



Introdução a Ciência dos Materiais

Diagramas 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.

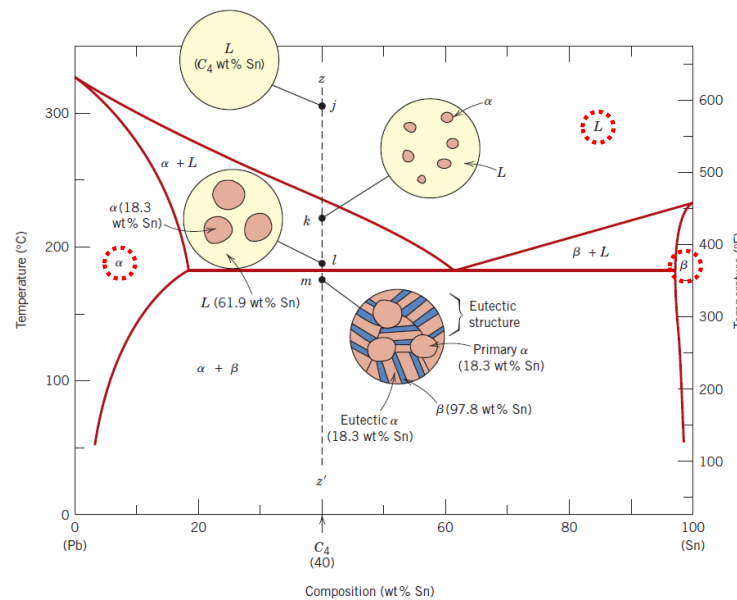
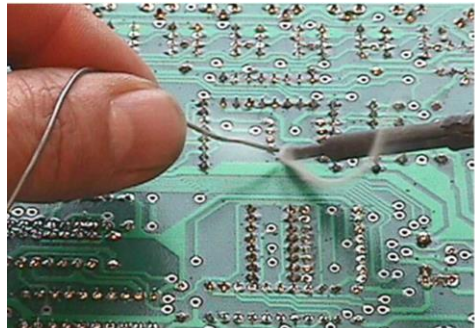


Por que estudar diagramas de fases?

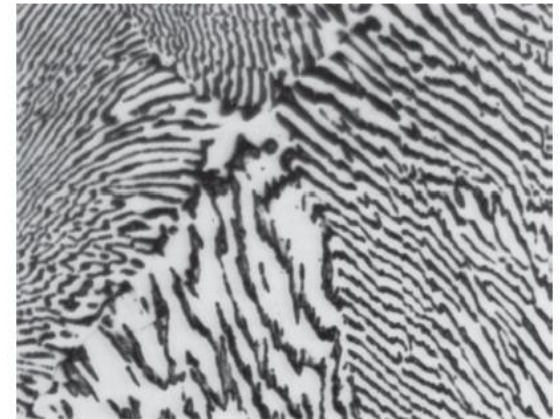
Os diagramas de fases relacionam temperatura, composição química e quantidade das fases em equilíbrio.

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

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



Exemplo de Diagrama de Fases do Sistema Pb-Sn



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



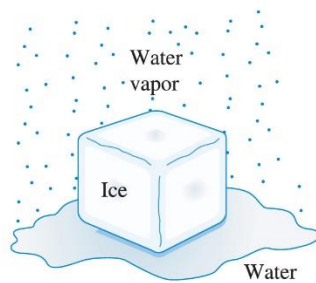
Definições

Fase

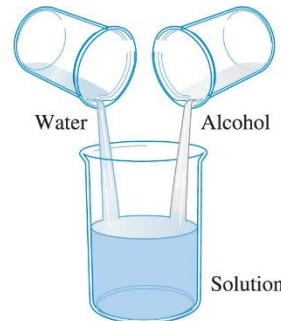
Uma parte estruturalmente homogênea do sistema, que possui propriedades físicas e químicas características. Exemplo: fases **a**, **b** e **L** da liga ao lado.

Exemplo: a solução de xarope açúcar-água – consiste em uma única fase
açúcar sólido – outra fase;

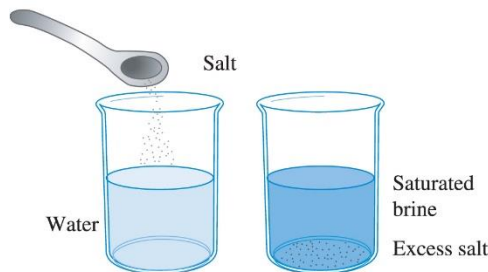
Obs: se mais de uma fase estiver presente em um dado sistema, cada fase terá suas próprias propriedades individuais, e existirá uma fronteira separando as fases através da qual existirá uma mudança abrupta nas características físicas e/ou químicas;



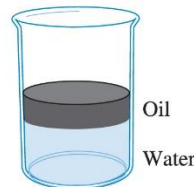
(a)



(b)



(c)



(d)

Fase e solubilidade:

- a) as três fases da água > vapor, líquida e sólida;
- b) Água e álcool possuem solubilidade ilimitada;
- c) Sal e água possuem solubilidade limitada;
- d) Óleo e água são insolúveis.

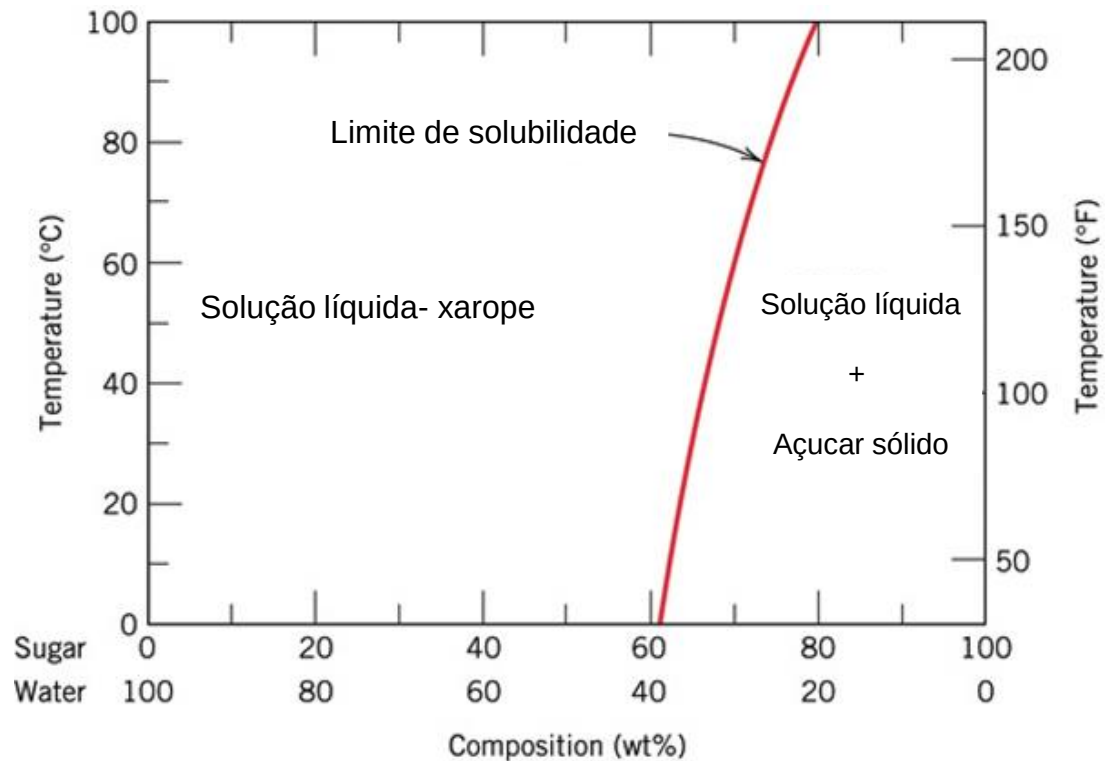


Definições

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.





