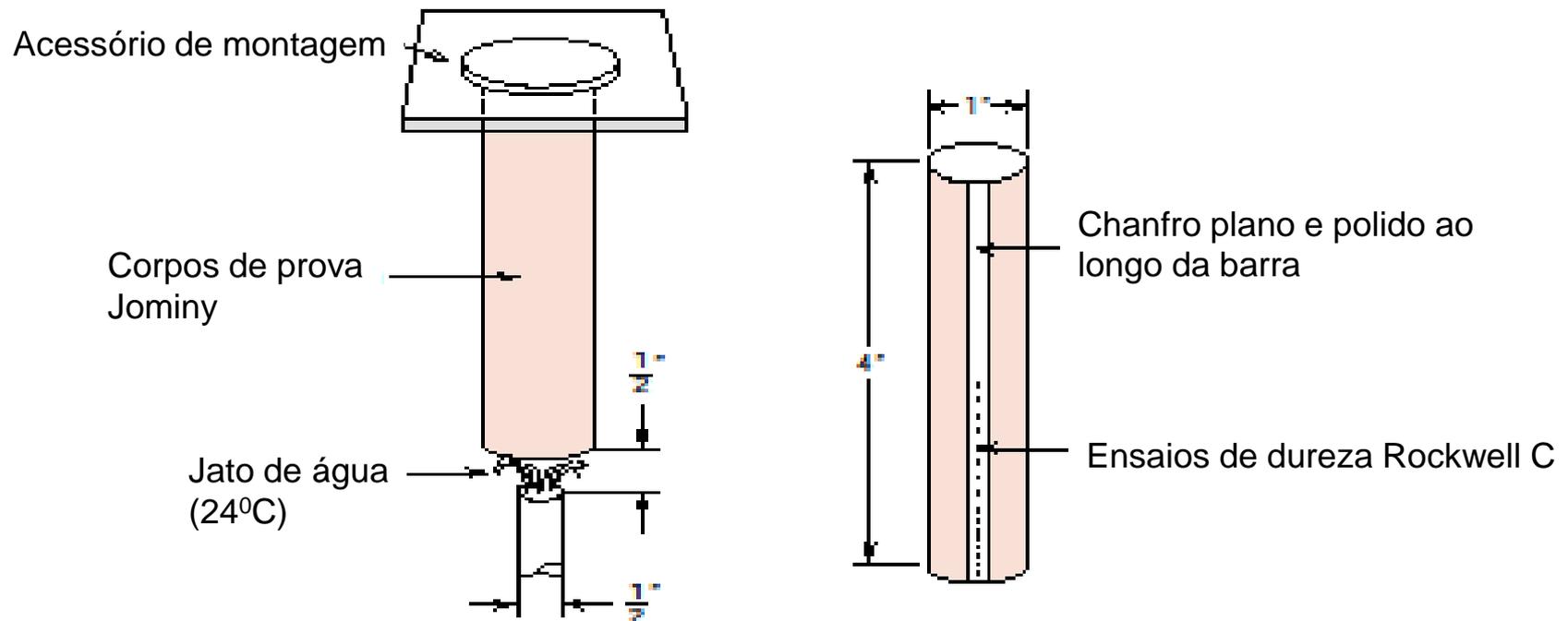
Medida da Endurecibilidade

Método Jominy

Corpo de prova cilíndrico com 25,4mm de diâmetro e 100mm de comprimento é austenitizado;

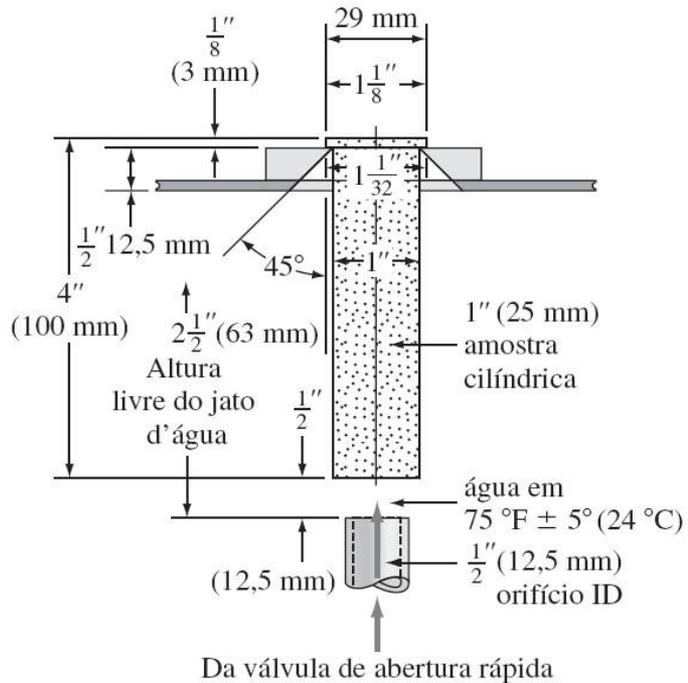
Montado sobre um suporte onde a sua extremidade inferior é rapidamente resfriada pela ação de um jato de água com vazão e temperatura específica;

