



# ***DIAGRAMAS DE FASES***

CAPÍTULO 9  
CALLISTER

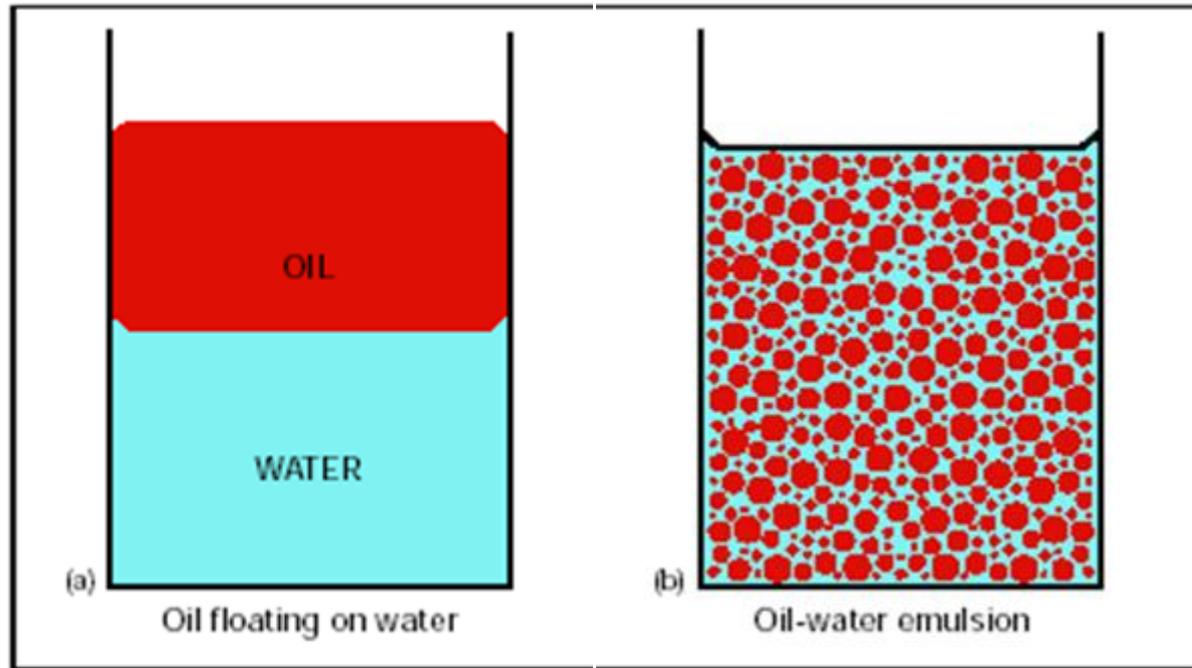
***Profa.Dra. Lauralice Canale***

# FASE

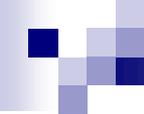
Uma fase pode ser definida como uma porção homogênea de um sistema que possui características físicas e químicas uniformes.

Se mais de uma fase estiver presente em um sistema, cada fase terá suas próprias propriedades individuais e existirá uma fronteira separando as fases, da qual haverá uma mudança descontínua e abrupta nas características físicas e / ou químicas.

# FASE

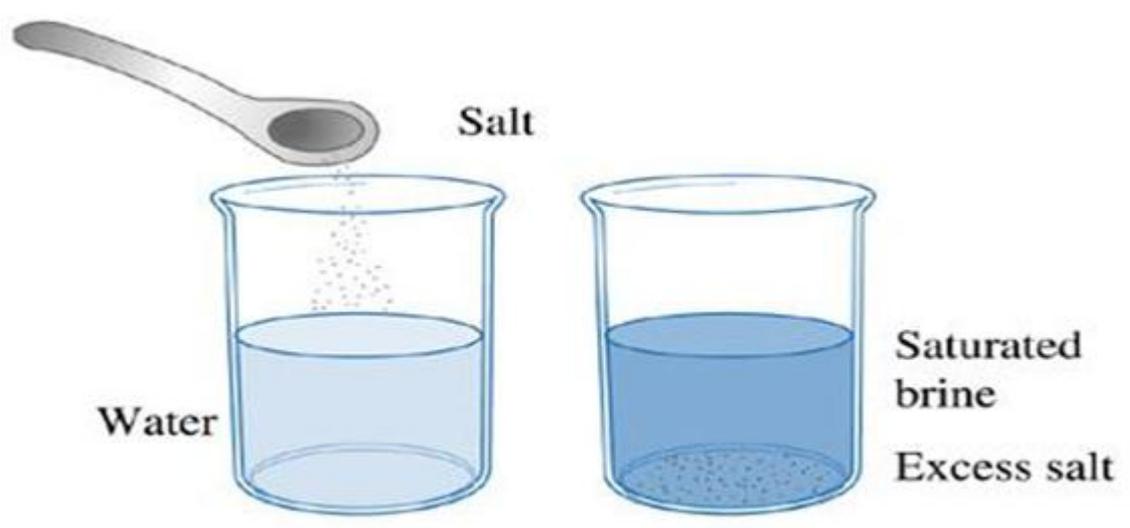
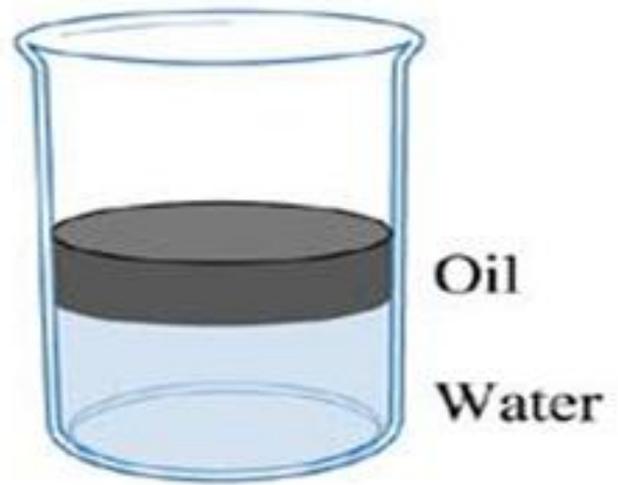
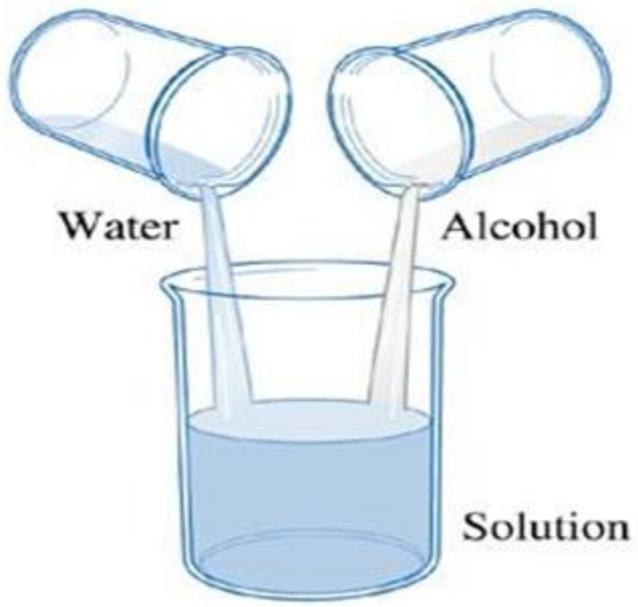


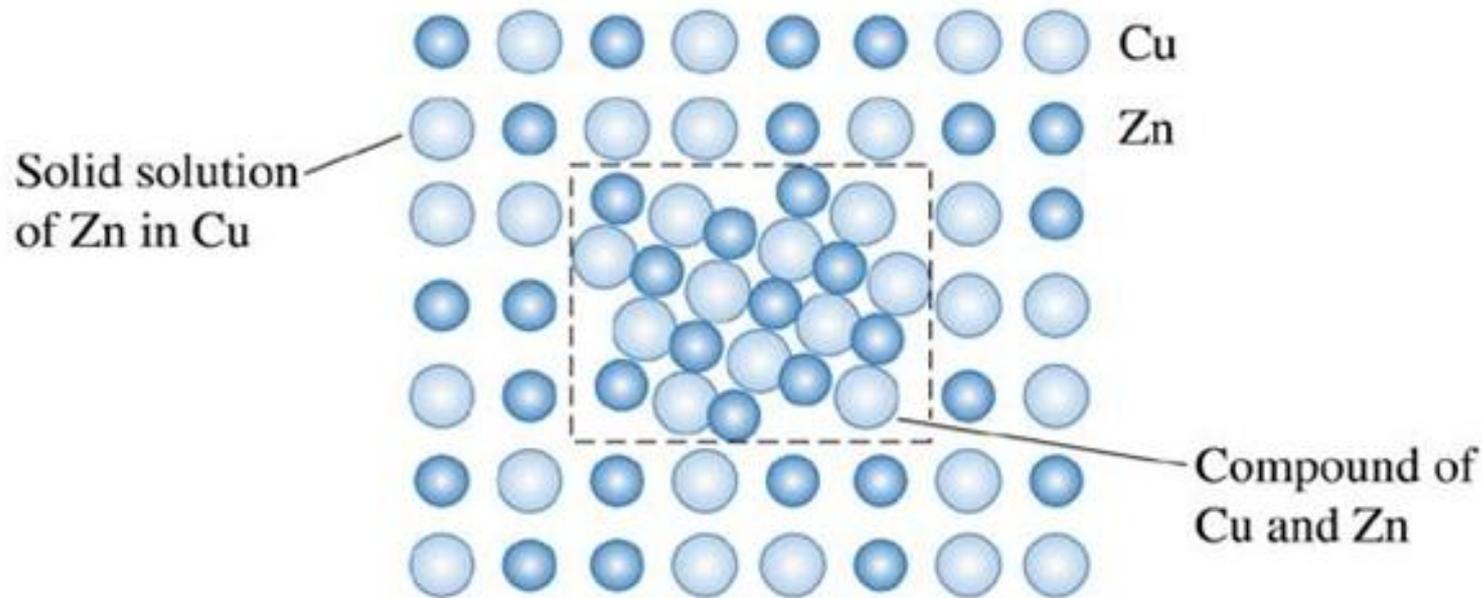
**Duas fases em equilíbrio** (a) óleo flutuando em água (b) emulsão de água-óleo. Ambos possuem as mesmas fases mas (a) possui um aspecto estrutural diferente de (b)



## □ Solubilidade –

- A quantidade de um material que se dissolverá completamente num segundo material sem criar uma segunda fase.
- **Solubilidade ilimitada** –
- Quando a quantidade de um material, que se dissolverá no outro sem criar uma nova fase, é ilimitada.
- **Solubilidade limitada-**
- Quando existe uma quantidade máxima de um material (soluto), que poderá ser dissolvido em outro material (solvente).