Diagramas de fase de substância pura

Ponto: equilíbrio trifásico

Linha: equilíbrio bifásico

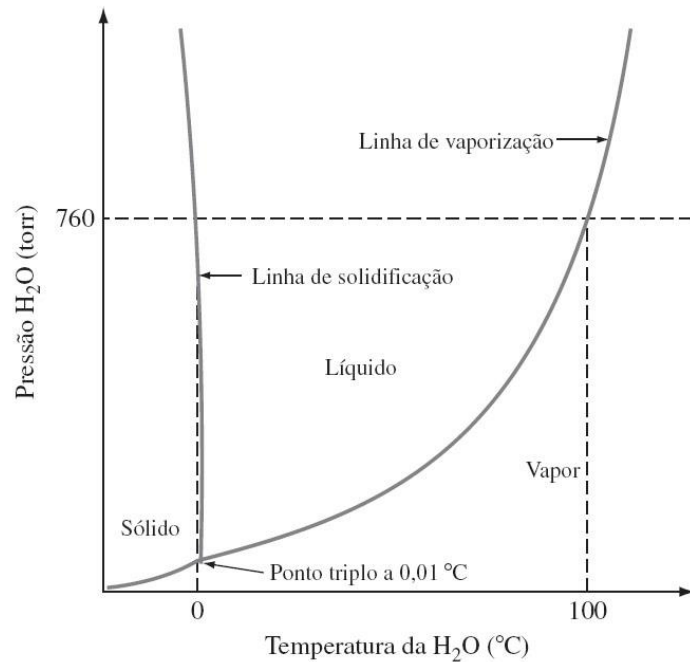


Diagrama aproximado de pressão-temperatura PT para a água pura

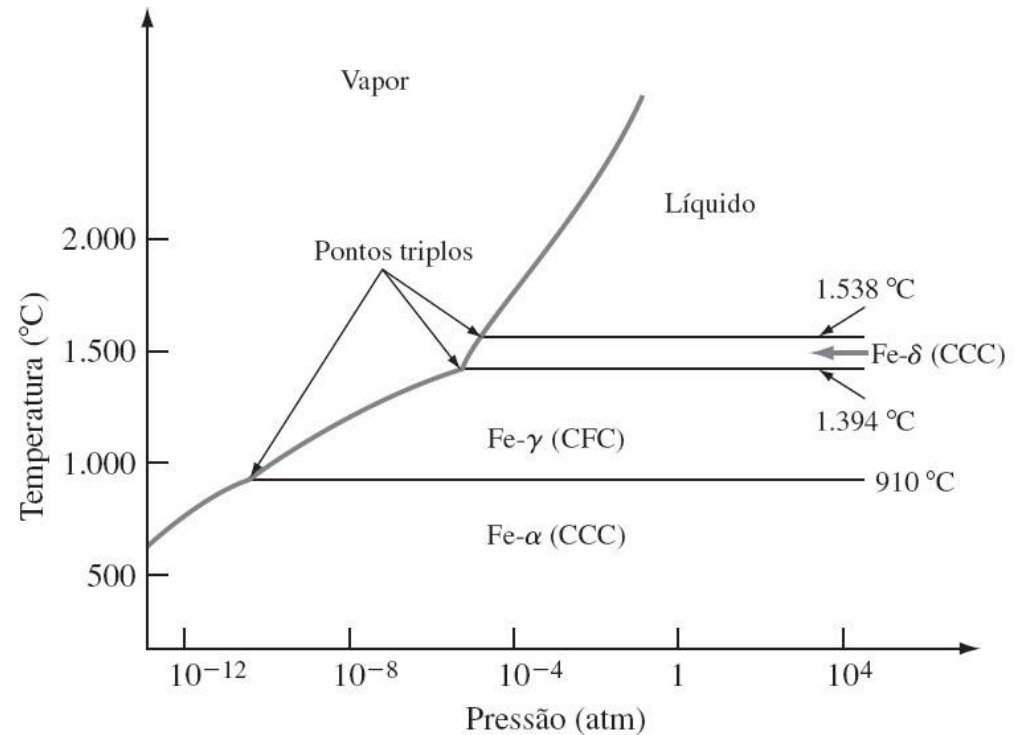


Diagrama aproximado pressão-temperatura PT para o ferro puro



Diagrama isomorfo binário

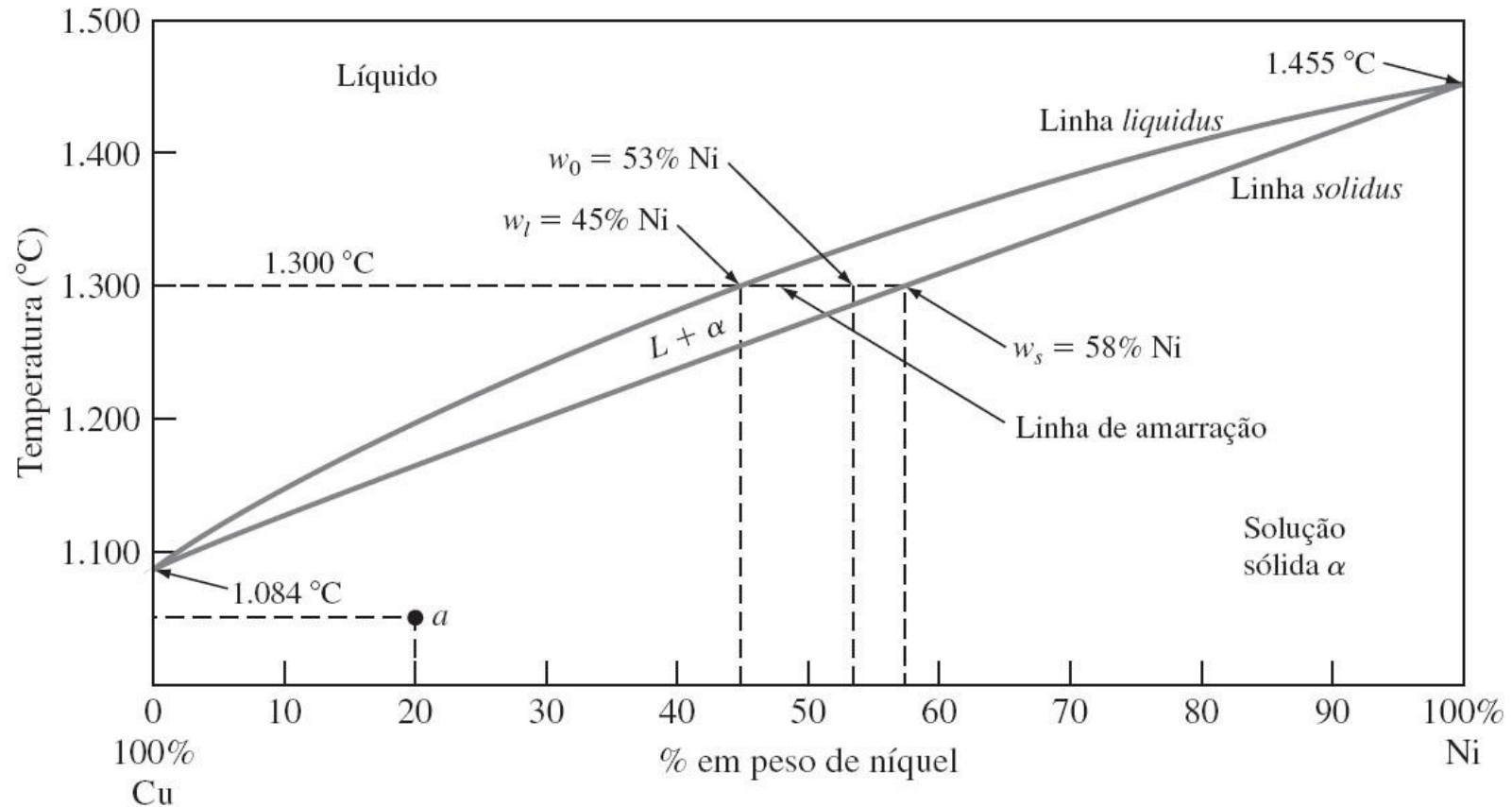
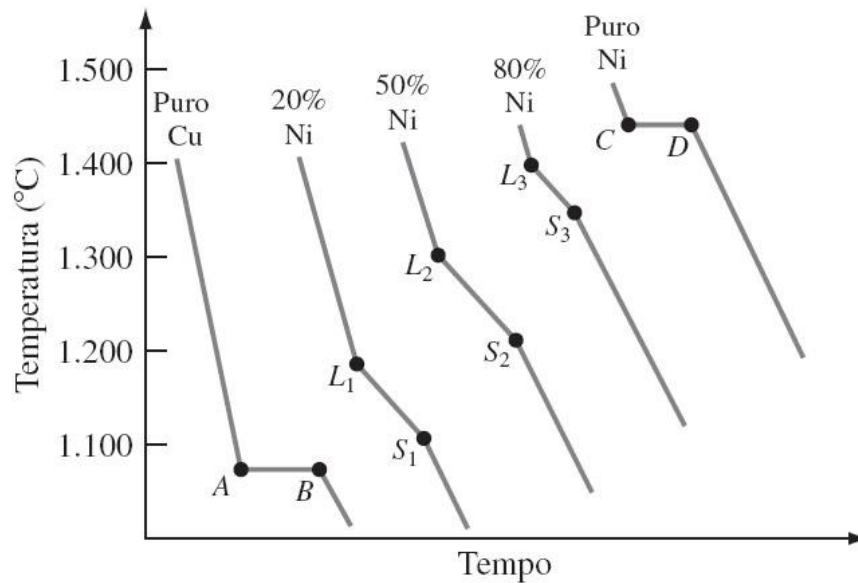
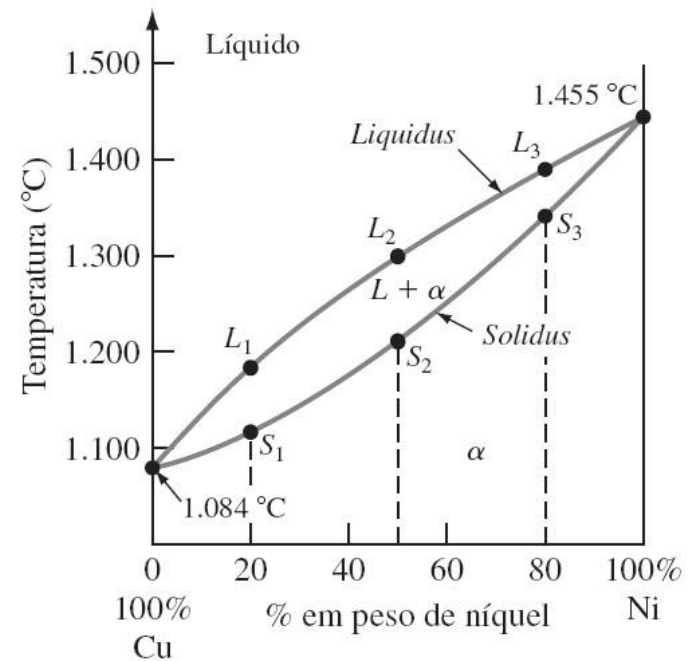


Diagrama de fases cobre-níquel. O cobre e o níquel têm solubilidade total no estado líquido e no estado sólido. As soluções sólidas cobre-níquel fundem num intervalo de temperaturas, em vez de fundirem a uma determinada temperatura, como acontece no caso dos metais puros.

Como se constrói experimentalmente um diagrama de fases?



(a)

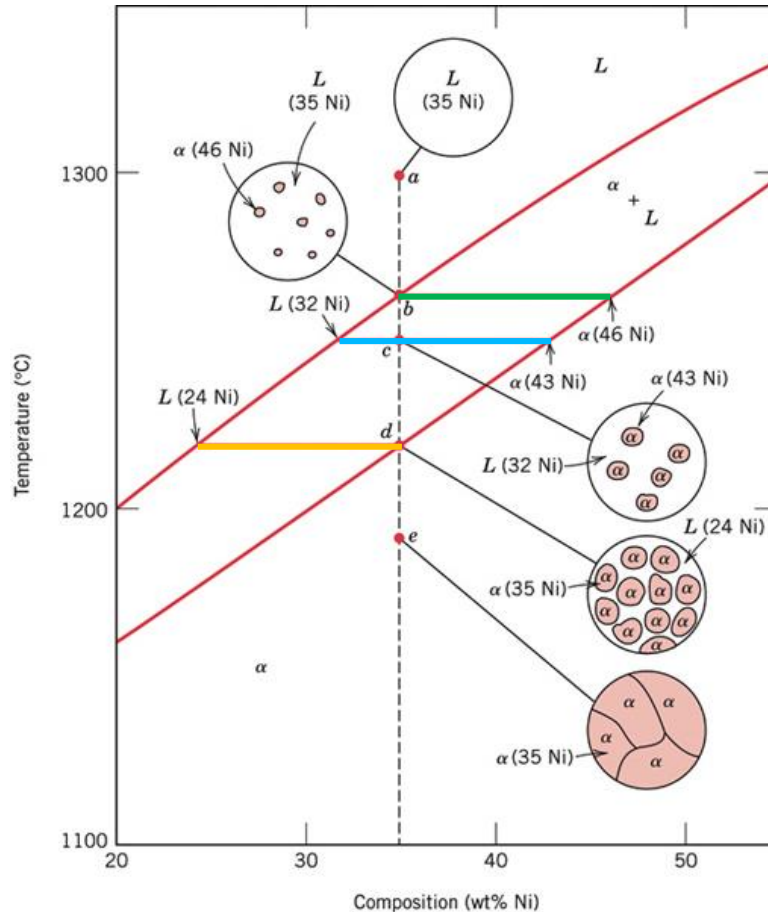


(b)

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.



Desenvolvimento das ligas isomorfas



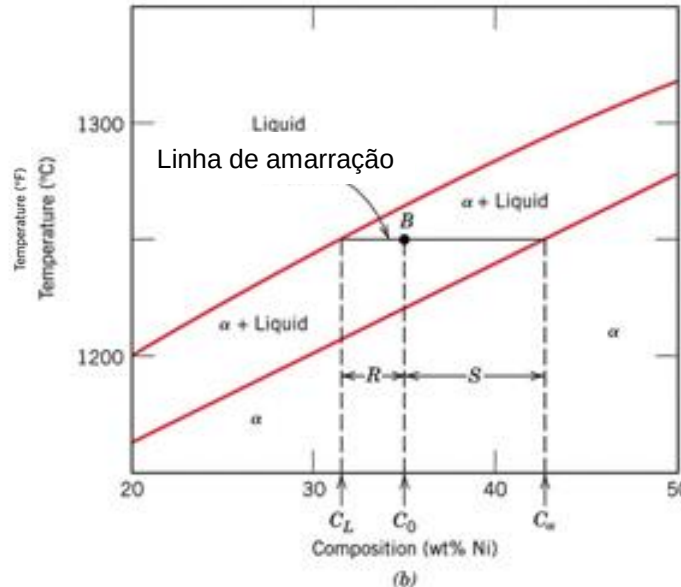
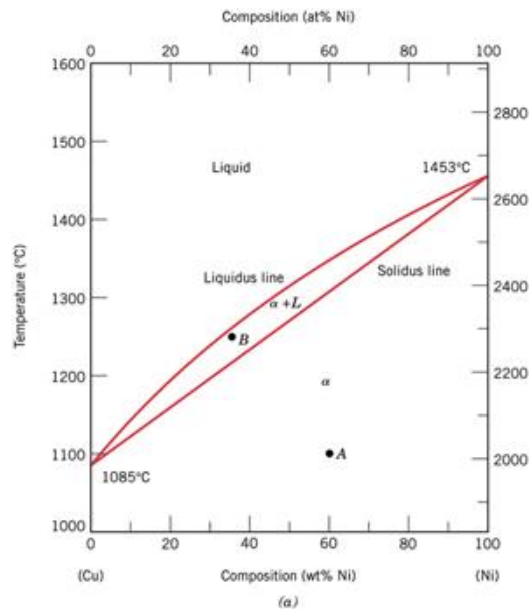
- Liga de interesse: 35% Ni.
- Na temperatura de 1300°C (ponto a) a fase em equilíbrio termodinâmico é a fase líquida com 35% de Ni.
- Na temperatura de 1261°C (ponto b), que é a **temperatura líquidus** desta liga, começa a solidificação. Nesta temperatura estão em equilíbrio termodinâmico o líquido 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.