Norma técnica ASTM A255

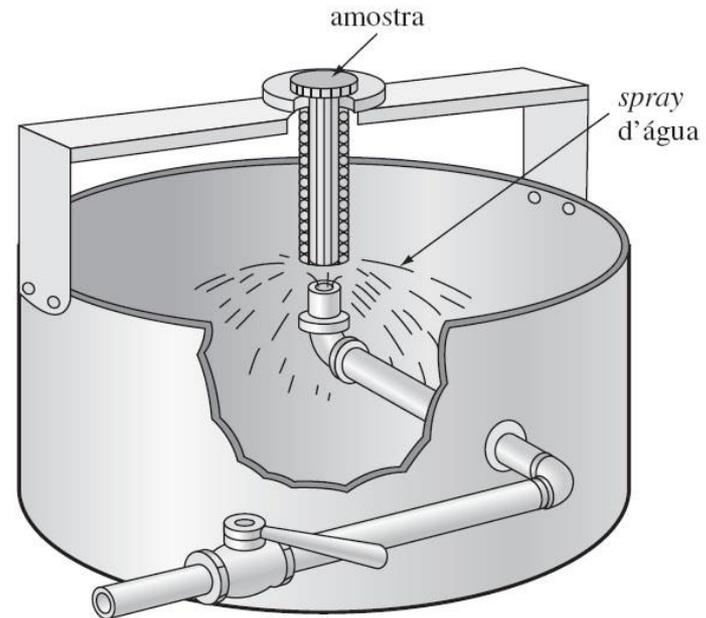


Ensaio de Temperabilidade Jominy

(a) Corpo de prova e dispositivo de fixação para o ensaio de temperabilidade Jominy, em que uma das extremidades é temperada. (b) Esquema do ensaio de temperabilidade Jominy.



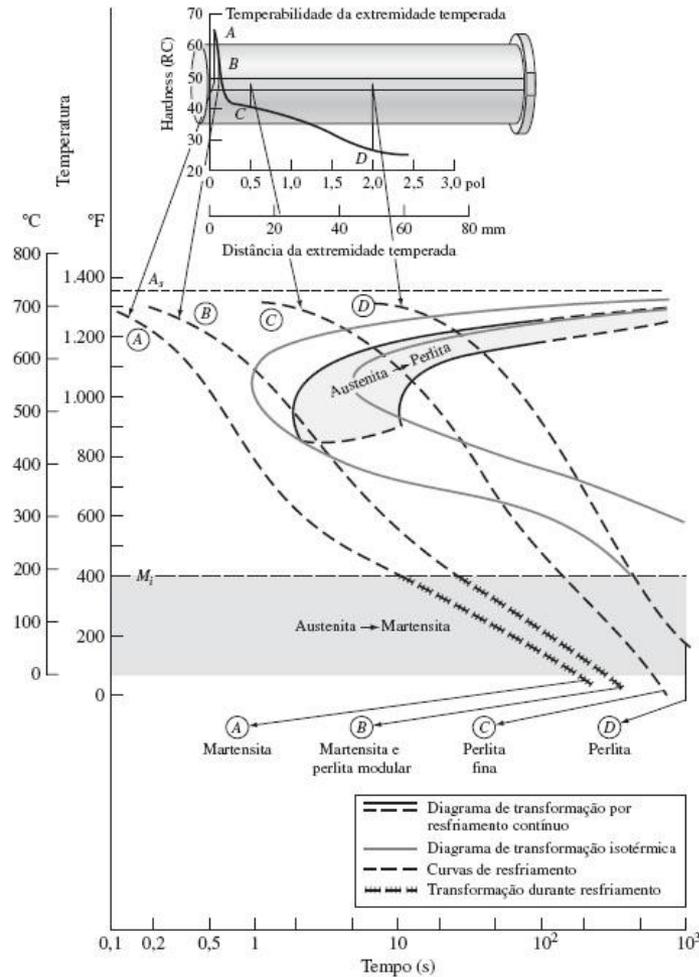
(a)



(b)