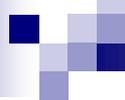


(c)

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning... is a trademark used herein under license.

(a)

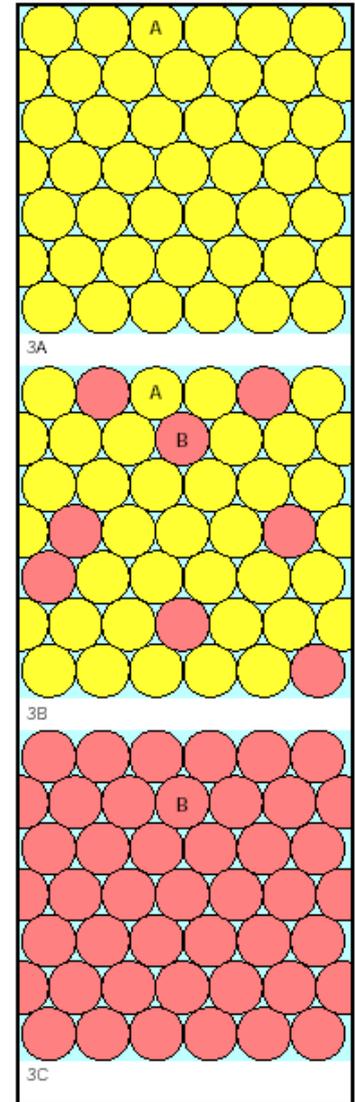
Liga Cu-Zn Átomos de Ni são 30% de Zn,  
 forma-se a fase  $\beta$  que tem solubilidade limitada

- 
- Uma fase é identificada pela composição química e microestrutura
  - A interação de duas ou mais fases em um material permite a obtenção de propriedades diferentes
  - É possível alterar as propriedades do material alterando a morfologia e distribuição das fases.

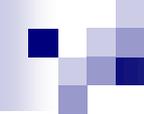
EM RESUMO:

## SOLUÇÕES

Soluções sólidas são formadas quando átomos de soluto ocupam posições substitutivas ou intersticiais formando com o solvente uma única fase

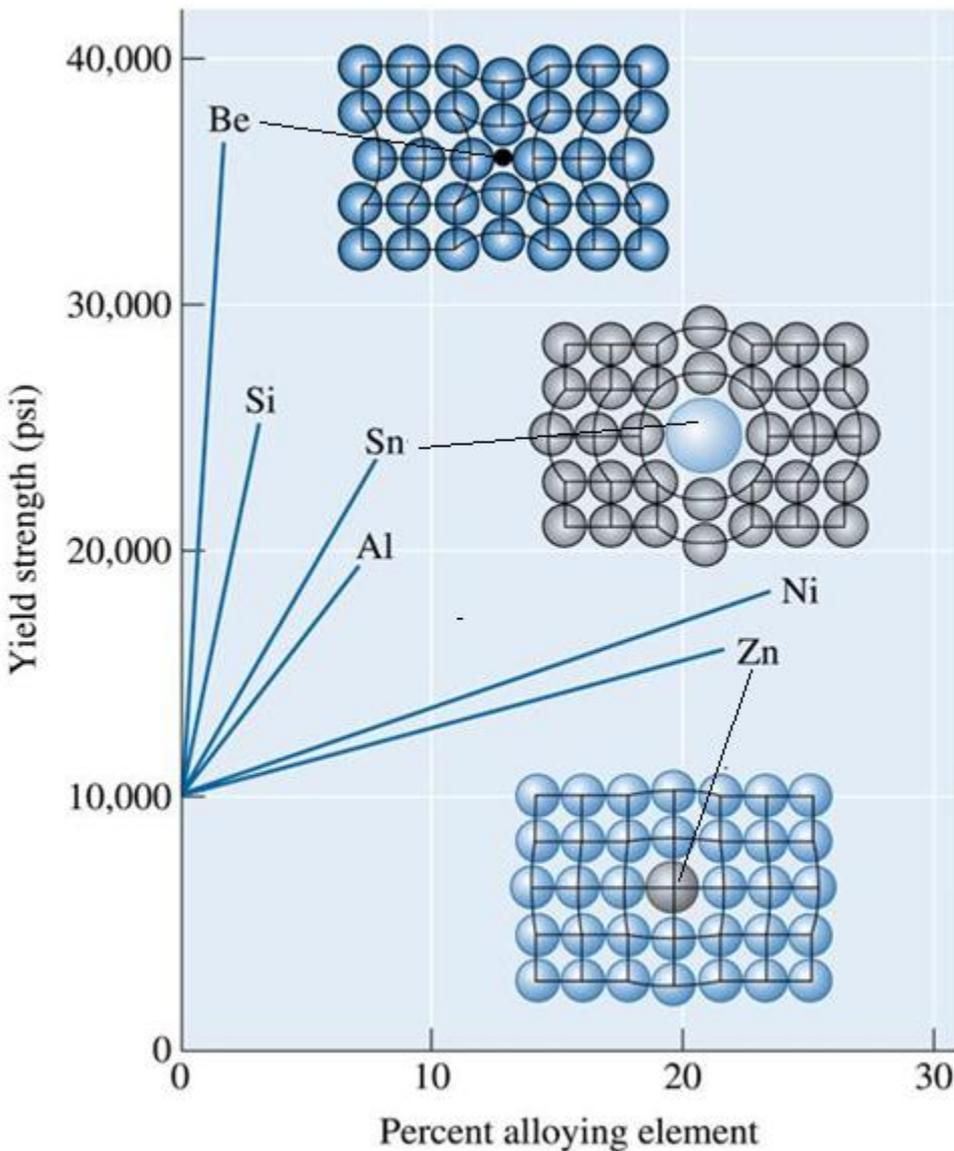


Formação de solução sólida entre dois metais : ouro e prata



A concentração máxima de soluto que pode se dissolver no solvente é chamado **limite de solubilidade**.

A adição de soluto além desse limite resulta na formação de uma outra solução sólida ou de outro composto que possui composição diferente