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



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

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

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

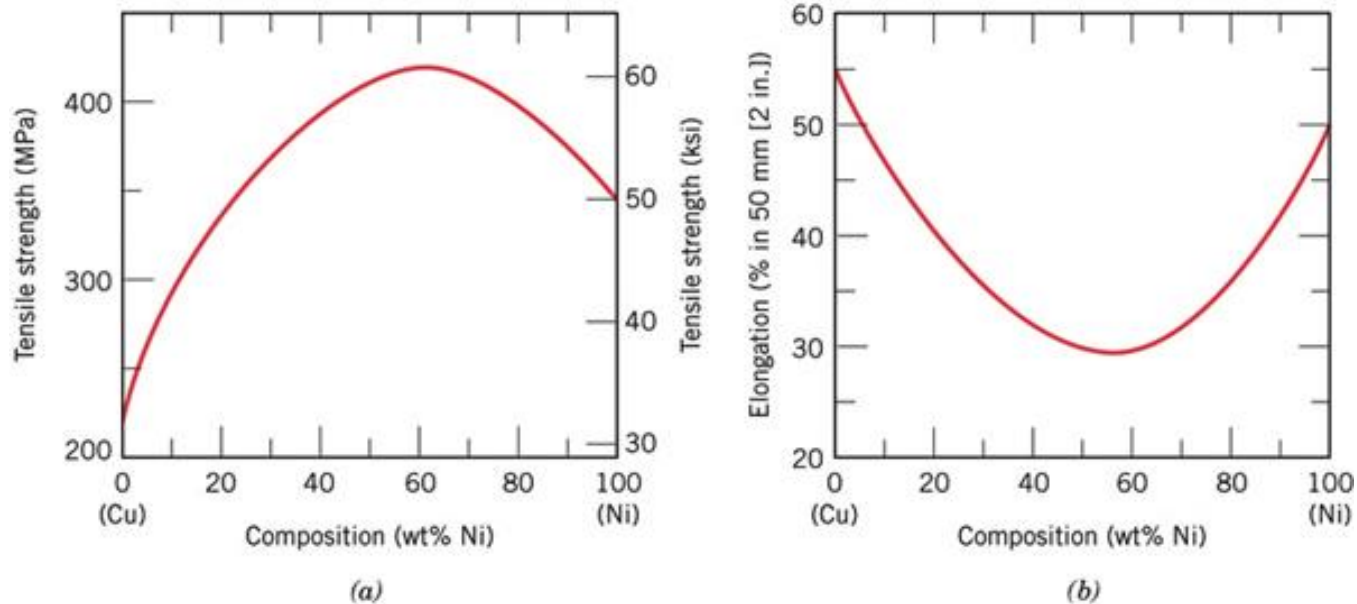
$$W_L = \frac{S}{R+S}$$



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.

Ligas Eutéticas

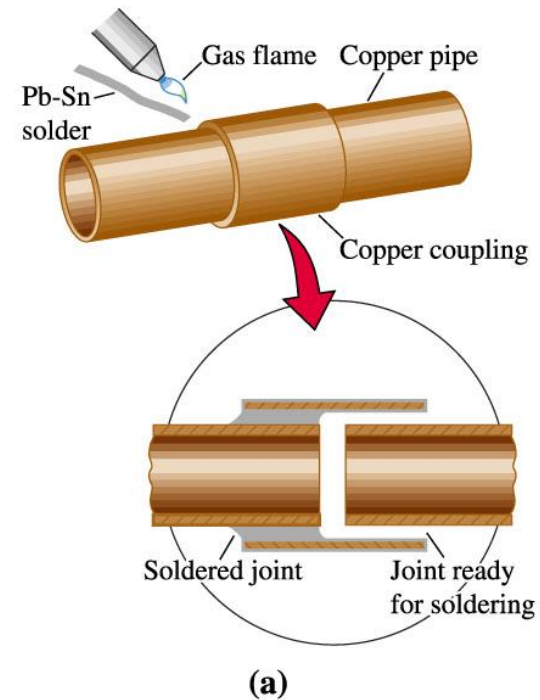
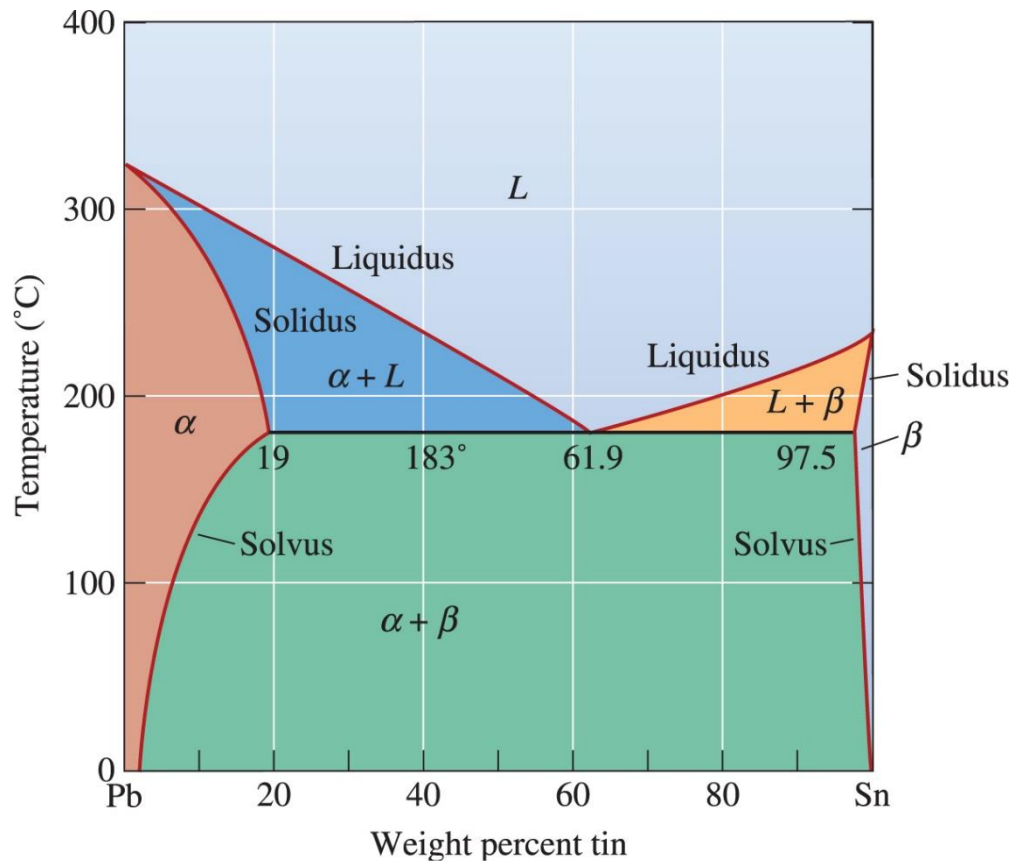
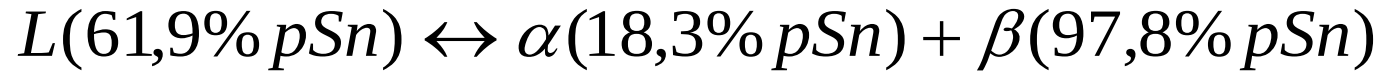


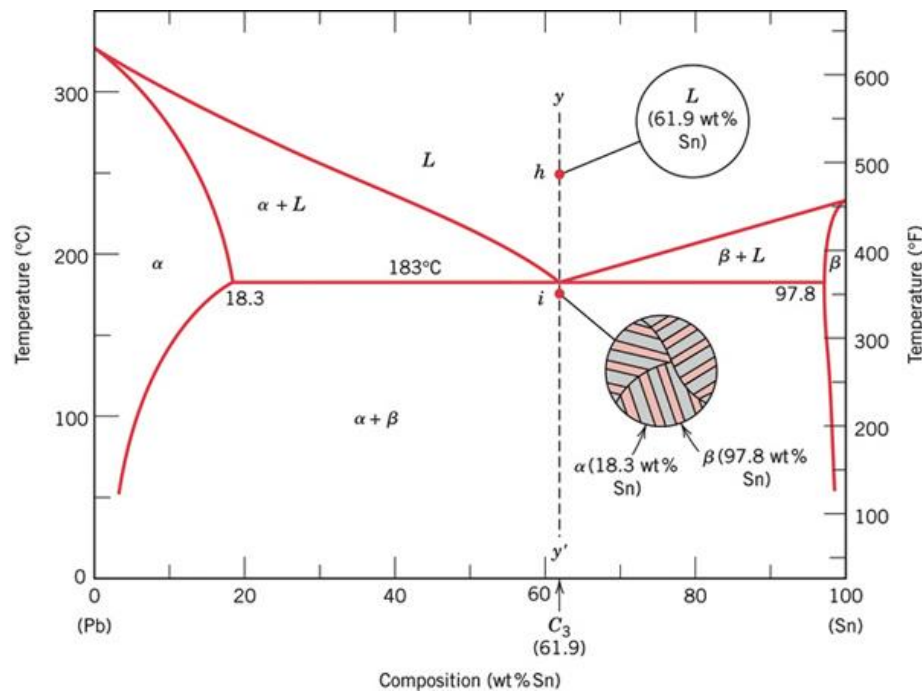
Diagrama de fases chumbo-estanho. Este diagrama se caracteriza por apresentar fases terminais (α e β) com solubilidade limitada no estado sólido. A característica mais importante deste sistema é a reação eutética que ocorre a 183 °C para 61,9% Sn. No ponto eutético, podem coexistir as fases α (19,2%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

Desenvolvimento da microestrutura em ligas eutéticas

resfriamento



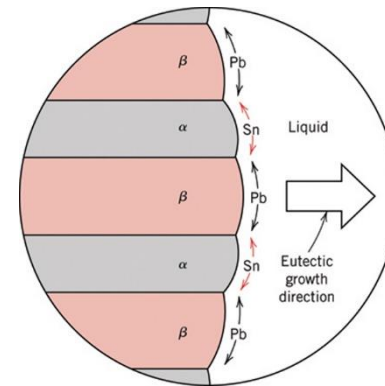
aquecimento



Representação esquemática das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga chumbo-estanho com a composição eutética C₃, acima e abaixo da temperatura eutética



Microestrutura de uma liga chumbo-estanho com composição eutética



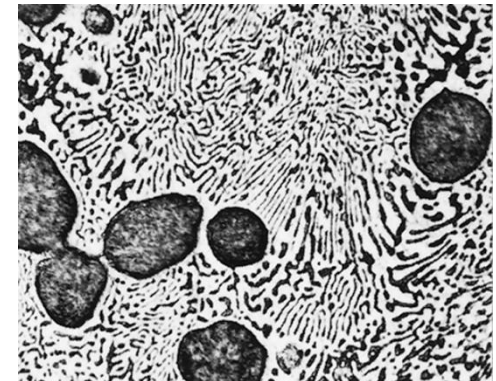
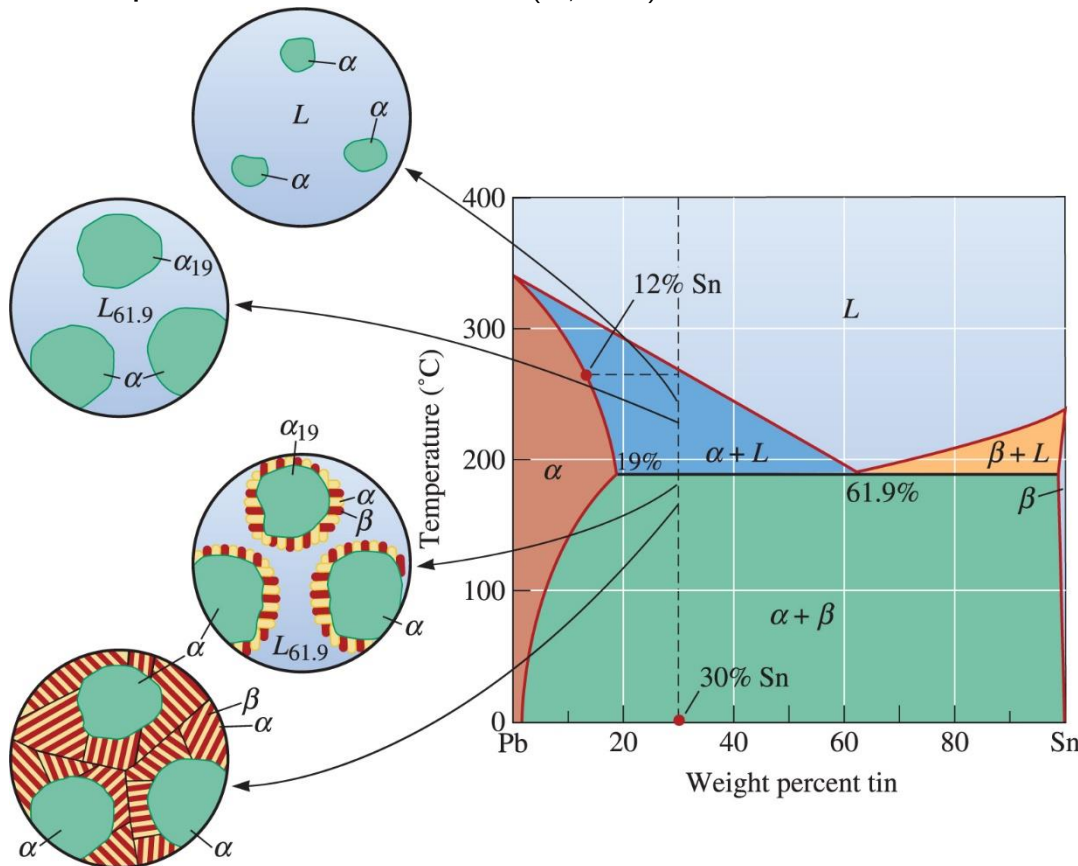
Representação esquemática da formação da estrutura eutética para o sistema Pb-Sn. As direções da difusão dos átomos de Sn e de Pb estão indicadas pelas respectivas setas.