Correlação Ensaio Jominy e Curvas de Resfriamento

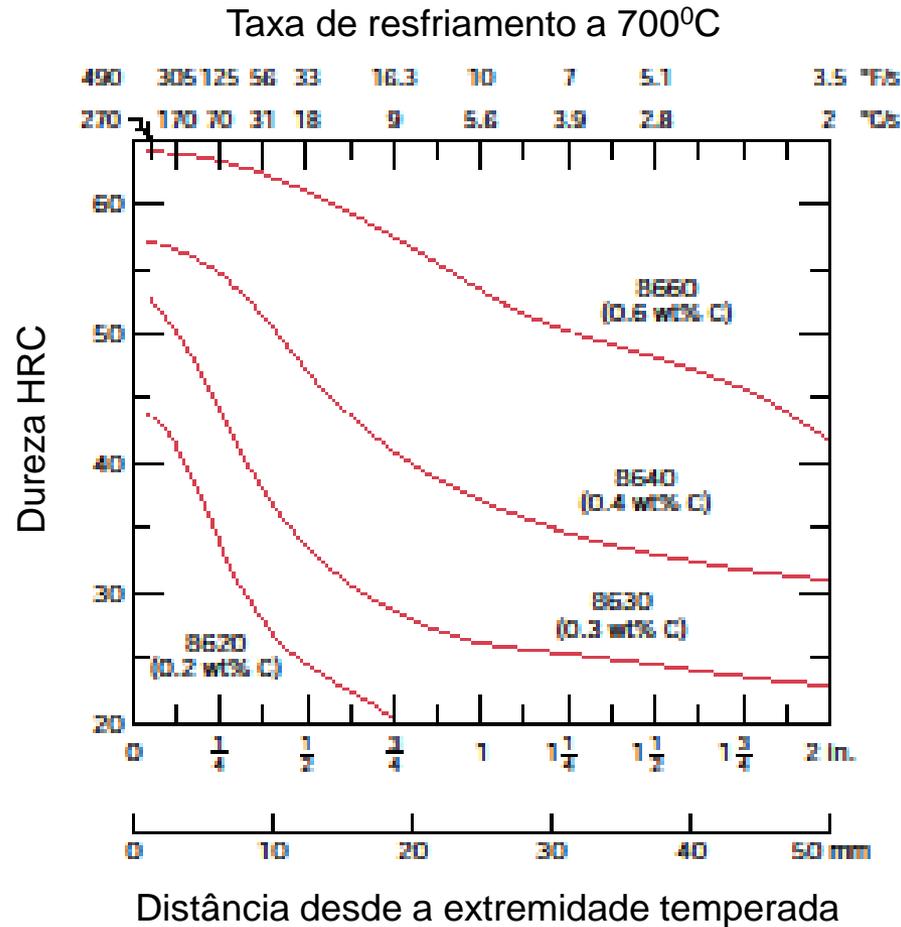


Correlação entre o diagrama de resfriamento (transformação) contínuo e os resultados do ensaio de temperabilidade Jominy de um aço-carbono eutetoide.