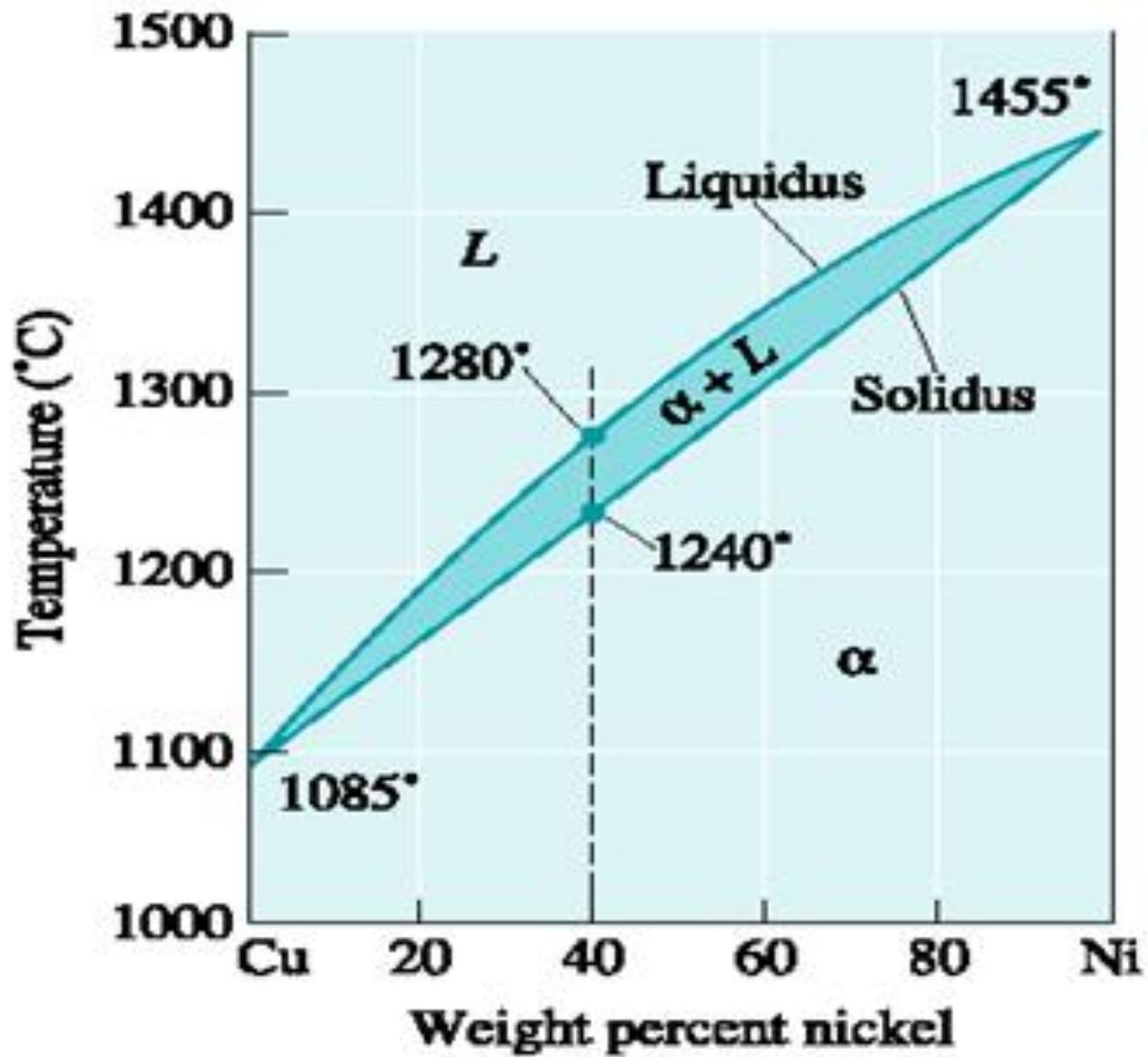


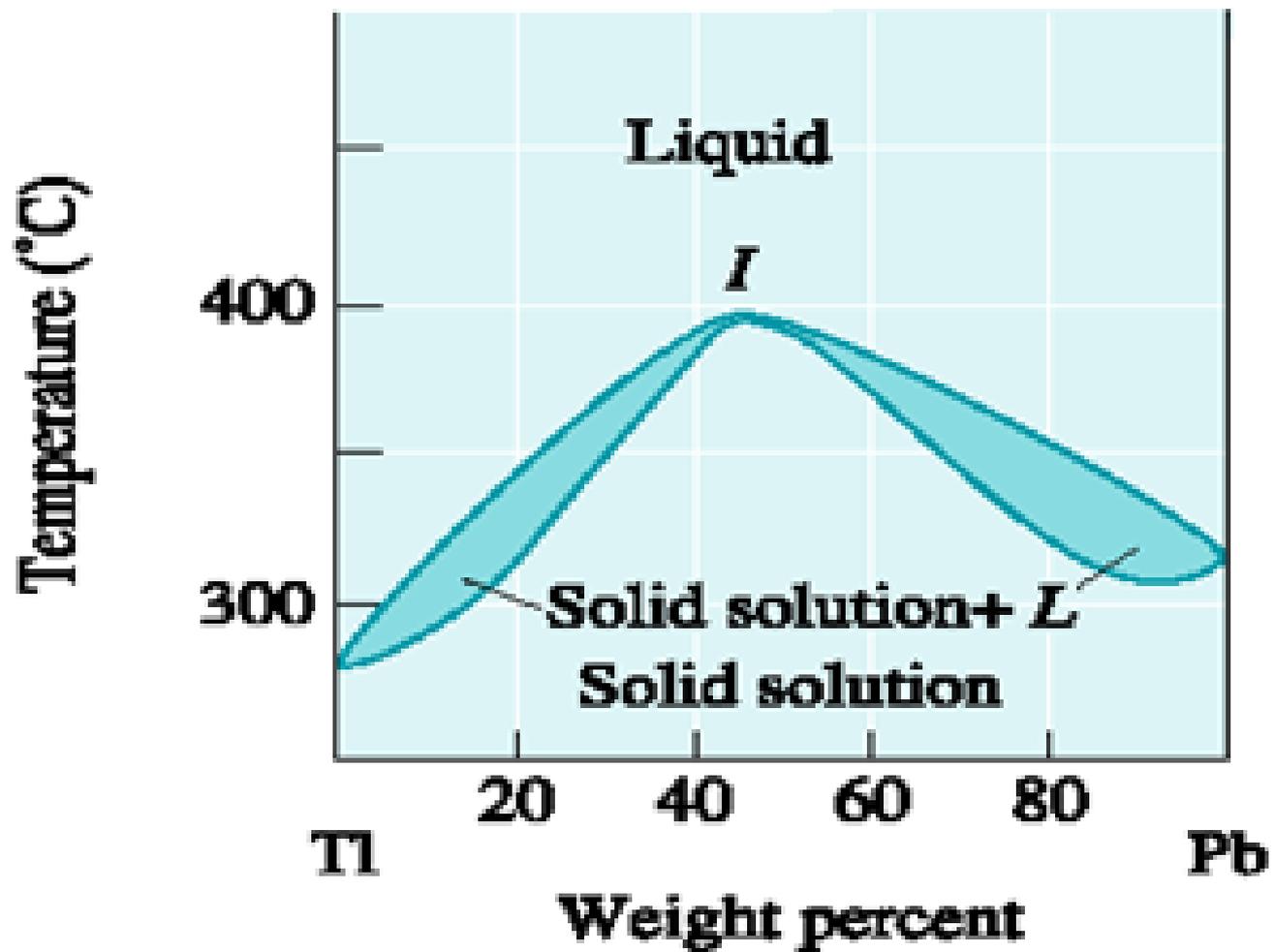
Efeitos do tamanho  
**Aumentando** do átomo na solução  
 sólida tendo Cu como  
**ambos a** solvente  
**diferença em**  
**tamanho atômico**  
**e a quantidade do**  
**elemento de liga**  
**(soluto), aumenta-**  
**se a resistênci**  
**da solução sólida.**

# DIAGRAMAS DE FASES

- Muitas das informações sobre o controle da microestrutura ou da estrutura de fases de um sistema de ligas são mostrados no chamado diagrama de fases
- Diagramas de fases são úteis para prever as transformações de fases e as microestruturas resultantes
- Representam as relações entre a temperatura e as composições, e as quantidades de cada fase em condições de equilíbrio.

- Diagrama de fase binário –
- Diagrama de fase ternário-
- Diagrama Isomorfo- diagrama de fases com solubilidade sólida ilimitada
- **Temperatura liquidus**- A temperatura em que o primeiro sólido se forma durante a solidificação
- **Temperatura solidus**- Temperatura abaixo da qual todo o líquido está completamente solidificado.

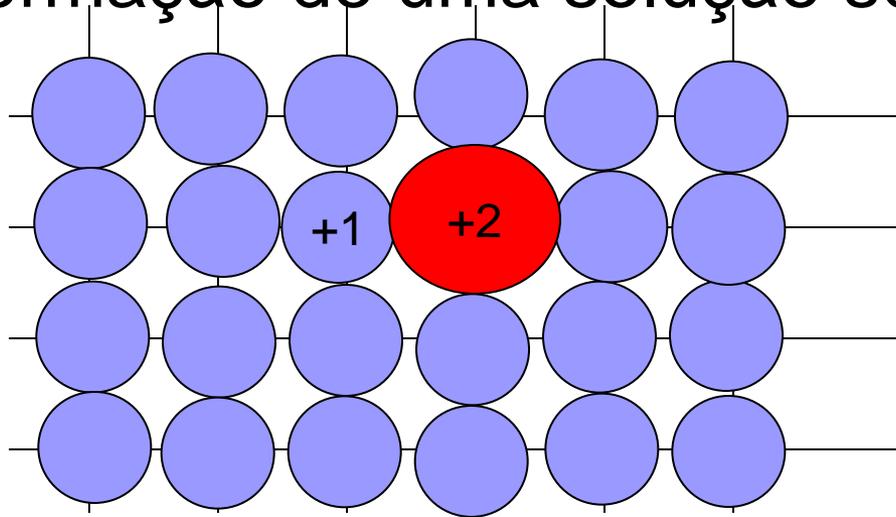




(d)

## Regra de Hume-Rothery para ligas (átomos misturados em uma rede)

Misturando 2 ou mais diferentes tipos de átomos  
haverá a formação de uma solução sólida única?



Observações empíricas têm identificado 4  
características: tamanho do átomo, estrutura do  
cristal, eletronegatividade e valência.

# Regra de Hume-Rothery

Regras empíricas para soluções sólidas substitucionais mostram que:

## 1) Tamanho do átomo **Regra de 15%**

Se a diferença em tamanho entre os átomos de soluto e solvente for maior do que  $\pm 15\%$ , as distorções da rede serão tão grandes que a solução sólida não será favorecida.

# Regra de Hume-Rothery

## 2) Estrutura do cristal

**Para uma boa solubilidade, as estruturas dos cristais dos metais devem ser as mesmas.**

# Regra de Hume-Rothery

## 3) Eletronegatividade

$\Delta E \sim 0$  favorece a solução sólida.

Eletronegatividade: as eletronegatividades devem ser quase iguais; quanto mais eletropositivo for um componente e mais eletronegativo o outro, **maior** será a tendência à formação de compostos entre eles e menor será a solubilidade.

# Regra de Hume-Rothery

## 4) Valências

**Mais alta em mais baixa, ok**

**Mais baixa em mais alta, difícil.**

Valência química: O metal de **menor valência** (soluto) provavelmente se dissolverá no metal de **maior valência**(solvente). Esta regra é válida para as ligas de cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au) com metais de maior valência. Para ocorrer extensa faixa de solubilidade, as valências dos dois elementos não devem diferir de mais de uma unidade.