Desenvolvimento da microestrutura em ligas eutéticas

Hipoeutética

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

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



Sistemas Eutéticos Binários

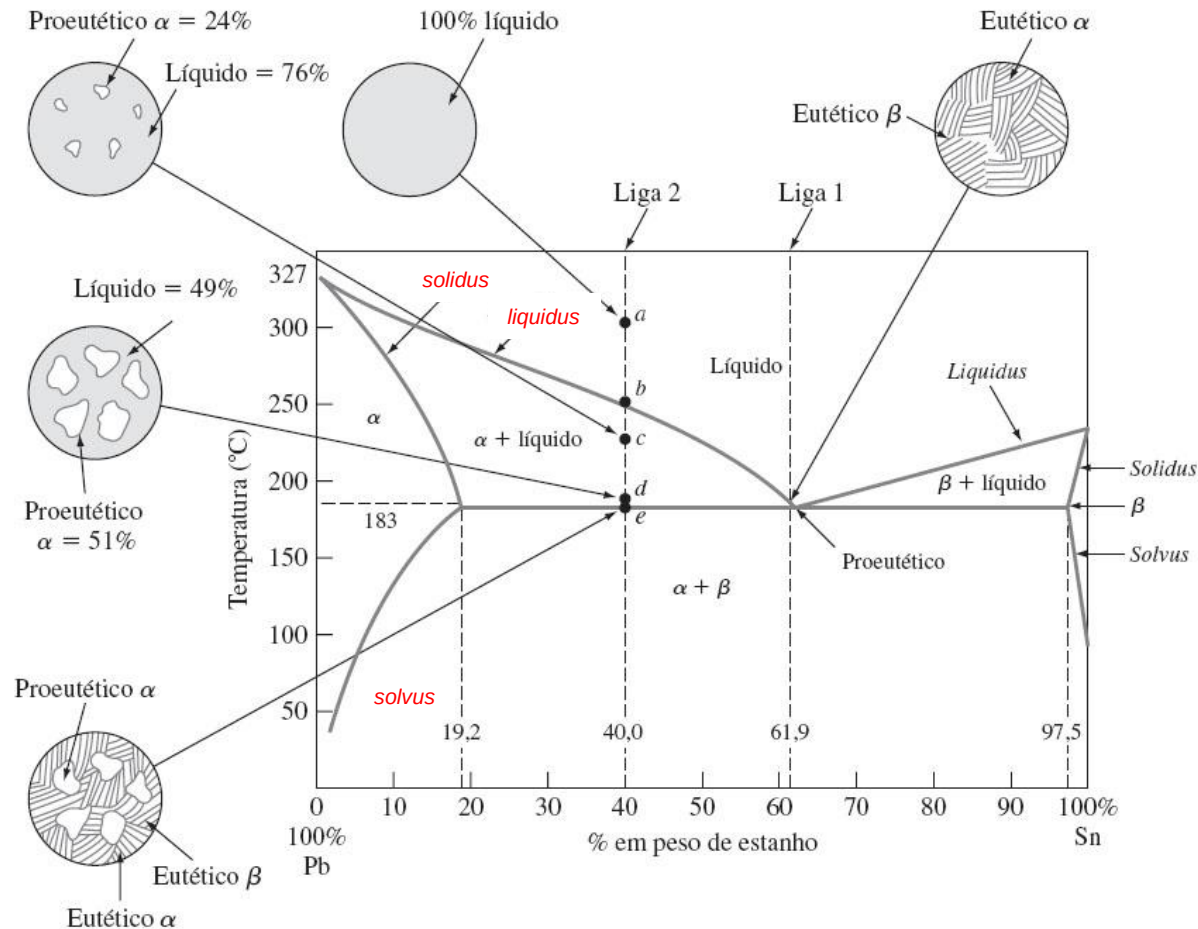
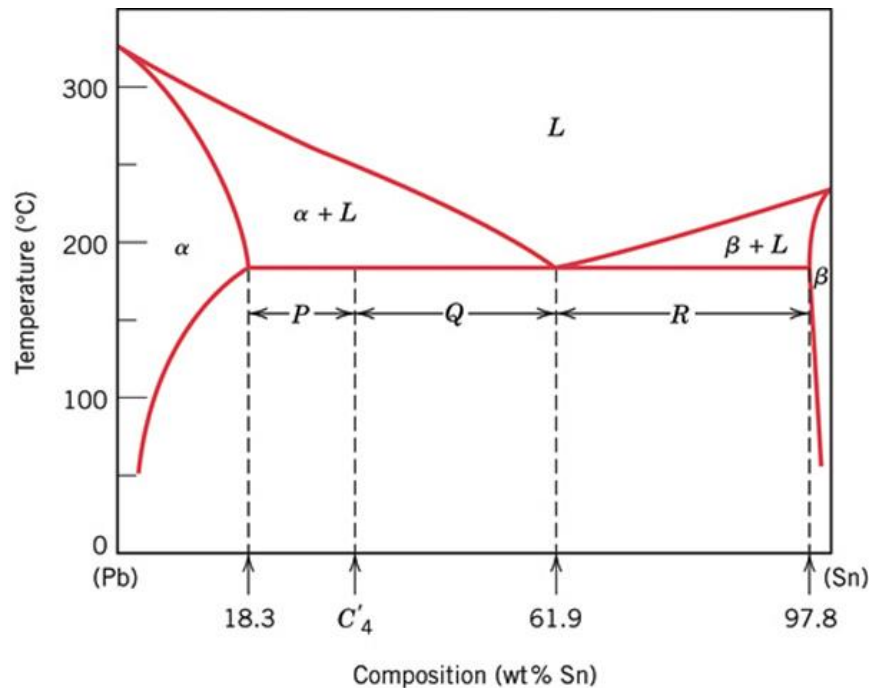


Diagrama de fases chumbo-estanho. Este diagrama se caracteriza por apresentar fases terminais (α e β) com solubilidade limitada no estado sólido. A característica mais importante deste sistema é a reação eutética que ocorre a 183 °C para 61,9% Sn. No ponto eutético, podem coexistir as fases α (19,2%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



Cálculo das quantidades relativas

Microconstituente eutético e α primária



A fração do microconstituente eutético W_e é a mesma fração do líquido a partir do qual ele se transforma

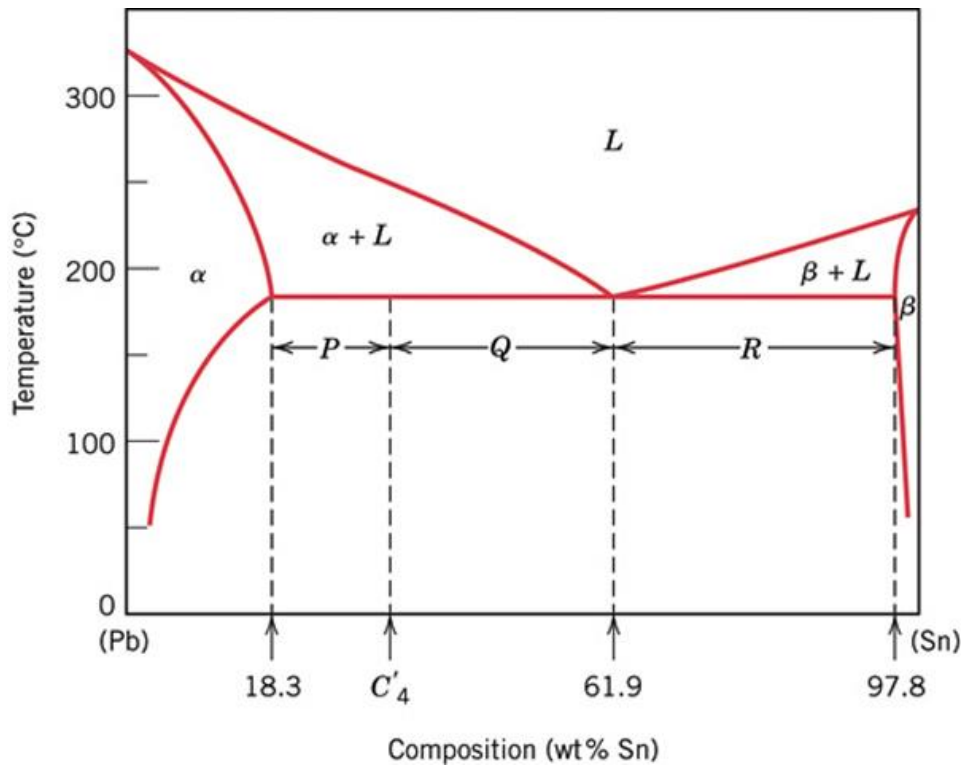
$$W_e = W_L = \frac{P}{P + Q}$$

A fração de α primária $W_{\alpha'}$, é a fração da fase α que existia antes da transformação eutética

$$W_{\alpha'} = \frac{Q}{P + Q}$$



Cálculo das quantidades relativas



A fração da fase α total, W_α e também da fase β , W_β , são determinadas pelo uso da regra da alavanca juntamente com uma linha de amarração que se estende totalmente ao longo do campo das fases $\alpha + \beta$.

$$W_\alpha = \frac{Q + R}{P + Q + R}$$

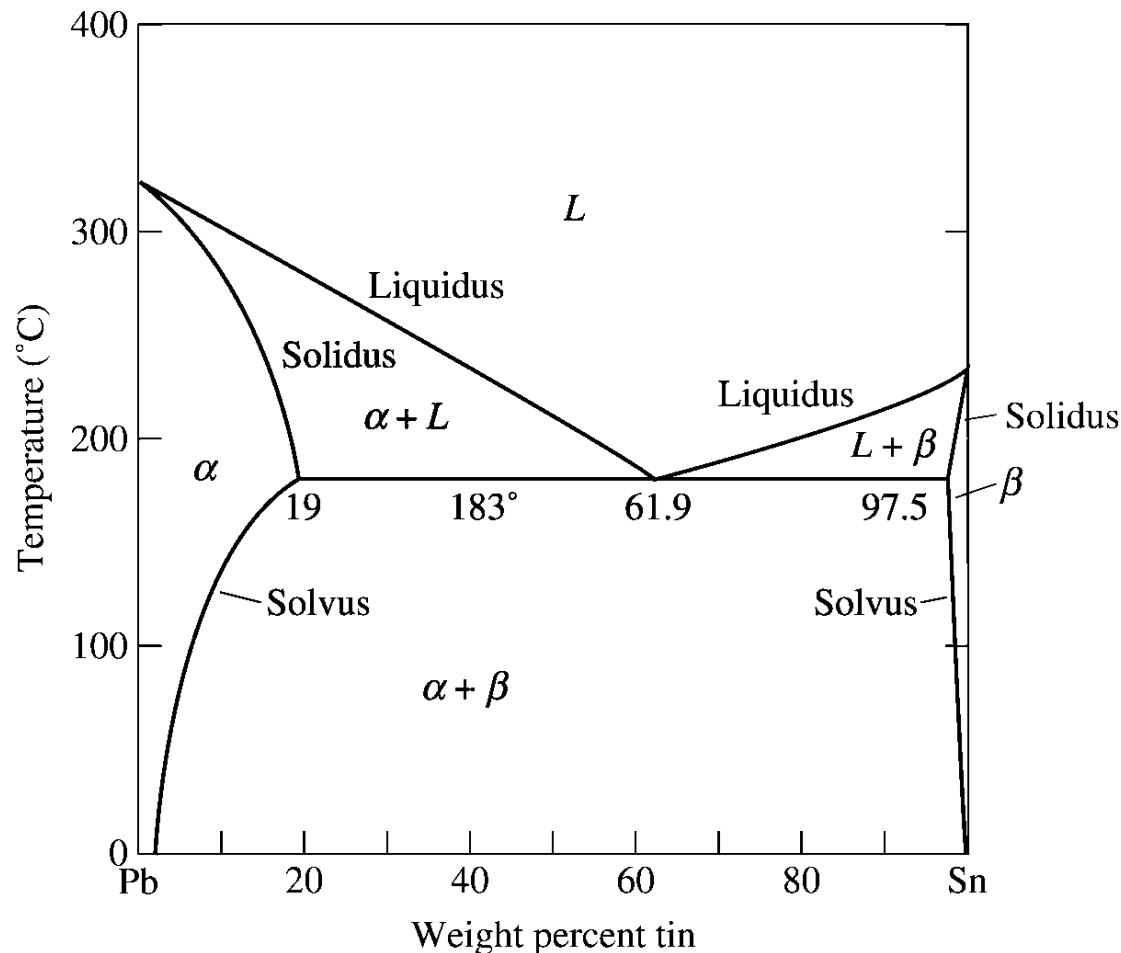
$$W_\beta = \frac{P}{P + Q + R}$$



Exercício

Determine:

- Solubilidade do estanho no chumbo sólido a 100°C;
- A solubilidade máxima do chumbo no estanho sólido;
- Determine a quantidade e composição de cada fase em 200g de uma liga chumbo-estanho de composição eutética imediatamente após a reação eutética ter sido concluída.
- Calcule a massa das fases presentes e a quantidade de chumbo e estanho de cada fase.