Fatores que influenciam a temperabilidade

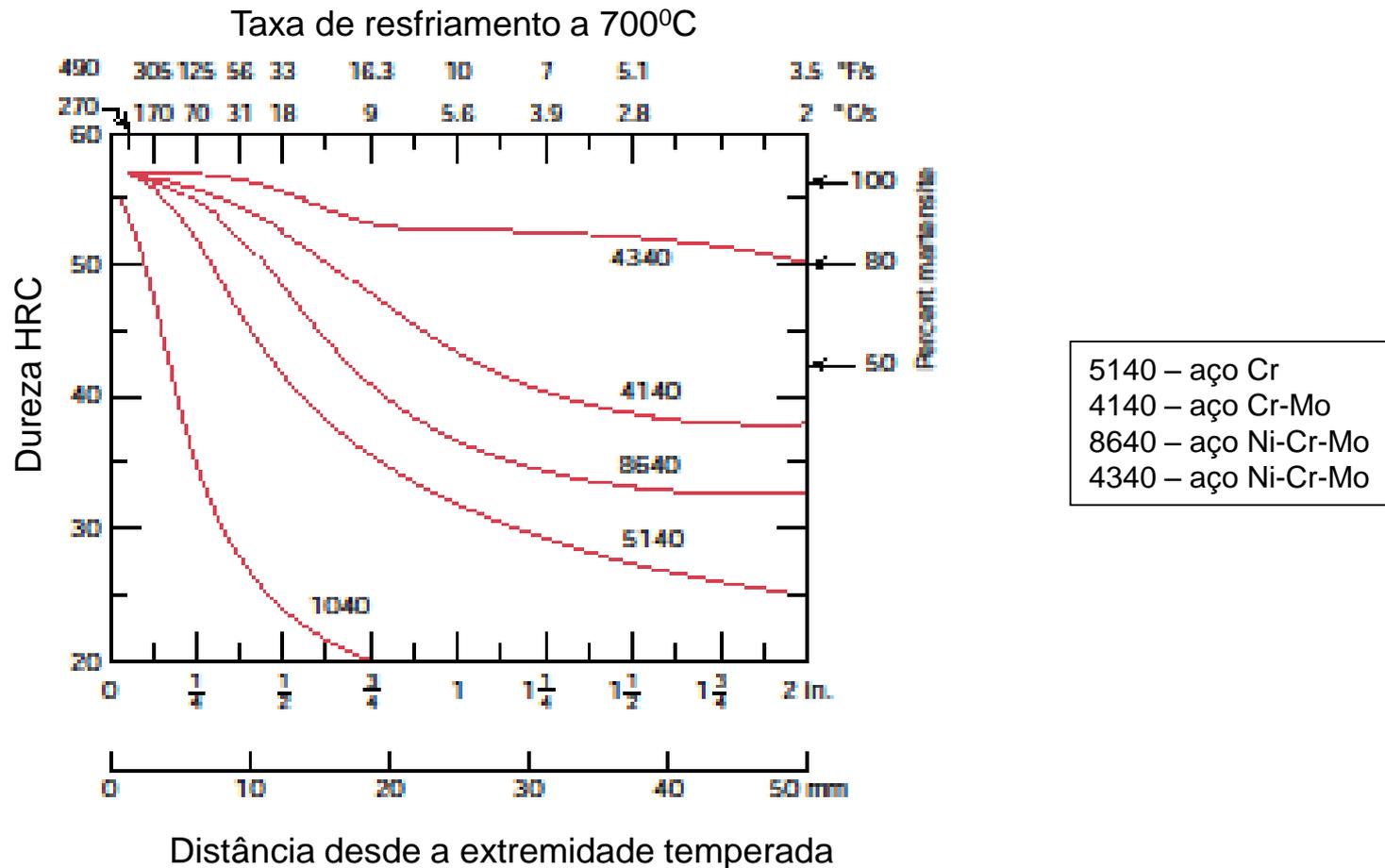
Composição da liga – Quantidade de carbono





Fatores que influenciam a temperabilidade

Composição da liga – mesma quantidade de carbono – presença de outros elementos de liga





Fatores que influenciam a temperabilidade

Granulação da austenita

Inclusões não dissolvidas

Quanto mais fina diminui a temperabilidade

Quanto maior o tamanho de grão mais para a direita deslocam-se as curvas TTT



Tamanho de grão grande dificulta a formação da perlita, já que a mesma inicia-se no contorno de grão