# Regras de Hume-Rothery em ação

**Exemplo de aplicações** Si-Ge semicondutor,

**Regra 1:**  $r_{\text{Si}} = 0.117 \text{ nm}$  and  $r_{\text{Ge}} = 0.122 \text{ nm}$ .

$$\Delta R\% = \frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}}{r_{\text{solvent}}} \times 100\% = 4\%$$

**favoravel** ✓

**Regra 2:** Si e Ge tem mesma estrutura cristalina.

**favoravel** ✓

- **Regra 3:**  $E_{\text{Si}} = 1.90$  and  $E_{\text{Ge}} = 2.01$  Diferença próximo de zero

**favoravel** ✓

- **Regra 4:** Valência do Si e Ge são ambas = 4.

**favoravel** ✓

**É esperado que Si e Ge formem S.S. sob uma ampla faixa de composição**

# Regras de Hume-Rothery em ação

- Liga Cu-Ni

**Regra 1** :  $r_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$  and  $r_{\text{Ni}} = 0.125 \text{ nm}$ .

$$\Delta R\% = \frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}}{r_{\text{solvent}}} \times 100\% = 2,3\%$$

**favoravel** ✓

**Regra 2:** Ni and Cu tem estrutura CFC

**favoravel** ✓

- **Regra 3:**  $E_{\text{Cu}} = 1.90$  and  $E_{\text{Ni}} = 1.80$ .  
Diferença próxima de zero

**favoravel** ✓

- **Regra 4:** Valência do Ni e Cu são ambas iguais a +2.

**favoravel** ✓

Favorável?

- Ligas Cu-Ag

Regra 1:  $r_{\text{Cu}} = 0.128 \text{ nm}$  and  $r_{\text{Ag}} = 0.144 \text{ nm}$ .

$$\Delta R\% = \frac{r_{\text{solute}} - r_{\text{solvent}}}{r_{\text{solvent}}} \times 100\% = 9.4\%$$

**favorável** ✓

Regra 2: Ag e Cu tem estrutura CFC.

**favorável** ✓

- Regra 3:  $E_{\text{Cu}} = 1.90$  and  $E_{\text{Ni}} = 1.80$ .  
Diferença próxima de zero  
**favorável** ✓
- Regra 4: Valência do Cu é +2 e Ag is +1.  
**Nãofavorável**

**Ag e Cu tem limite de solubilidade.**

**Realmente, o diagrama de fases Cu-Ag mostra que a solubilidade é de somente 18%**

# Regra de fases de Gibbs

- $F = C - P + 1$  para pressão constante

Freedom

Components

Phase

Graus de liberdade: número de variáveis (temperatura e composição) que podem variar independentemente sem alterar o número de fases em equilíbrio.



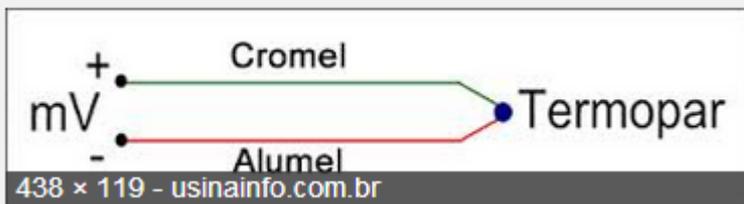
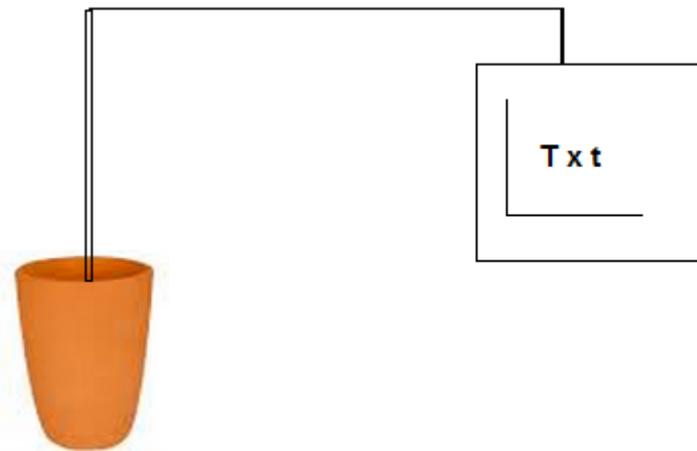
Exposed

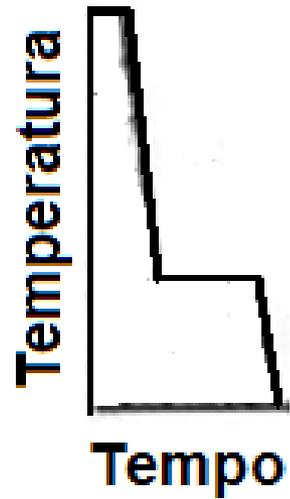


Ungrounded

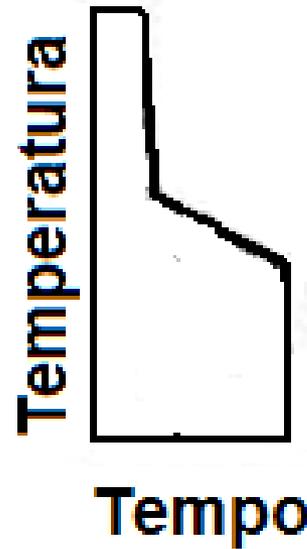


Grounded

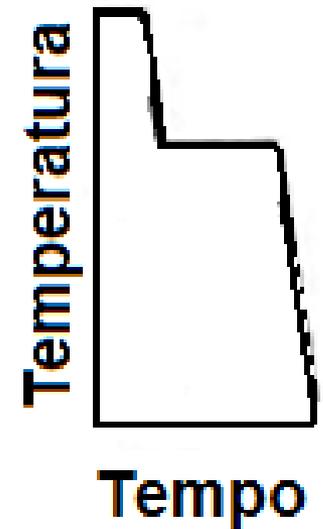




Ni puro



50% Ni  
50% Cu



Cu puro

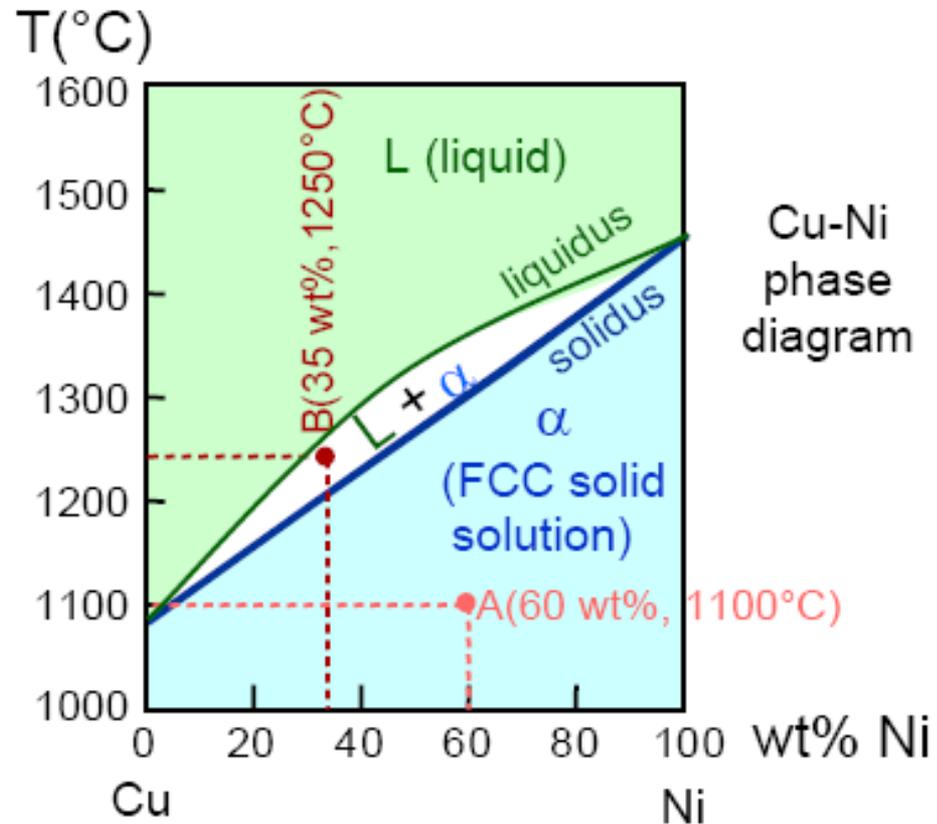


## FASES PRESENTES

Para o estabelecimento de quais fases estão presentes precisa-se apenas localizar o ponto temperatura-composição no diagrama de fases e observar com qual(is) fase(s) o campo de fases correspondente está identificado.