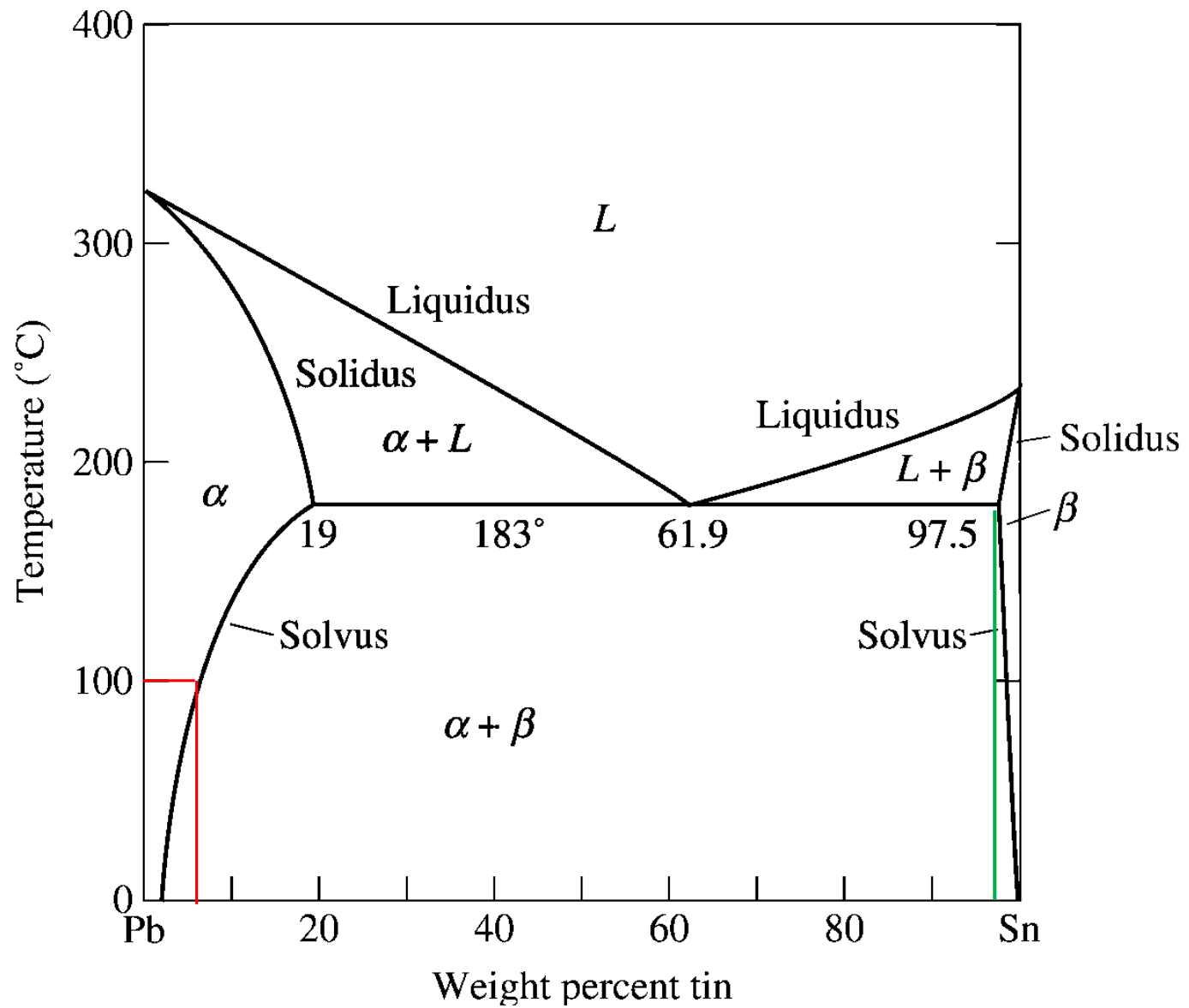


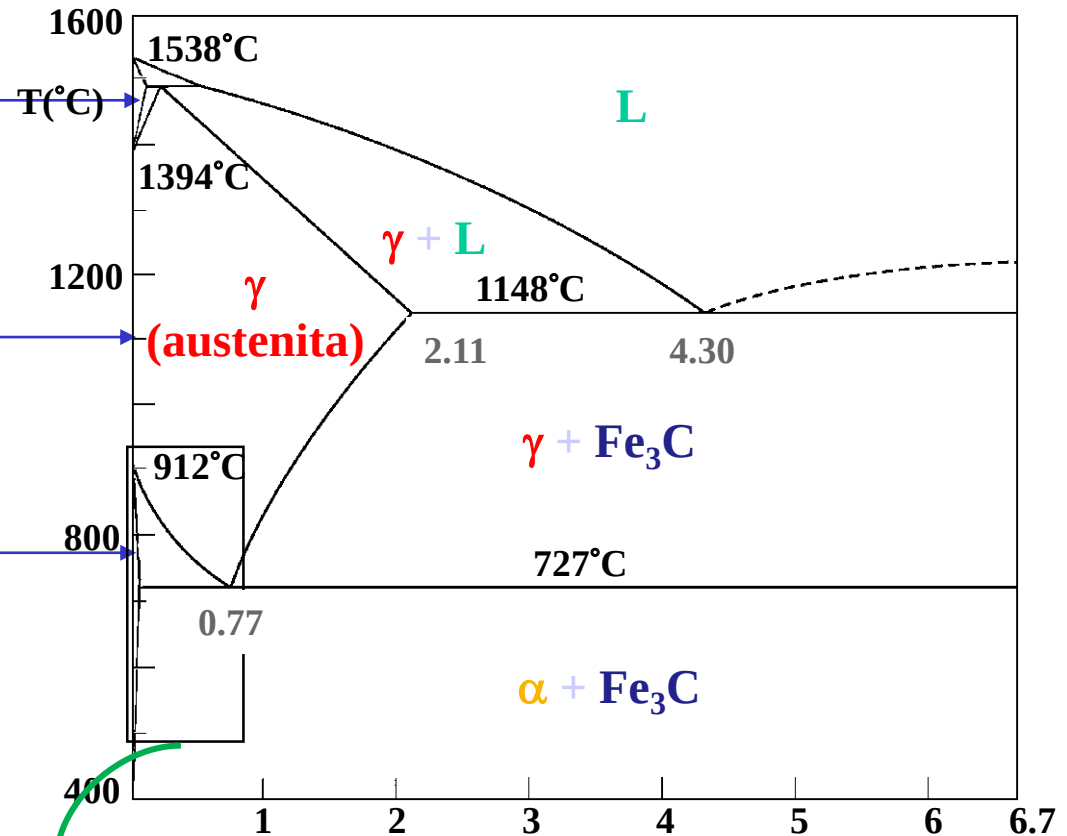
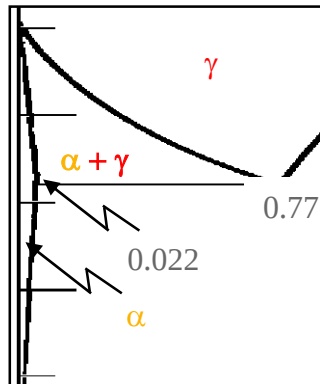
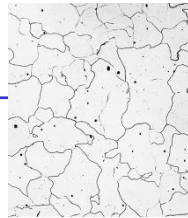
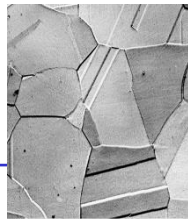


Diagrama de Fases do Sistema Fe-C

Fe- δ : CCC

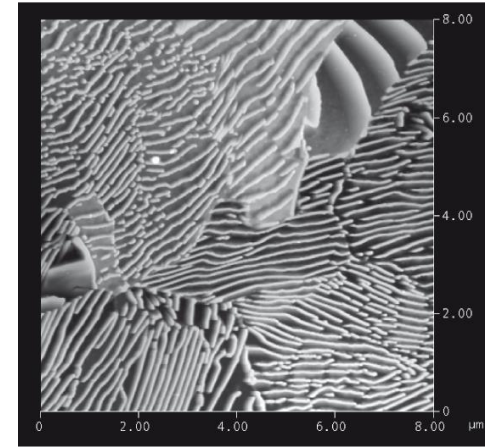
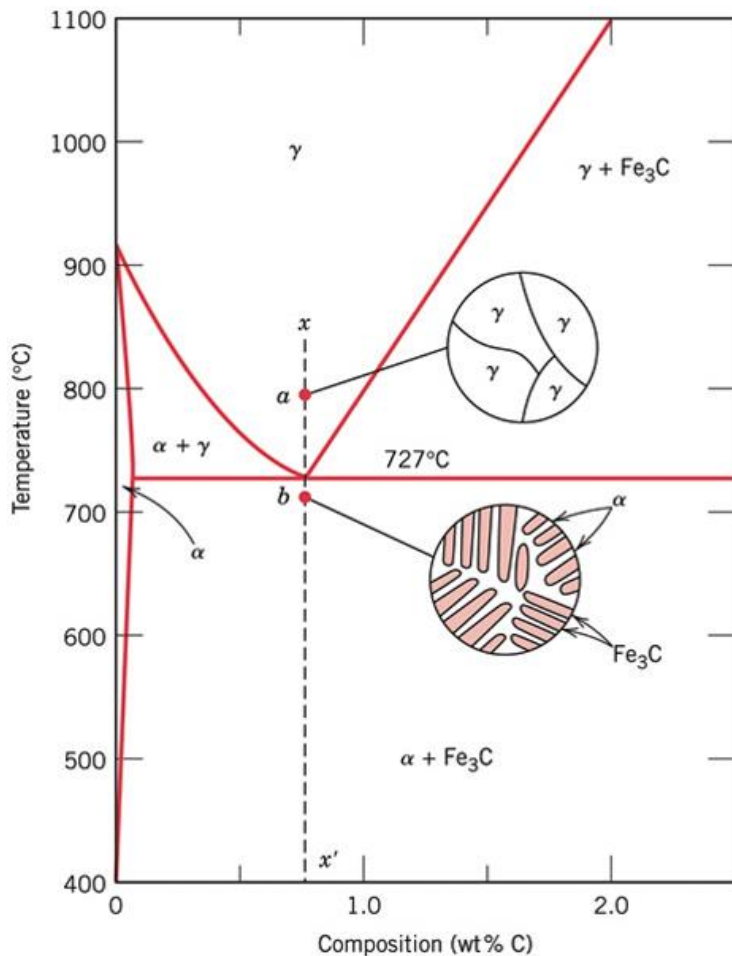
Fe- γ : CFC