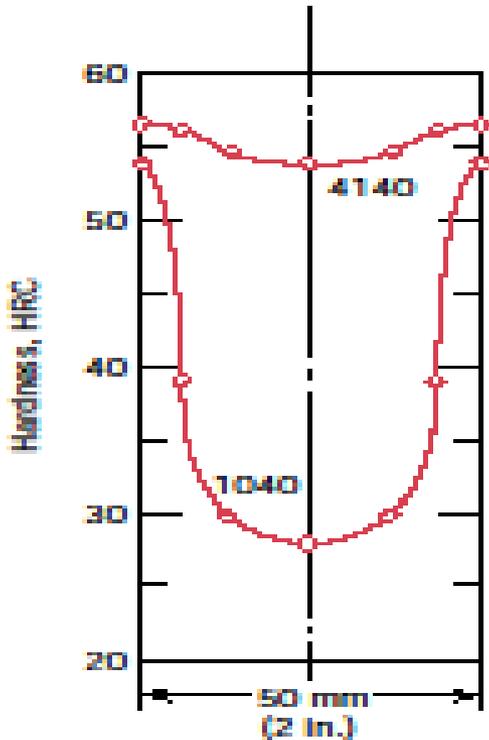


Então, tamanho de grão grande favorece a formação da martensita

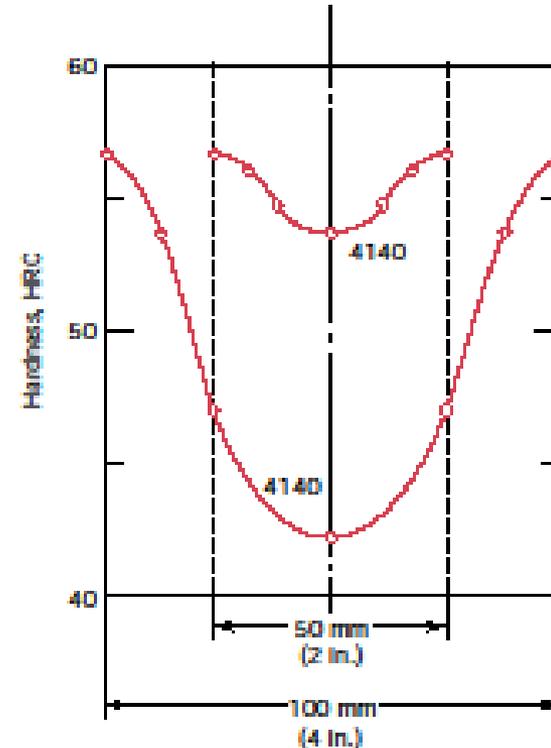


Distribuição radial de dureza

A penetração de têmpera pode ser quantificada por medição da dureza depois do tratamento, em função da posição na peça → curvas em U.



Composição química diferente e mesmo diâmetro



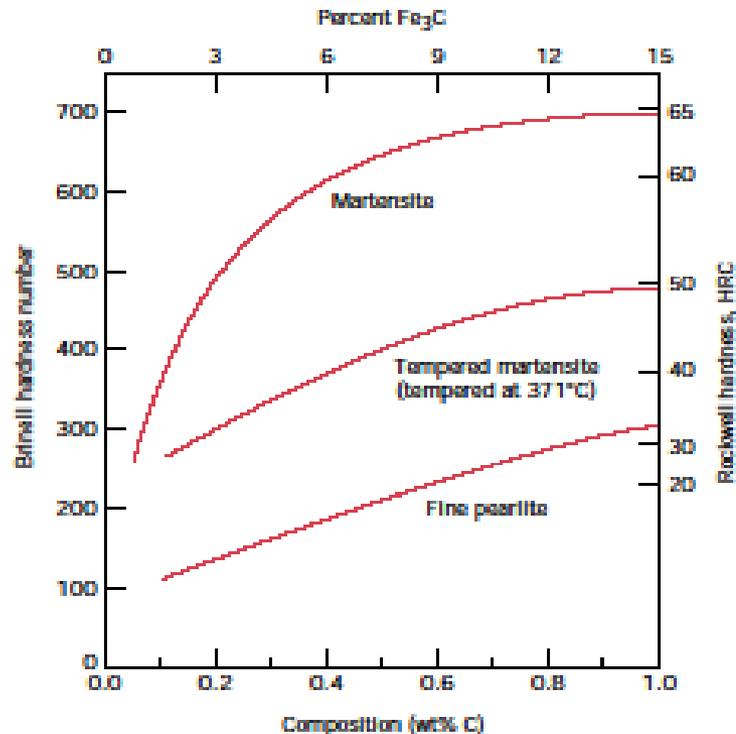
Mesma composição química e diâmetros diferentes



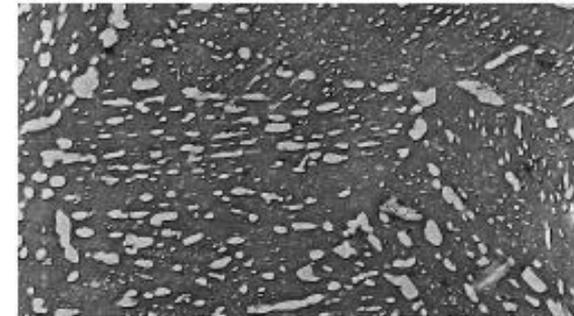
Propriedades Mecânicas Martensita

Muito dura e frágil – de ductilidade desprezível

Depende do teor de carbono até 0,6%



Martensita revenida



Micrografia de um aço martensítico revenido à T de 594°C – partículas de cementita pequenas e uniformemente distribuídas no interior de uma matriz ferrítica.

A dureza como uma função da concentração de carbono para um aço comum martensítico, um aço martensítico revenido e um aço perlítico



Referências Bibliográficas

- 1) Askeland, D. R.; Phule, P. P. Ciência e engenharia dos materiais. São Paulo: CENGAGE, 2008;
- 2) Callister Jr., W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006;
- 3) Callister Jr., W. D. Ciência e engenharia de materiais. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008;
- 4) Shackelford, J. E. Ciência dos materiais. São Paulo: Prentice Hall, 2008;
- 5) Smith, W. Hashemi, J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais – MacGrawHill