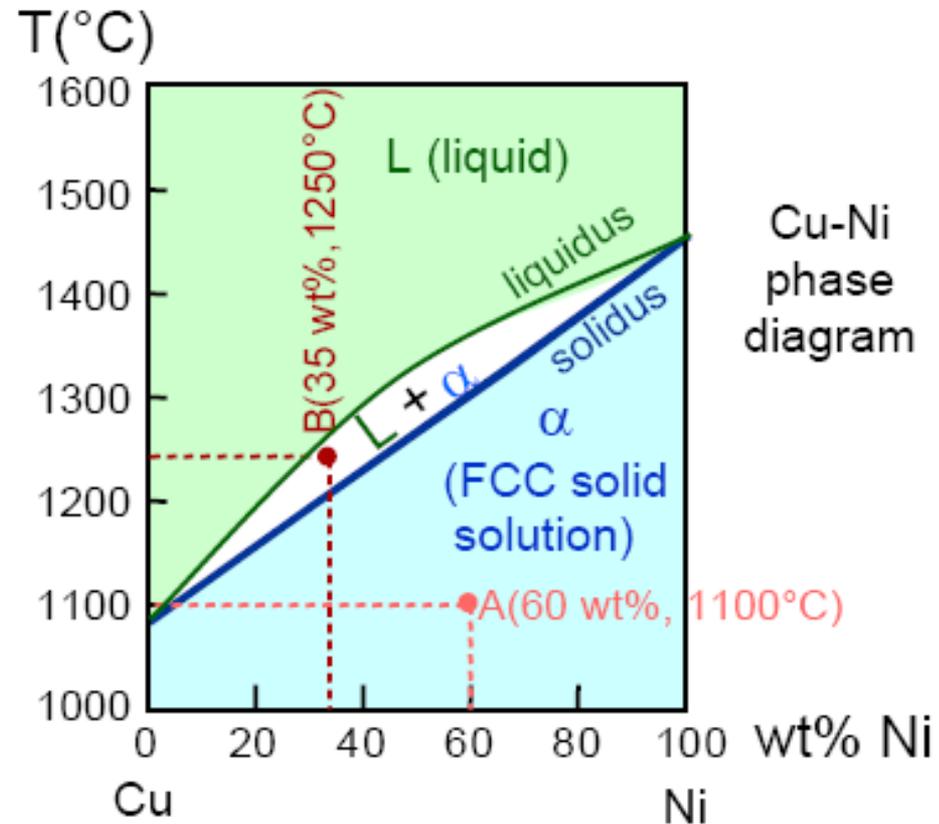
A: 60% WT , 1100° C  
1 fase :  $\alpha$

B: 35% WT, 1250° C  
2 fases: L +  $\alpha$



## DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS FASES

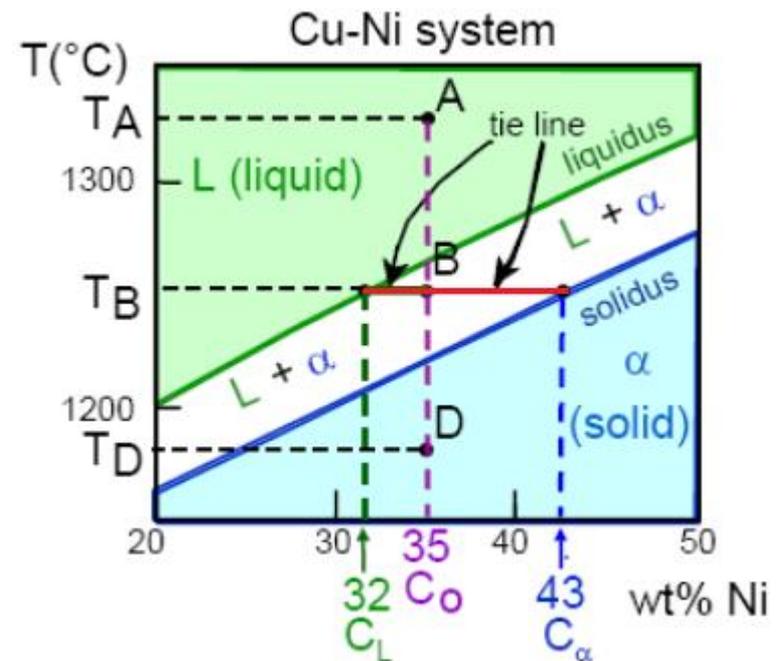
- Se apenas uma fase está presente a composição dessa fase é simplesmente a mesma da composição global da liga



# DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS FASES

• Para uma liga que possui composição e temperatura localizadas em uma região bifásica é utilizado o seguinte procedimento:

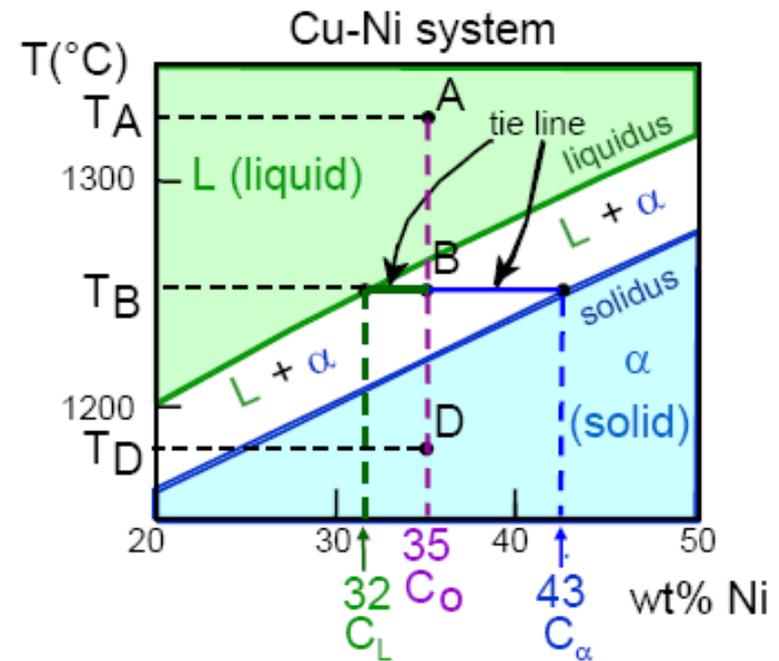
1. Constrói-se uma linha de amarração através da região bifásica à temperatura da liga (linha vermelha)



# DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS FASES

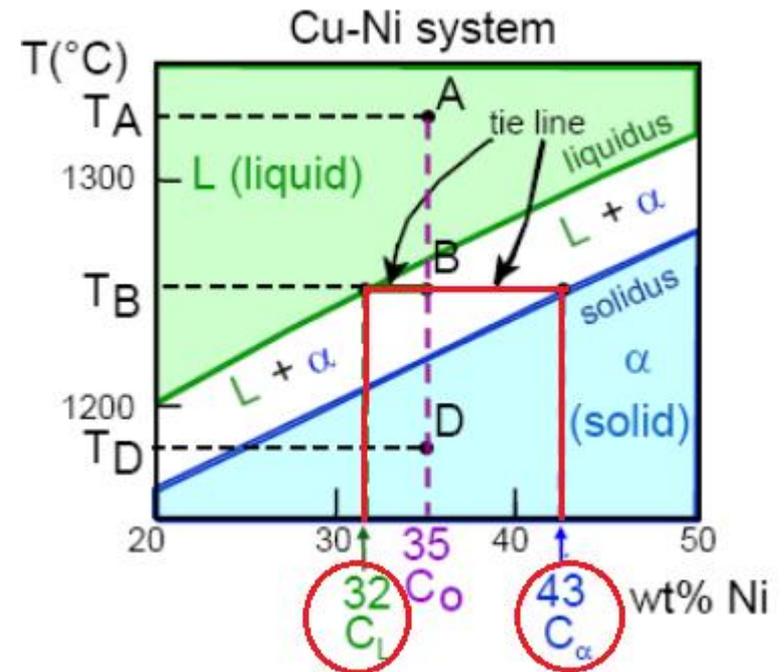
• Para uma liga que possui composição e temperatura localizadas em uma região bifásica é utilizado o seguinte procedimento:

1. Constrói-se uma linha de amarração através da região bifásica à temperatura da liga
2. Anotam-se as intersecções da linha de amarração com as fronteiras entre as fases em ambos os lados
3. Traçam-se linhas perpendiculares à linha de amarração a partir dessas intersecções até o eixo horizontal das composições, onde cada uma das respectivas fases pode ser lida:



# DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS FASES

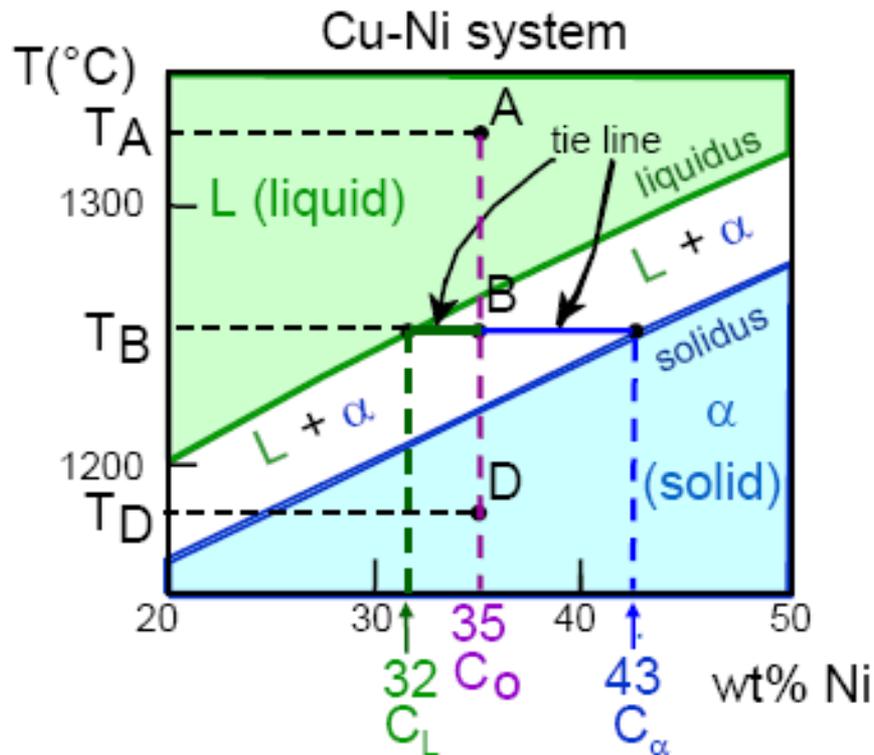
- 2) Anotam-se as intersecções da linha de amarração com as fronteiras entre as fases em ambos os lados em ambos os lados
- 3) Traçam-se linhas perpendiculares à linha de amarração a partir dessas intersecções até o eixo horizontal das composições, onde cada uma das respectivas fases pode ser lida:



# DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS FASES

No exemplo do sistema Cu - Ni tem-se :

Composição:  $C_O = 35\% \text{ Ni}$



Em  $T_A$ :  
Somente líquido  
 $C_L = C_O$

Em  $T_D$ :  
Somente sólido  
 $C_{\alpha} = C_O$

Em  $T_B$ :  
 $C_L = C_{\text{liquido}} = 32\% \text{ Ni}$   
 $C_{\alpha} = C_{\text{sólido}} = 43\% \text{ Ni}$



# DETERMINAÇÃO DAS QUANTIDADES DAS FASES

No emprego da regra da alavanca, os comprimentos dos segmentos podem ser determinados pela medição direta através da subtração das composições

Em um sistema Cu-Ni por exemplo:

Composição:  $C_0 = 35\% \text{ Ni}$

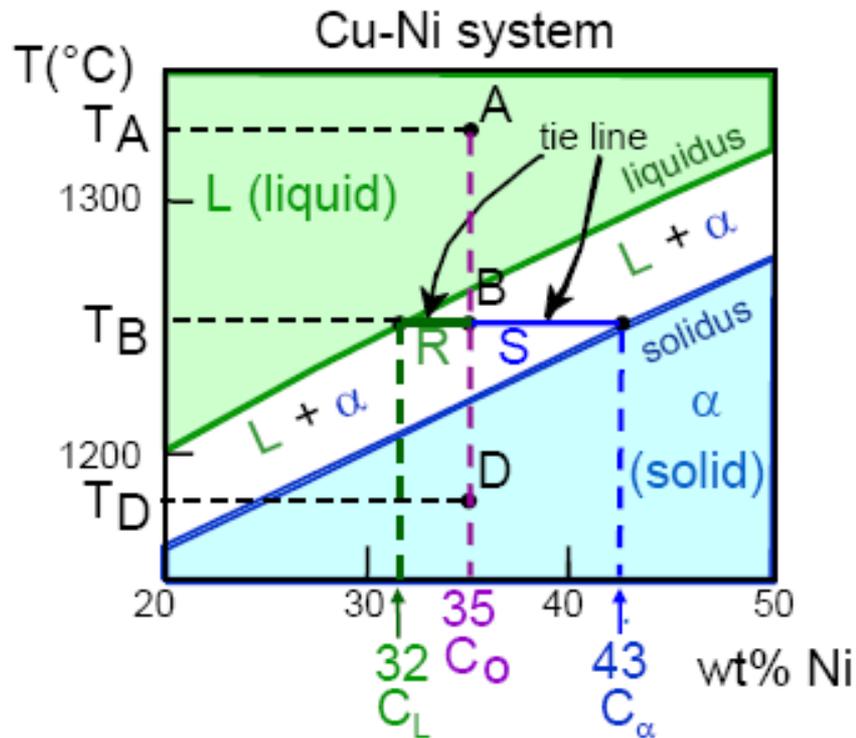
Em  $T_A$ : somente líquido

$W_L = 100\%$ ,  $W_\alpha = 0$

Em  $T_D$ : somente sólido

$W_\alpha = 100\%$ ,  $W_L = 0$

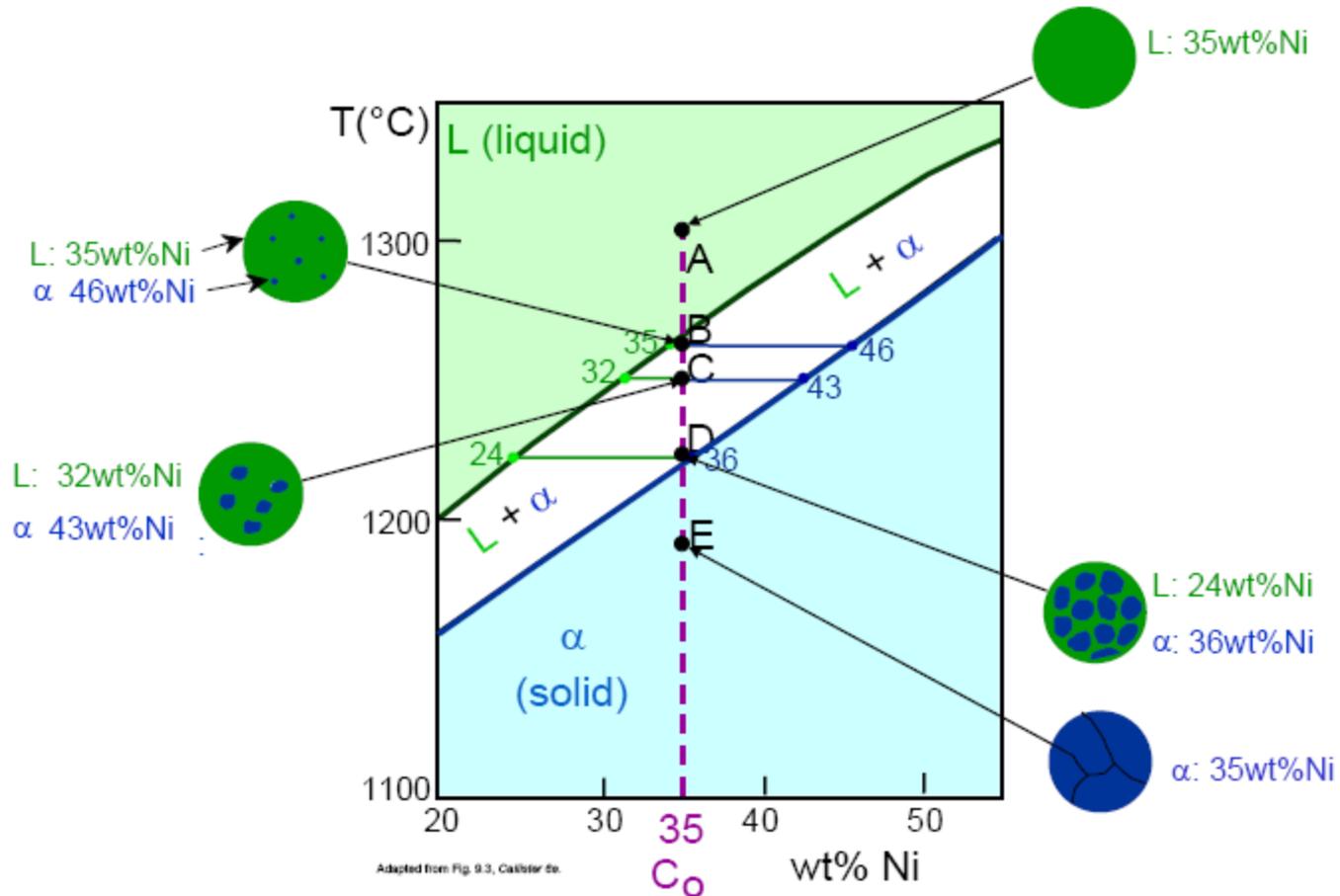
Em  $T_B$ : regra da alavanca



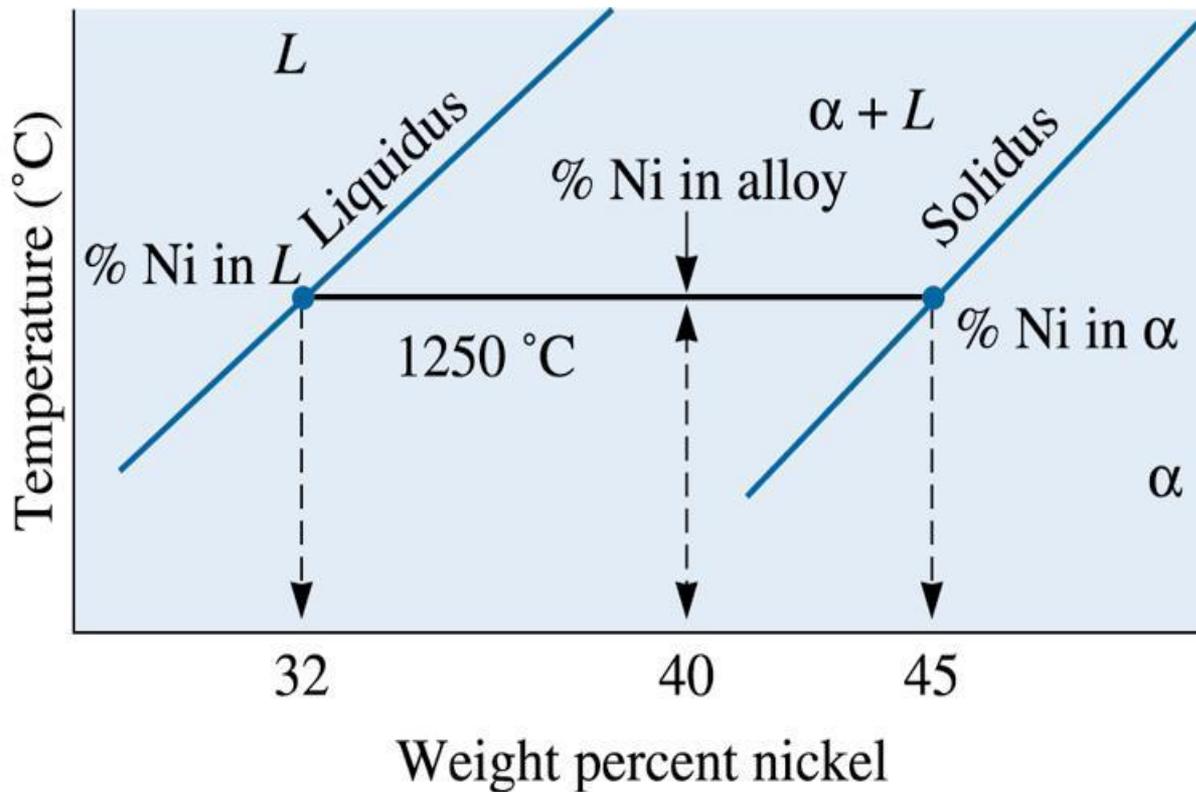
$$W_L = \frac{S}{R+S} = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 73 \text{ wt\%}$$

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

# Desenvolvimento da microestrutura em ligas isomorfas



Calcule a quantidade de alfa e de líquido a 1250 graus C na liga Cu 40%Ni.