Fe- α : CCC

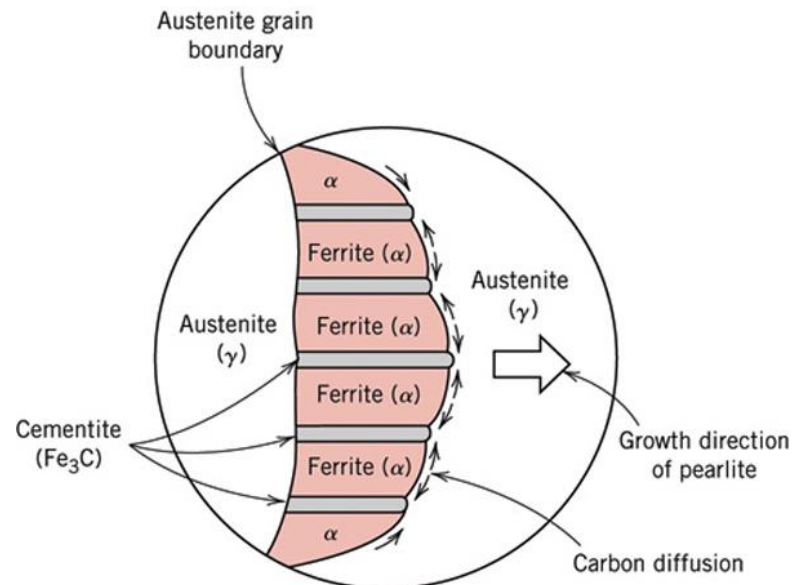


Desenvolvimento das microestruturas em ligas Fe-C

Ligas eutetóides



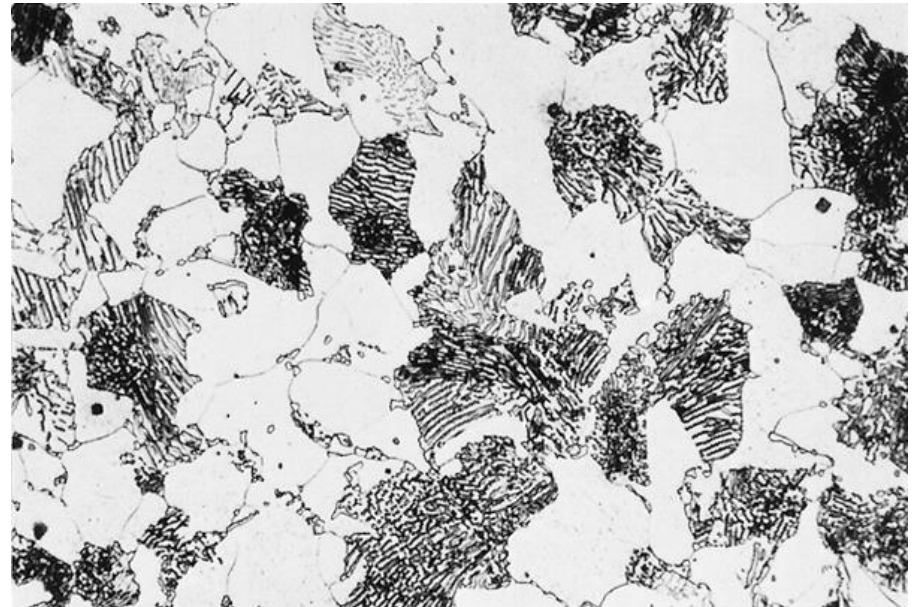
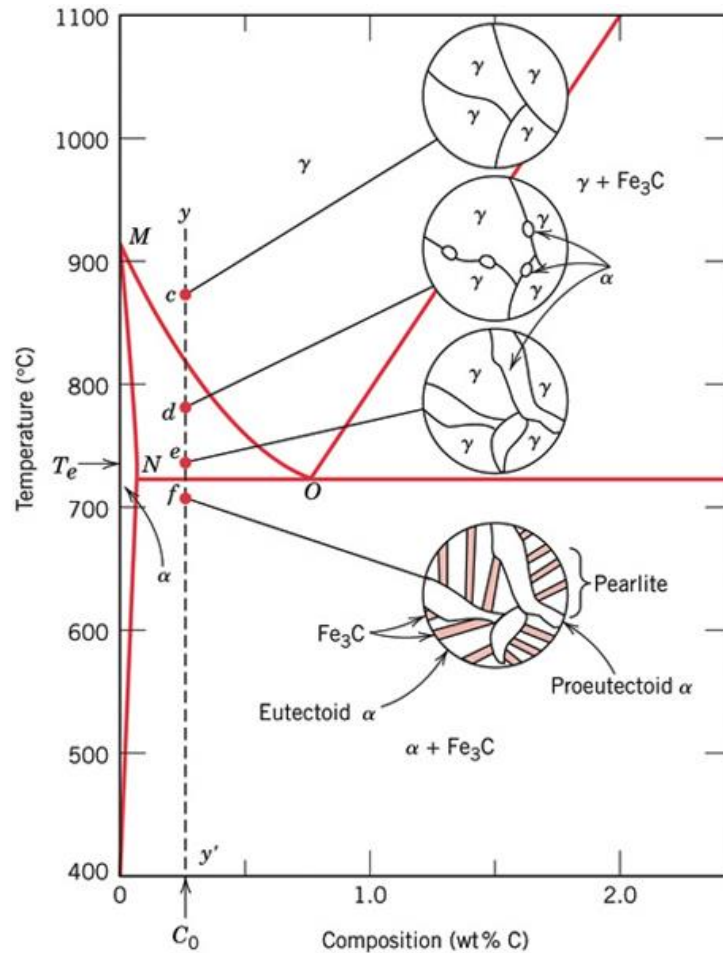
Perlita em aço eutetóide. A cementita apresenta-se em relevo, amias alta do que a ferrita devido ao ataque químico. Espaçamento entre lametla é bastante variável. Imagem de Microscopia de Força Atômica.





Desenvolvimento das microestruturas em ligas Fe-C

Ligas hipoeutetóides

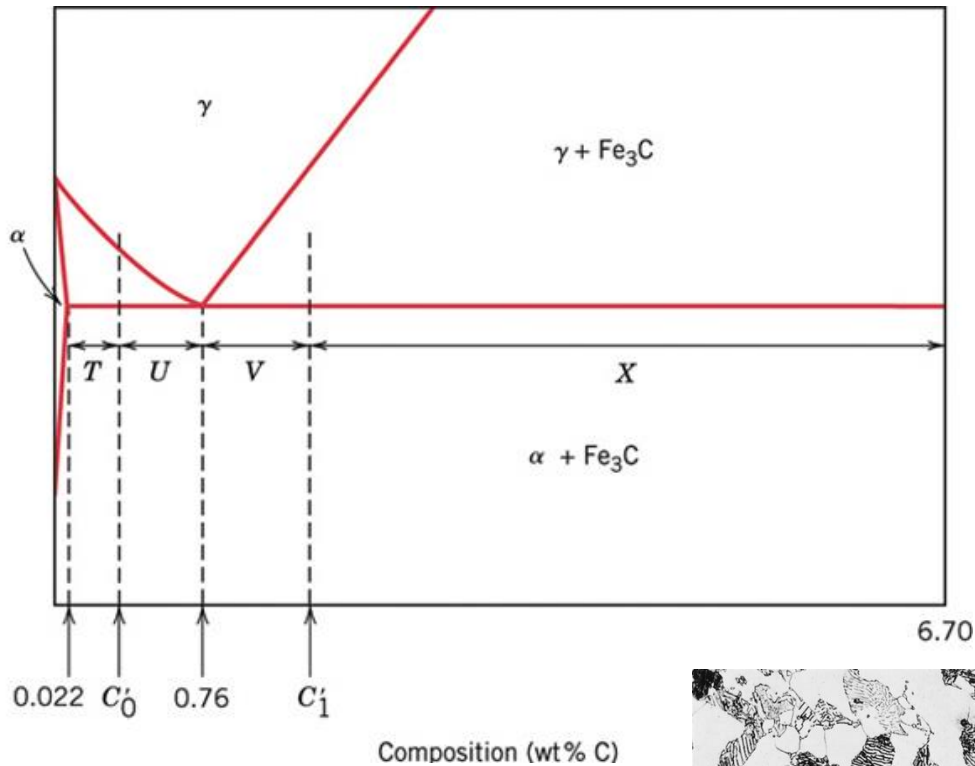




Cálculo das quantidades relativas

Hipoeutetóide

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

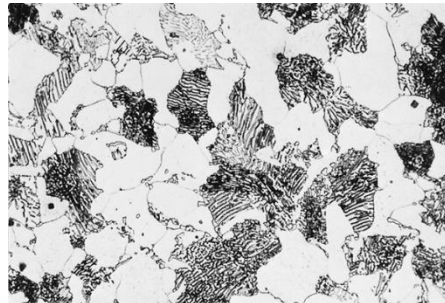


$$W_P = \frac{T}{T + U}$$

$$W_P = \frac{C_0' - 0,022}{0,76 - 0,022}$$

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

$$W_{\alpha'} = \frac{0,76 - C_0'}{0,76 - 0,022}$$

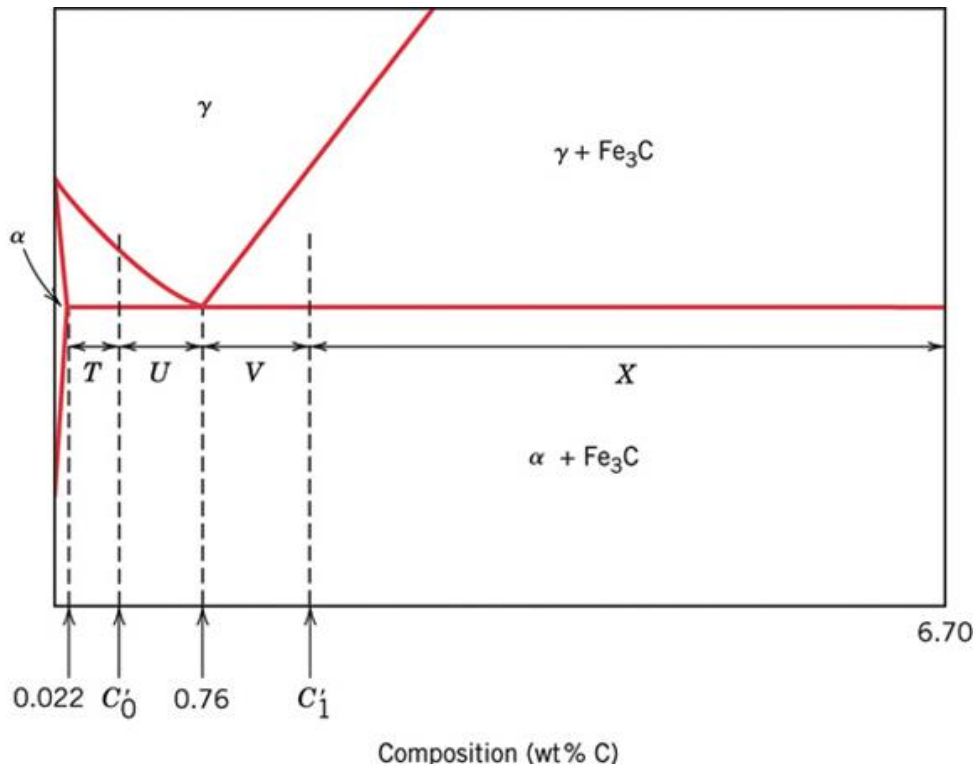




Cálculo das quantidades relativas

Hipoeutetóide

As quantidades relativas de α total e cementita – linha de amarração que se estende ao longo da totalidade do campo das fases $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$.



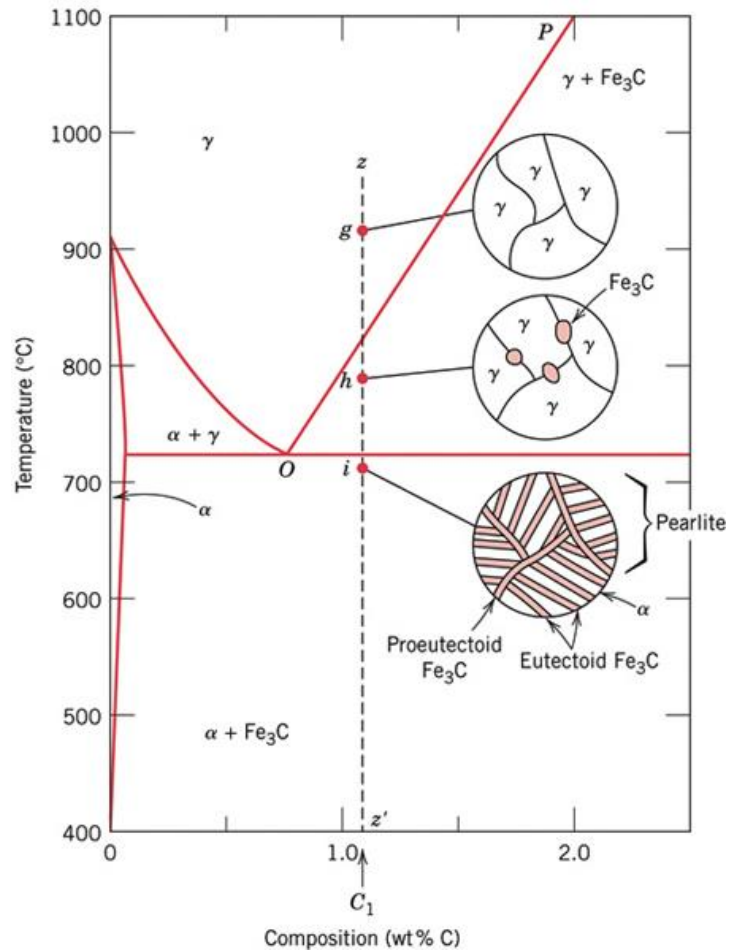
$$W_{\alpha} = W_{\alpha e} + W_{\alpha'}$$

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{C'_0 - 0,022}{6,70 - 0,022}$$

$$W_{\alpha} = \frac{6,70 - C'_0}{6,70 - 0,022}$$

Desenvolvimento das microestruturas em ligas Fe-C

Ligas hipereutetóides

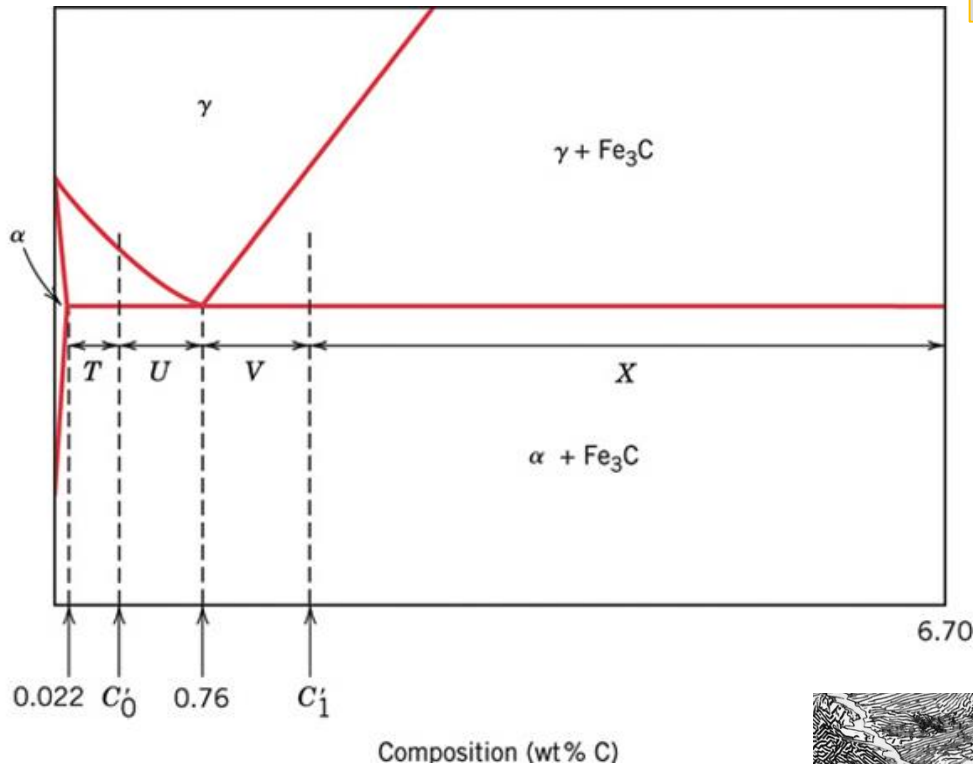




Cálculo das quantidades relativas

Hipereutetóide

As quantidades relativas de Fe_3C e de perlita – linha de amarração se estende de 0,76 a 6,70%pC.



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

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

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{V}{V + X}$$

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{C_1' - 0,76}{6,70 - 0,76}$$

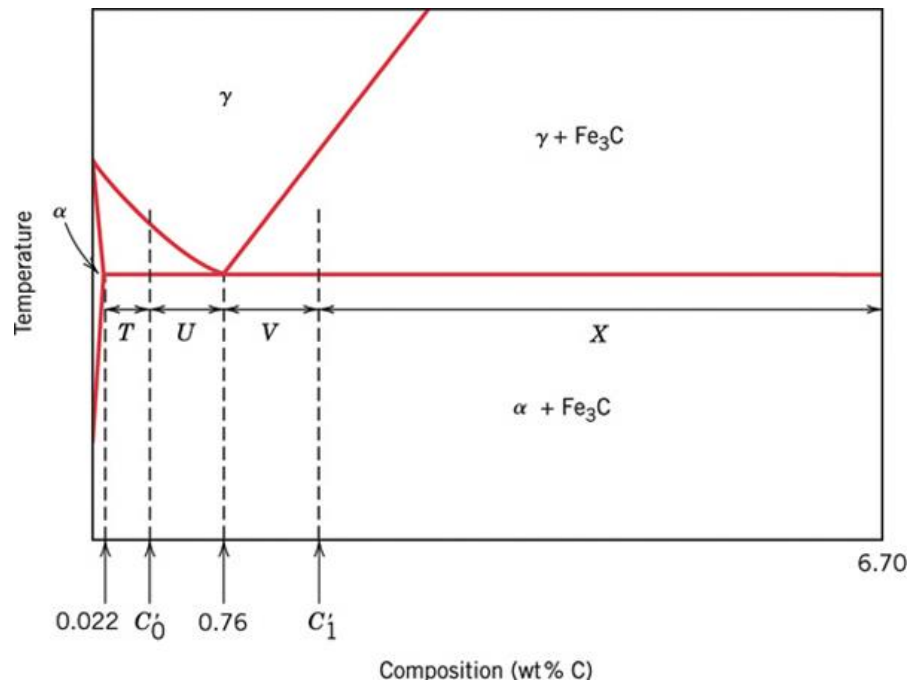




Exemplo: Determinação das quantidades relativas dos microconstituintes Ferrita, Cementita e Perlita

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

- a) As frações das fases ferrita total e cementita total
- b) As frações de ferrita proeutetóide e perlita
- c) A fração de ferrita eutetóide

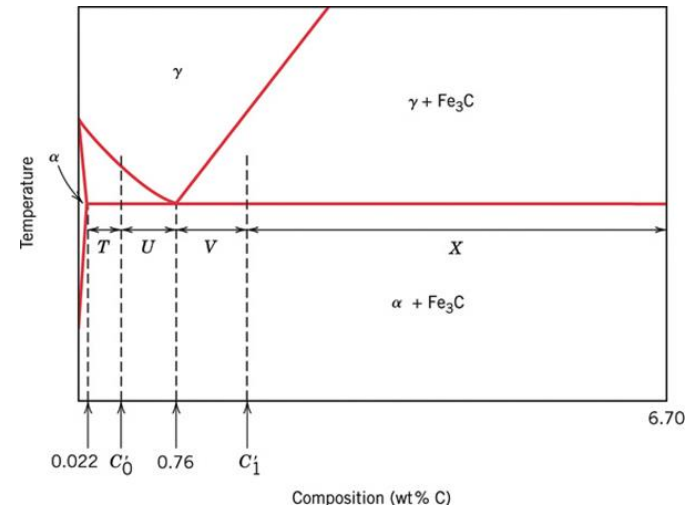




Exemplo: Determinação das quantidades relativas dos microconstituintes Ferrita, Cementita e Perlita

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

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

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

- b) 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:

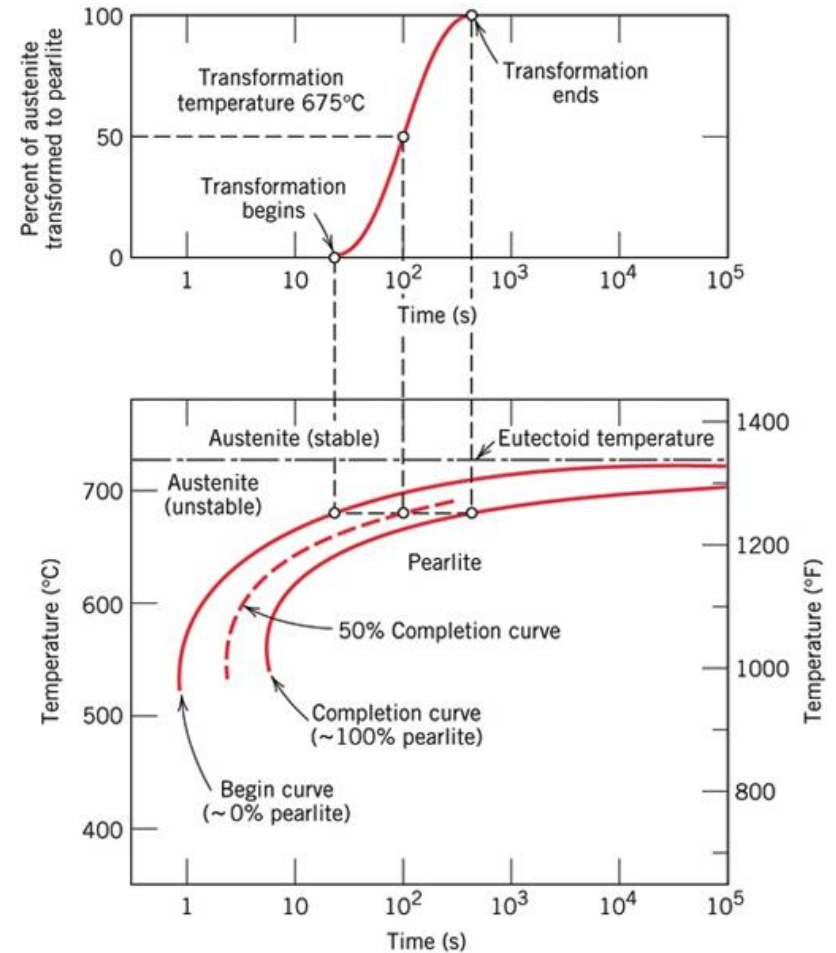
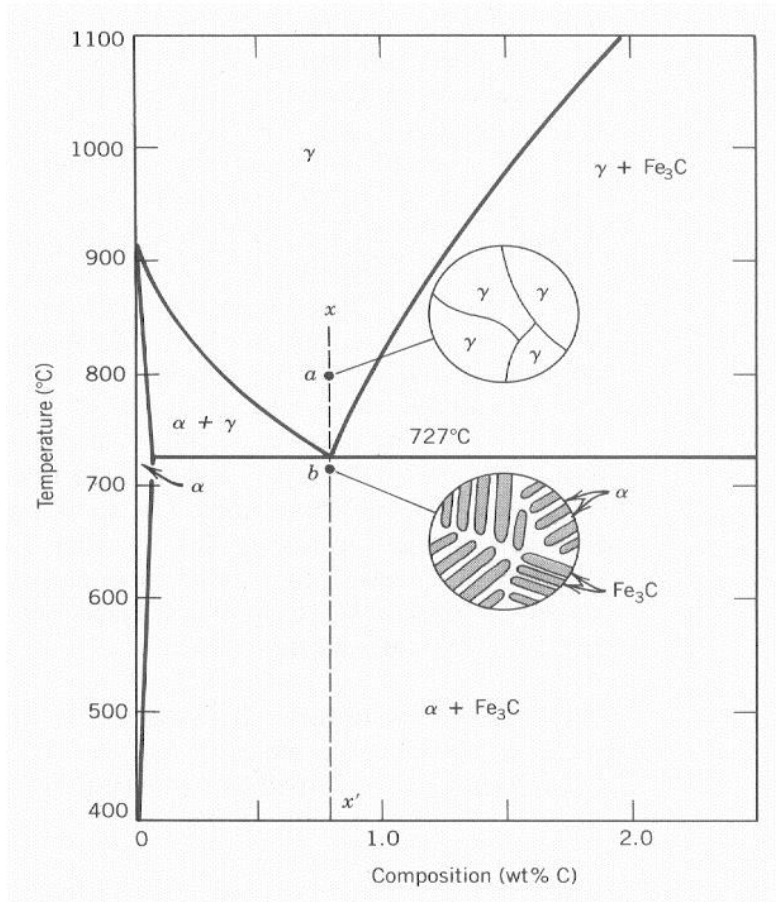
$$W_{\alpha'} + W_{\alpha e} = W_{\alpha}$$