Admitindo que  $x$  seja a fração de sólido  $\alpha$

com composição  $C_\alpha$

Desde que possuímos 2 fases, a fração de líquido será:

$1 - x$ , com composição  $C_L$

No equilíbrio:

$C_o$  (% total de Ni) =  $C_L$  (% de Ni no líquido)  $\cdot (1-x)$  +  $C_\alpha$  (% de Ni no sólido)  $\cdot x$

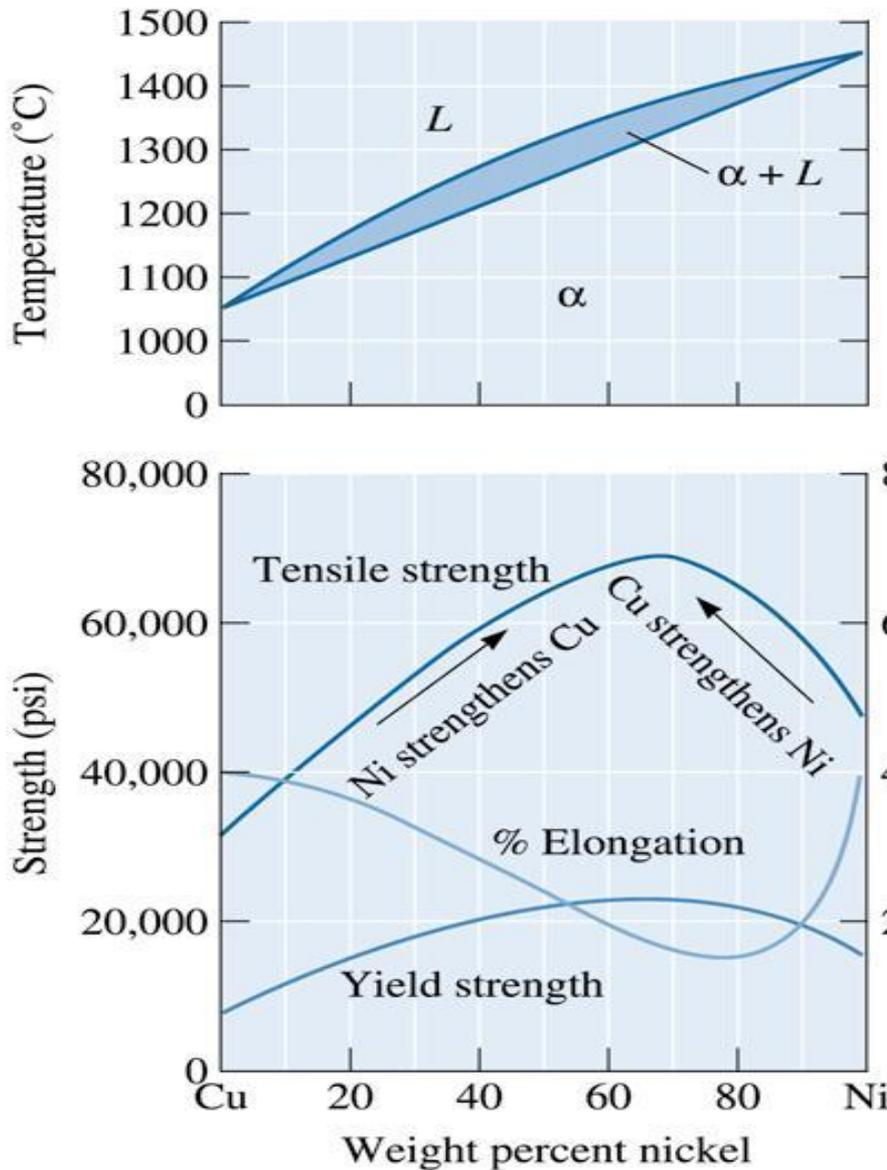
$C_o = 40$                        $C_L = 32$                        $C_\alpha = 45$

$40 = 32 \cdot (1 - x) + 45 \cdot x$

$x = (40-32)/(45-32) = 8/13 = 0.62$

Convertendo fração de massa em porcentagem de massa

a liga a  $1250^\circ\text{C}$  contém 62%  $\alpha$  e 38% L.



**Propriedades mecânicas de ligas Cu Ni. O Cu aumenta linearmente a resistência com a adição de até 60% Ni. O Ni com até 40% de Cu.**

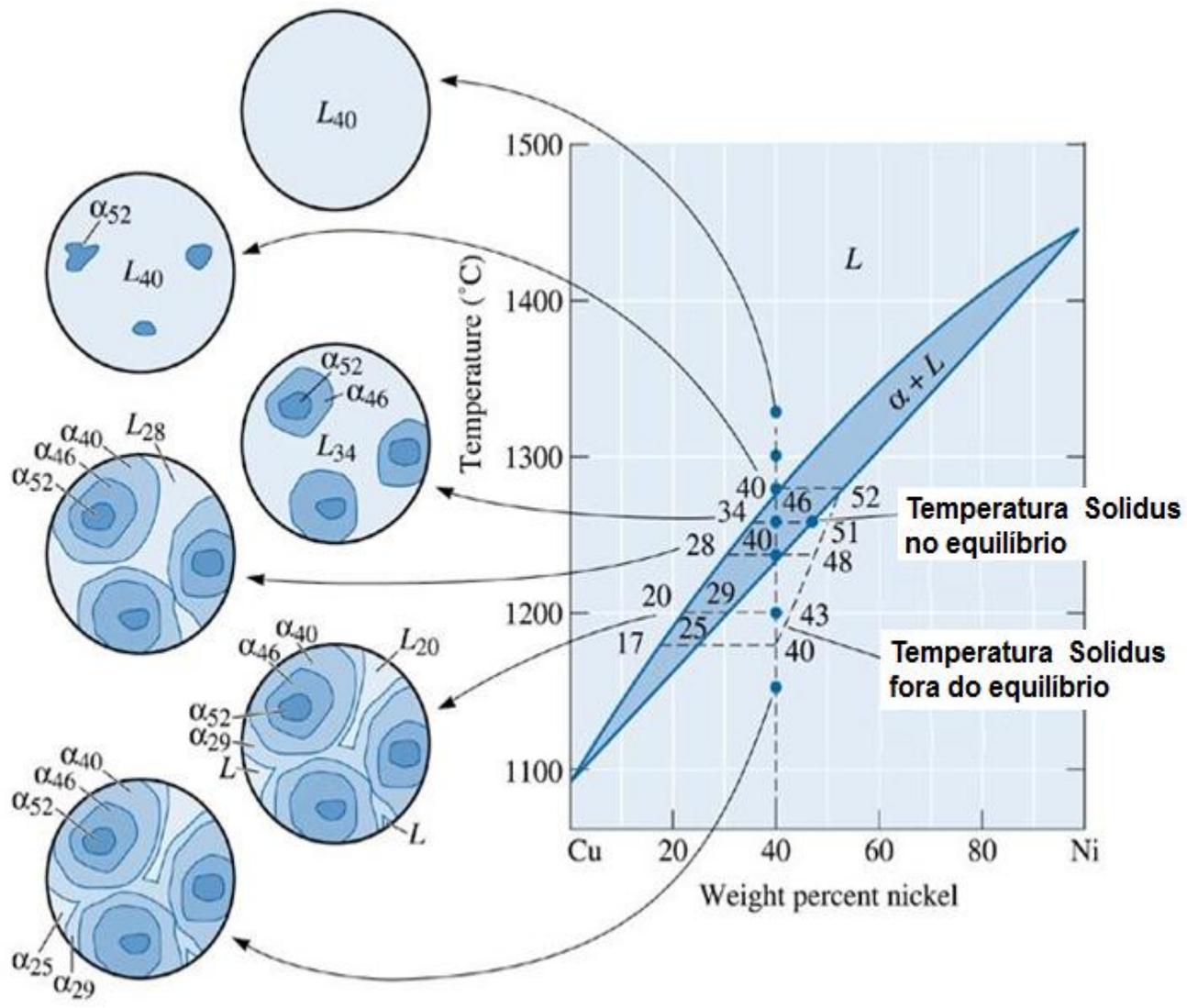
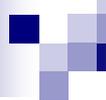


Para atingir o equilíbrio na estrutura final, a taxa de resfriamento deve ser extremamente baixa.

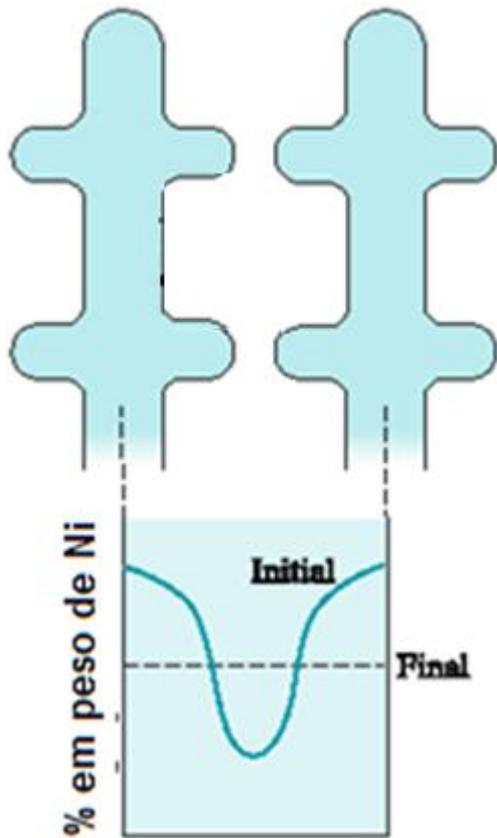
Deve haver tempo suficiente para permitir a difusão dos átomos de Cu e Ni, produzindo as composições dadas no diagrama de equilíbrio.

Em muitas situações práticas de fundição, a taxa de resfriamento é muito rápida para permitir o equilíbrio.

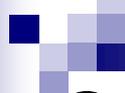
Essa é uma das causas da microsegregação.



**Insuficiente tempo para difusão no processo de solidificação produz uma estrutura segregada.**



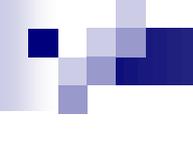
Microsegregação pode ser também conhecida como segregação interdendrítica, ocorrendo em pequenas distâncias entre pequenos braços dendríticos.



O centro das dendritas, que representam o primeiro sólido a se formar são ricos no elemento de mais alto ponto de fusão da liga.

As regiões entre as dendritas são mais ricas no elemento de menor ponto de fusão, uma vez que essas regiões representam o último líquido a se resfriar.

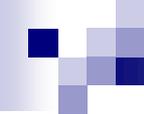
A composição e propriedades diferirão de uma região para outra, promovendo fundidos de menor qualidade.



Para reduzir a segregação pode ser feito um tratamento térmico de homogeneização.

O aquecimento é feito abaixo da linha solidus e os átomos de Ni e Cu se difundem.

As distâncias de difusão são relativamente curtas e somente umas poucas horas são necessárias para eliminar diferenças em composição.



Macrosegregação ocorre em distâncias maiores, entre a superfície e o centro do lingote.

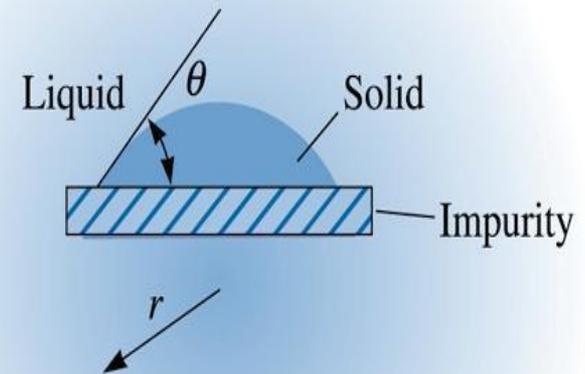
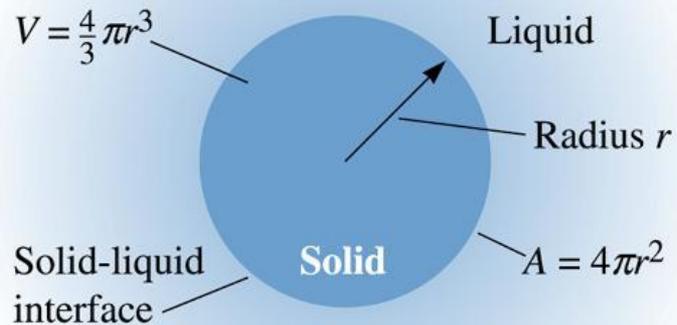
A macrosegregação não pode ser eliminada por tratamento térmico de homogeneização, pode ser somente reduzida por trabalho a quente.

# NUCLEAÇÃO

**Nucleação** – O processo físico em que uma nova fase é produzida no material.

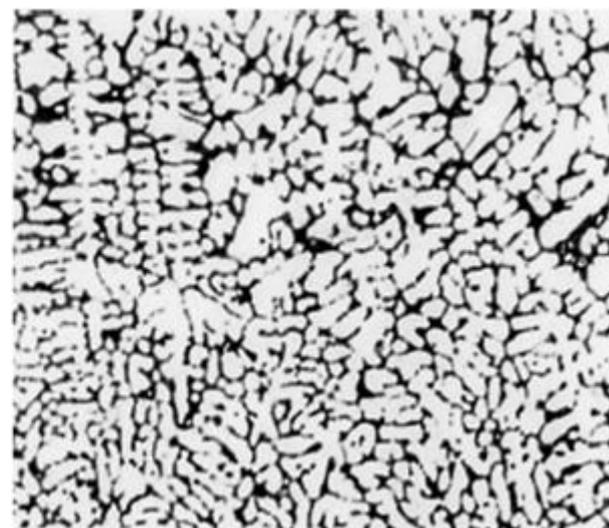
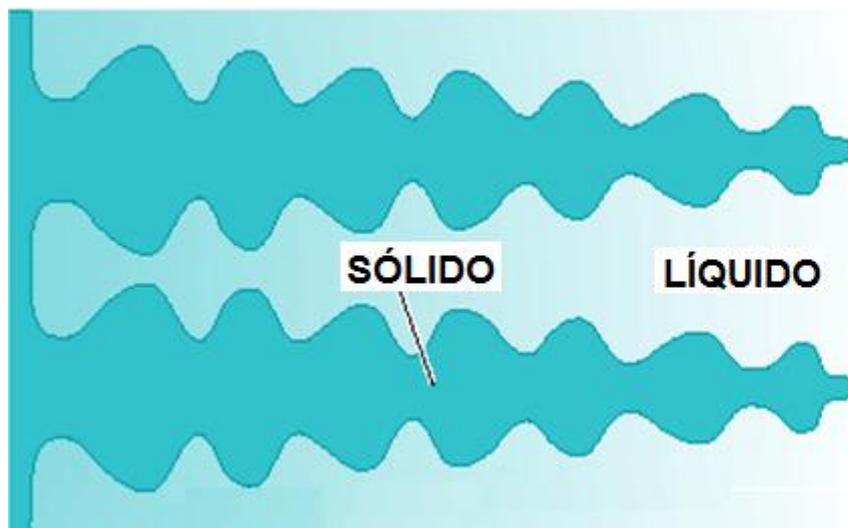
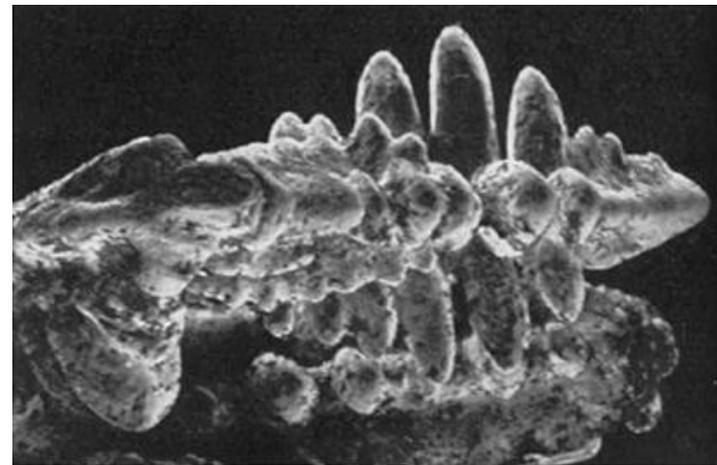
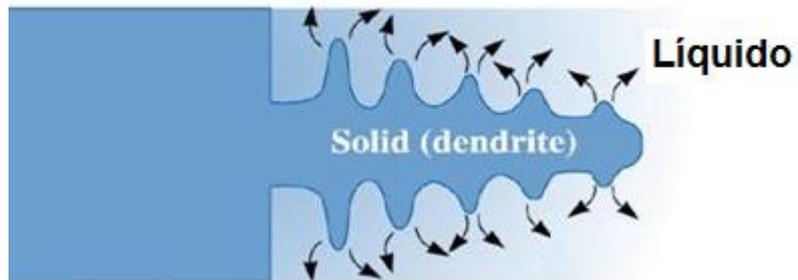
**Nucleação homogênea**- Formação de sólidos de tamanho crítico a partir de um líquido pela junção de um grande número de átomos que se resfriaram sem estar na interface externa.

**Nucleação heterogênea**- Formação de um sólido de tamanho crítico a partir do líquido na superfície de uma impureza.



Algumas vezes são introduzidas intencionalmente, no líquido, partículas de impurezas. Tais partículas são chamadas de inoculantes ou refinadoras de grão. Essas partículas produzem um grande número de núcleos para formação dos grãos. Grande número de núcleos, menos espaço para crescer, menor tamanho de grãos.

→ Direção de crescimento



## Estrutura do material fundido

- **Zona coquilhada**- Uma região pequena, de grãos orientados ao acaso que forma na superfície de peças fundidas como um resultado de nucleação heterogênea.
- **Zona colunar**- Uma região de grãos alongados tendo uma orientação preferencial.
- **Zona equiaxial**- Uma região de grãos orientados randomicamente no centro de fundidos.