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



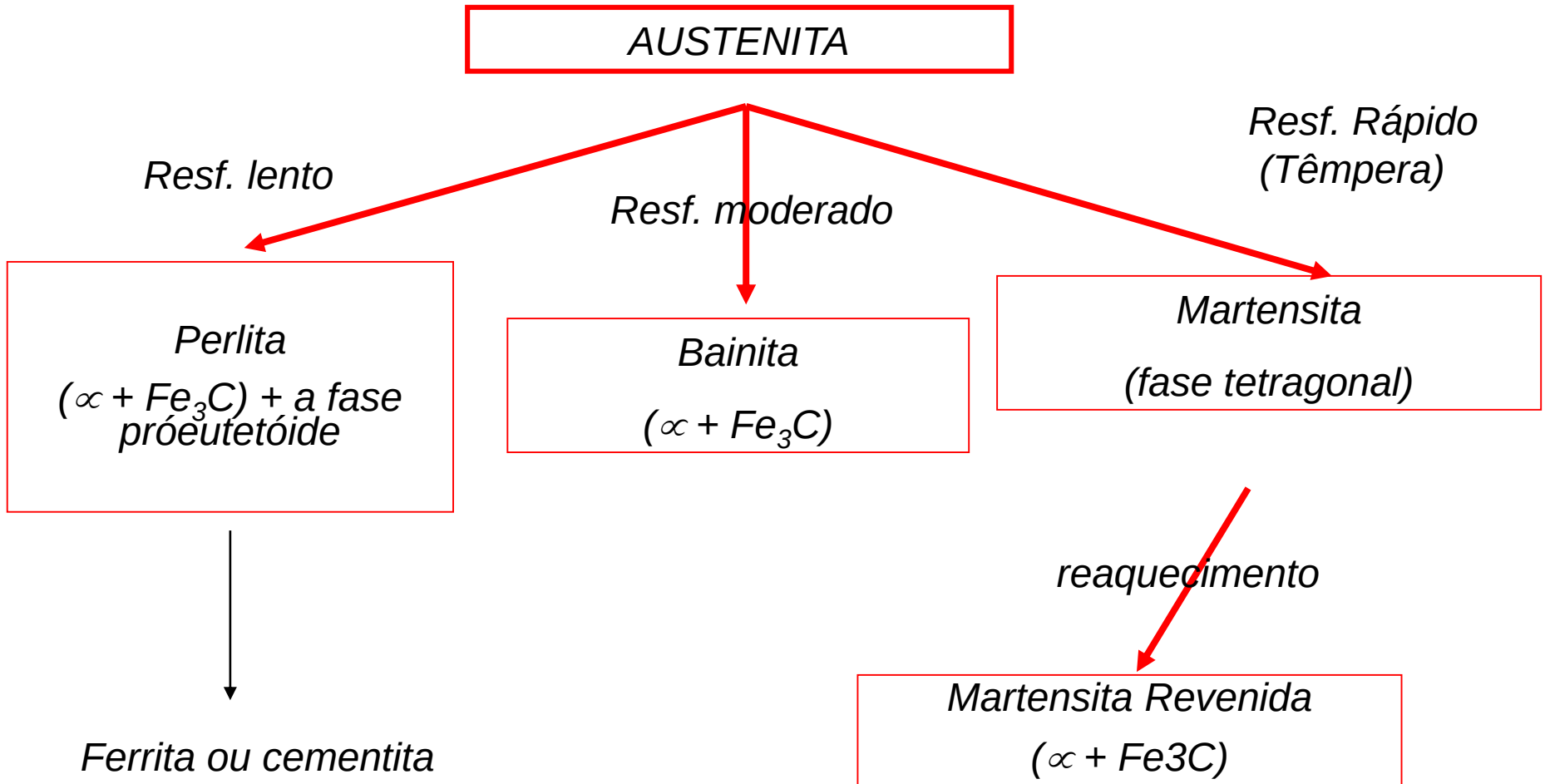
Diagrama TTT

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





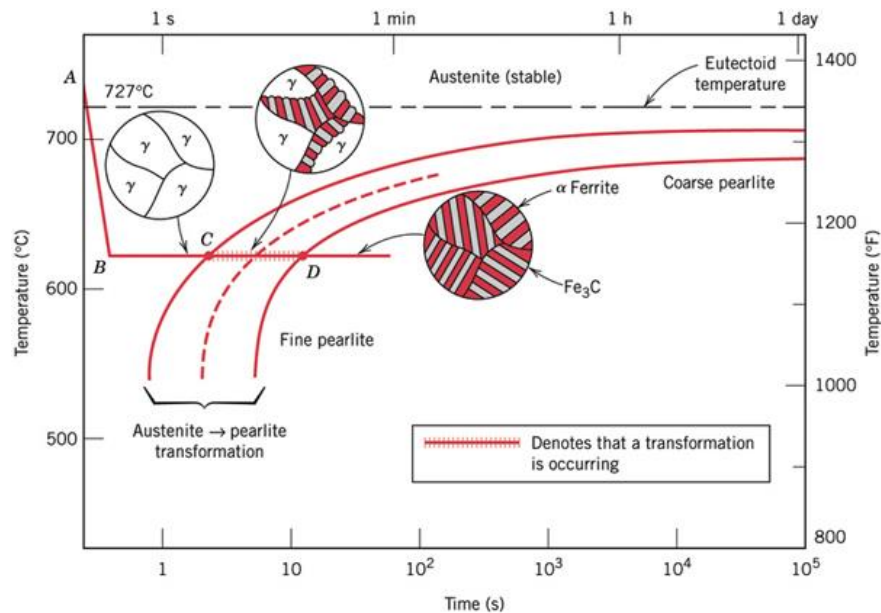
Transformações envolvendo decomposição da austenita





Microconstituintes da Transformação austenítica

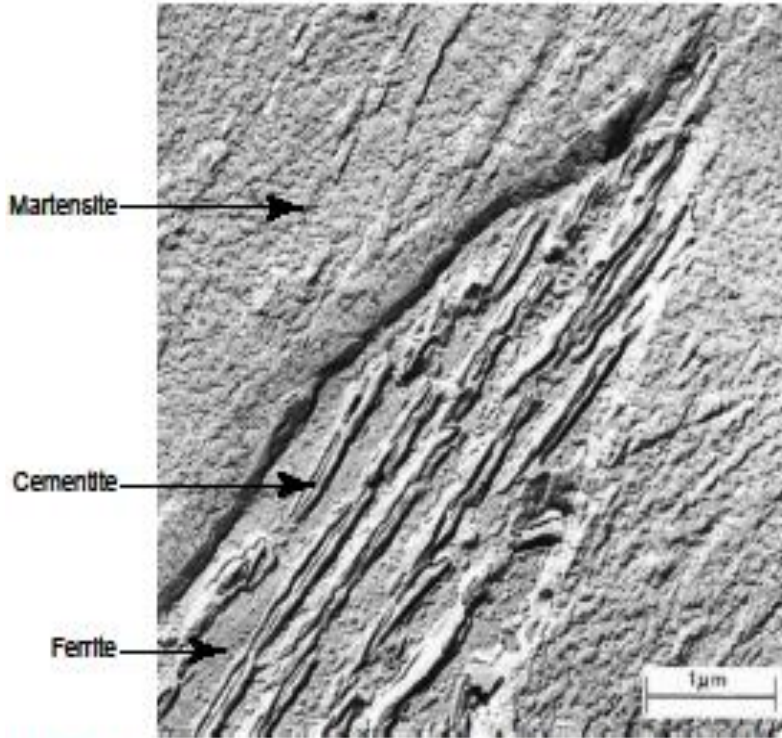
Perlita





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.

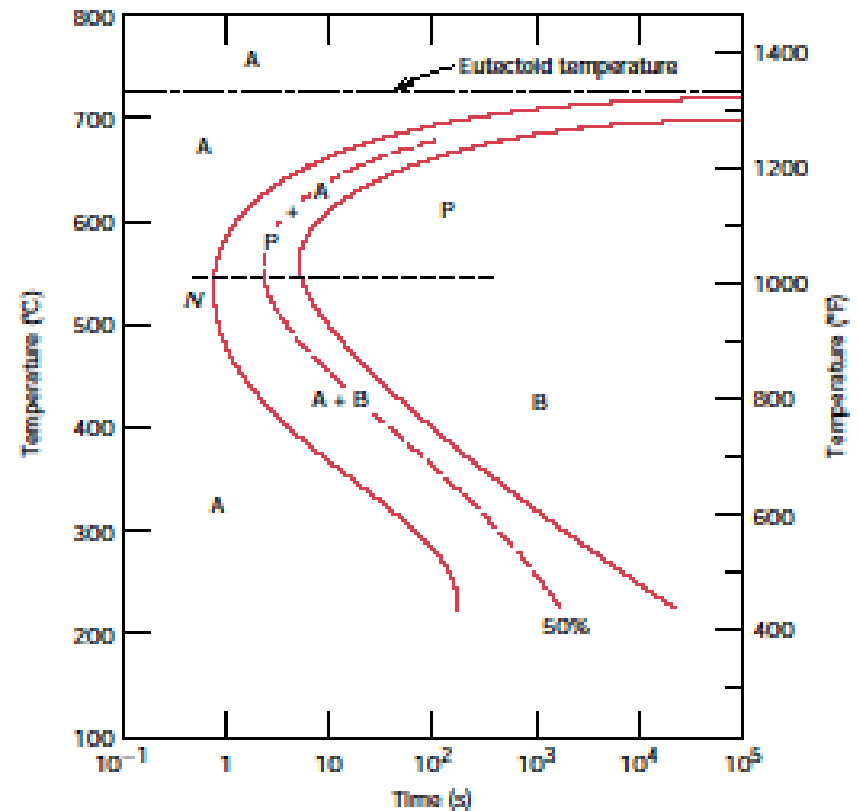
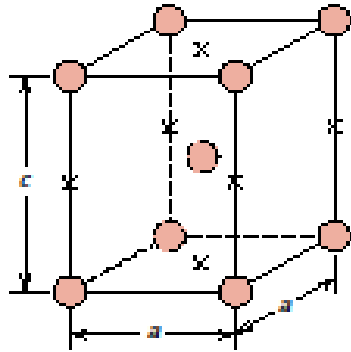


Diagrama de transformação isotérmica incluindo as transformações da austenita em perlita (A-P) e da austenita em Bainita (A-B)

Microconstituintes da Transformação austenítica

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

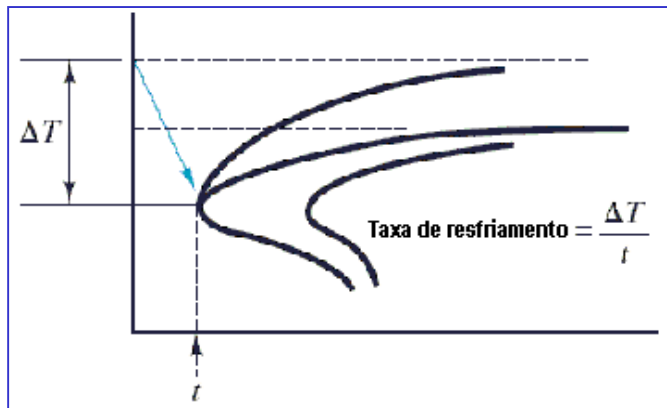


Célula unitária tetragonal de corpo centrado (TCC) para o aço martensítico - átomos de Fe (círculos) e os sítios a serem ocupados por átomos de C (X).

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



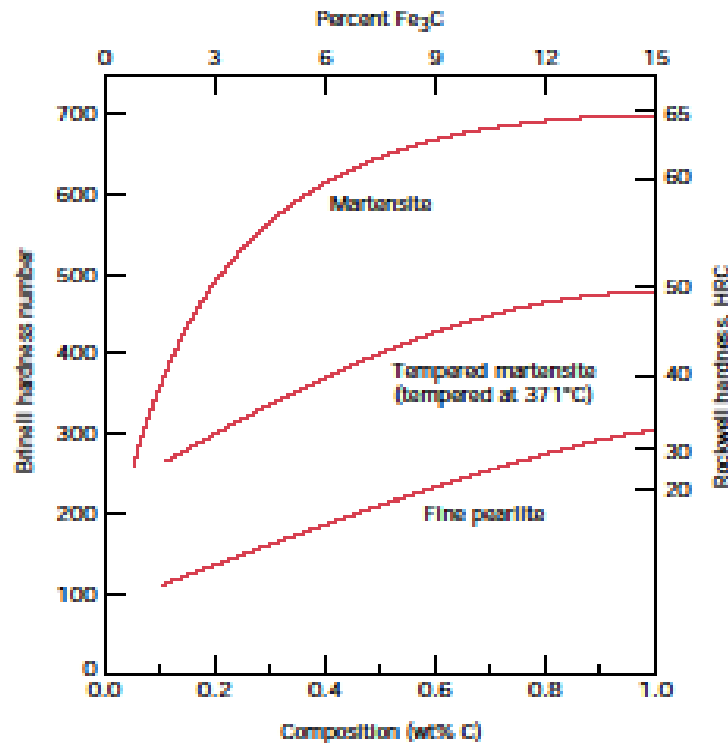
A martensita é uma fase dura e frágil.



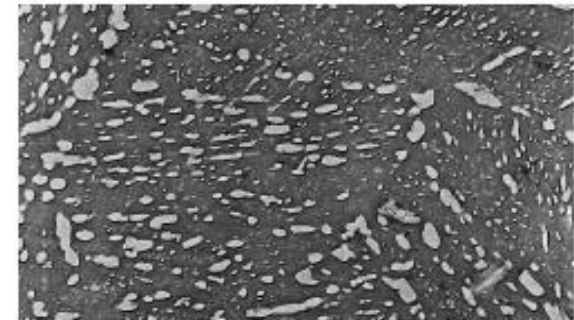
Propriedades Mecânicas Martensita

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
- 6) Colpaert, Hubertus. Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns -Editora: EDGARD BLUCHER, 2008.
- 7) PMT 2100 Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia EPUSP – 2012 - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO