



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

DIAGRAMAS DE FASES E TRANSFORMAÇÕES DE FASES

PMT3110 - Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia

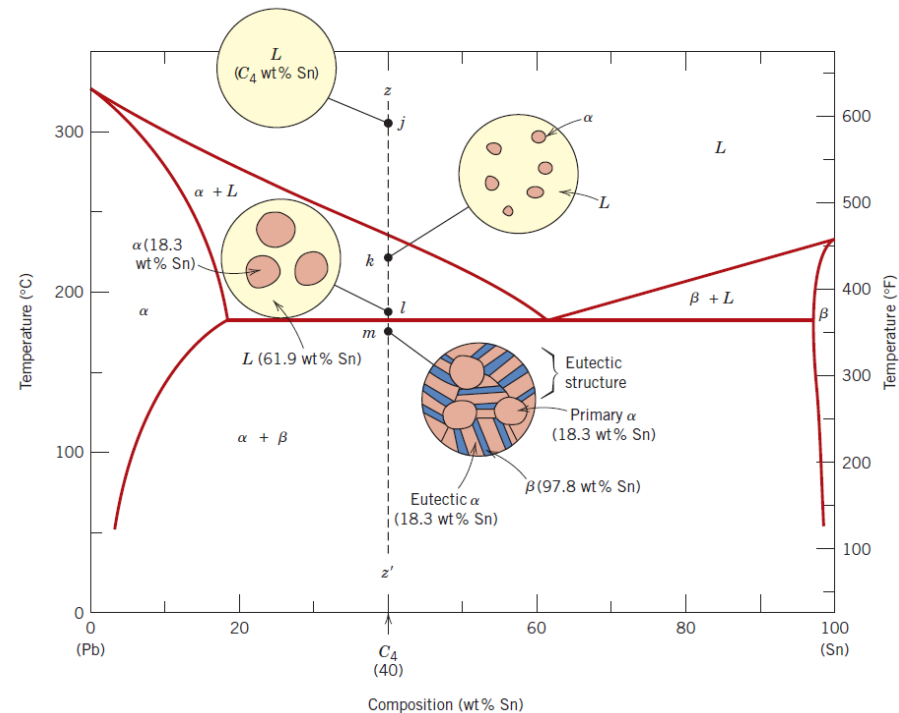
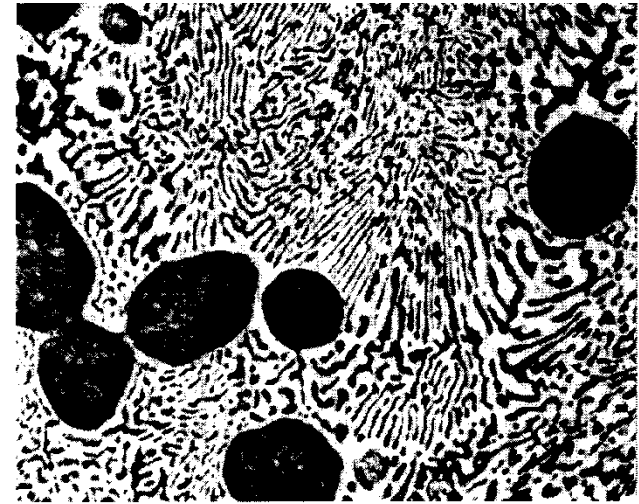
2º semestre de 2017

1ª PARTE - Roteiro da aula

- Importância do tema, aplicações.
- Definições : componente, sistema, fase, tipos de equilíbrios.
 - Limite de solubilidade
- Sistemas com um único componente
- Sistemas binários
 - Regra da alavanca
 - Regra das Fases de Gibbs
 - Transformações : eutética, eutetóide
- Desenvolvimento de estruturas em sistemas binários
 - em condições de equilíbrio
 - em sistemas com eutéticos

Por que estudar diagramas de fases?

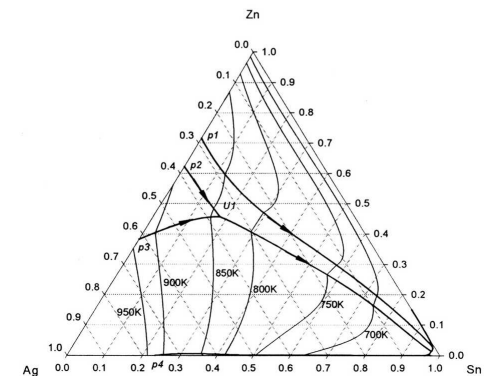
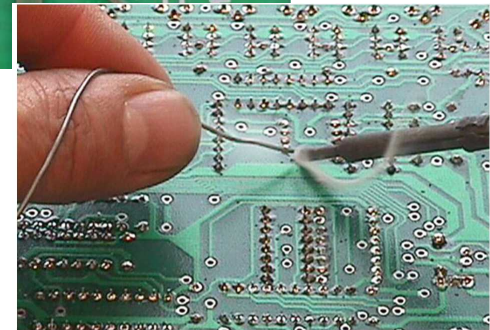
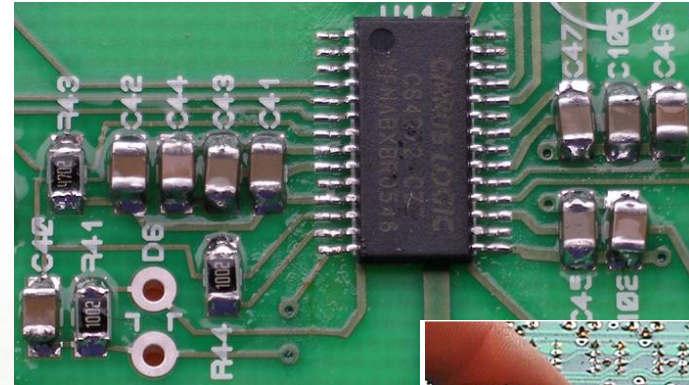
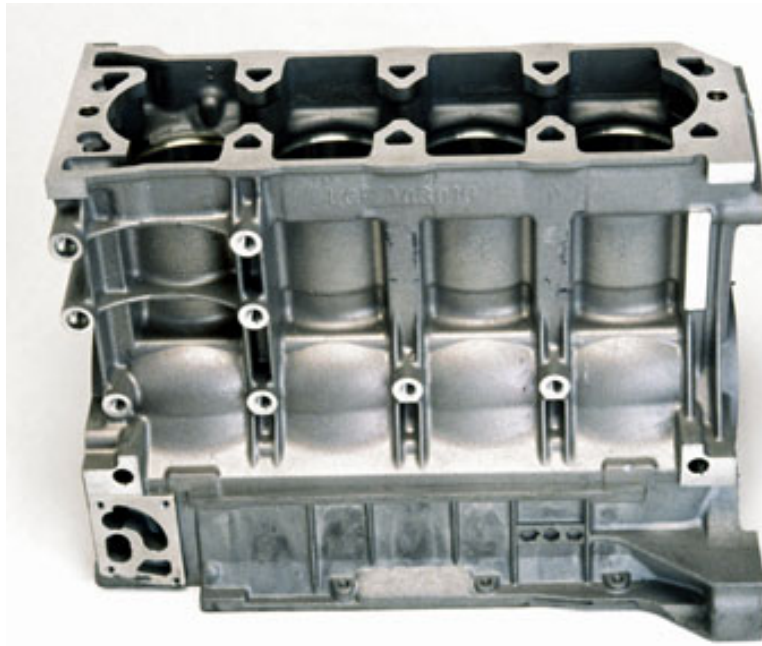
- Os diagramas de fases relacionam temperatura, composição química e quantidade das fases em equilíbrio.
 - *Um diagrama de fases é um “mapa” que mostra quais fases são as mais estáveis nas diferentes composições, temperaturas e pressões.*
- A **MICROESTRUTURA** dos materiais pode ser relacionada diretamente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



Exemplo de Diagrama de Fases
Sistema Pb-Sn

Aplicações:

- peças fundidas como blocos de motores, soldagem branda para aplicação em eletrônica, etc...



Definições:

- **COMPONENTES**

- São elementos químicos e/ou compostos que constituem uma fase.

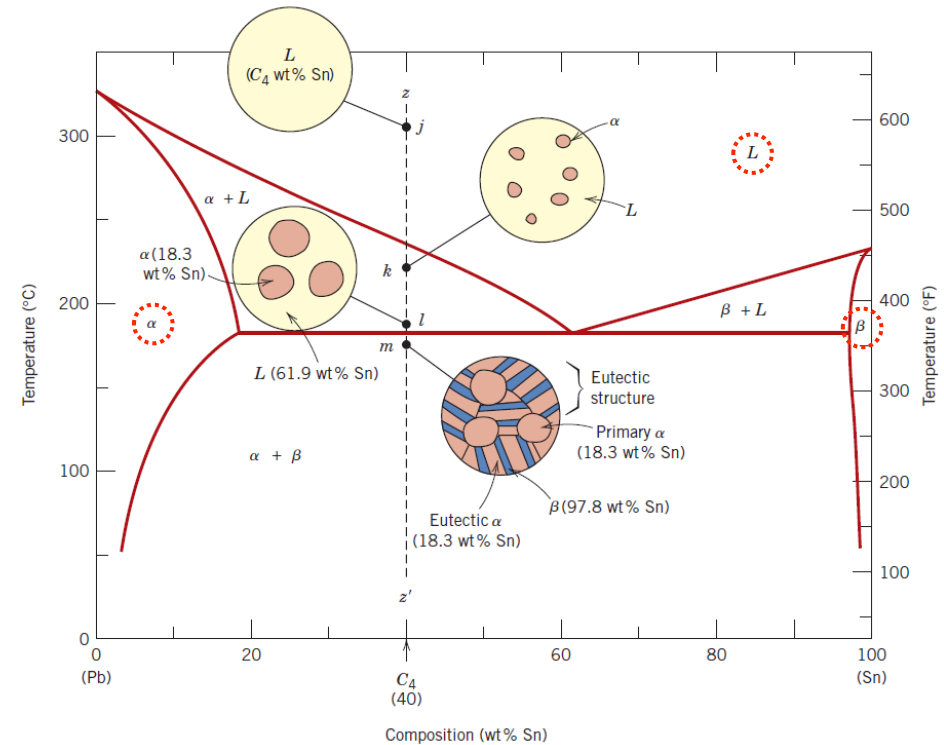
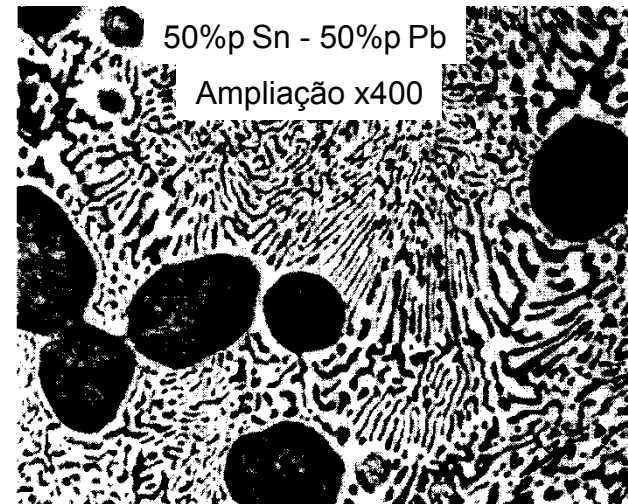
- **SISTEMA**

- **Definição 1:** quantidade de matéria com massa e identidade fixas sobre a qual dirigimos a nossa atenção. Todo o resto é chamado *vizinhança*. Exemplo: uma barra da liga ao lado, com 40% de Sn.

- **Definição 2:** série de fases possíveis formadas pelos mesmos componentes, independentemente da composição específica. Exemplo: o sistema Pb-Sn.

- **FASE**

- Uma parte estruturalmente homogênea do sistema, que possui propriedades físicas e químicas características. Exemplo: fases α , β e L da liga ao lado.



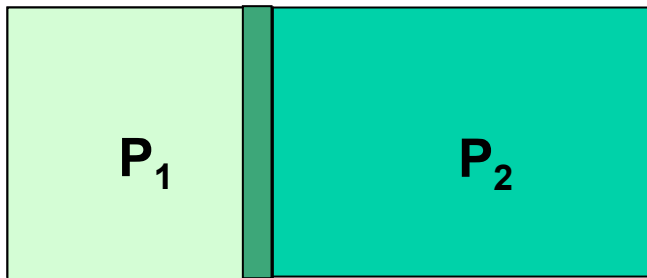
Exemplo de Diagrama de Fases do Sistema Pb-Sn

Definições: tipos de equilíbrio (I)

- **Equilíbrio mecânico:**

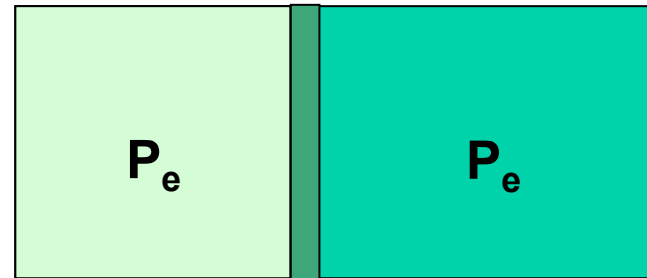
- Dois sistemas, separados por uma parede não rígida (móvel), estão em equilíbrio mecânico quando não existir diferença de pressão entre eles. Da mesma maneira, não existe um desbalanceamento de forças no interior do sistema nem sobre o mesmo, em outras palavras, o sistema não possui aceleração. A propriedade termodinâmica que caracteriza o equilíbrio mecânico é a pressão.

$$P_1 > P_2$$



inicial

$$P_1 > P_e > P_2$$

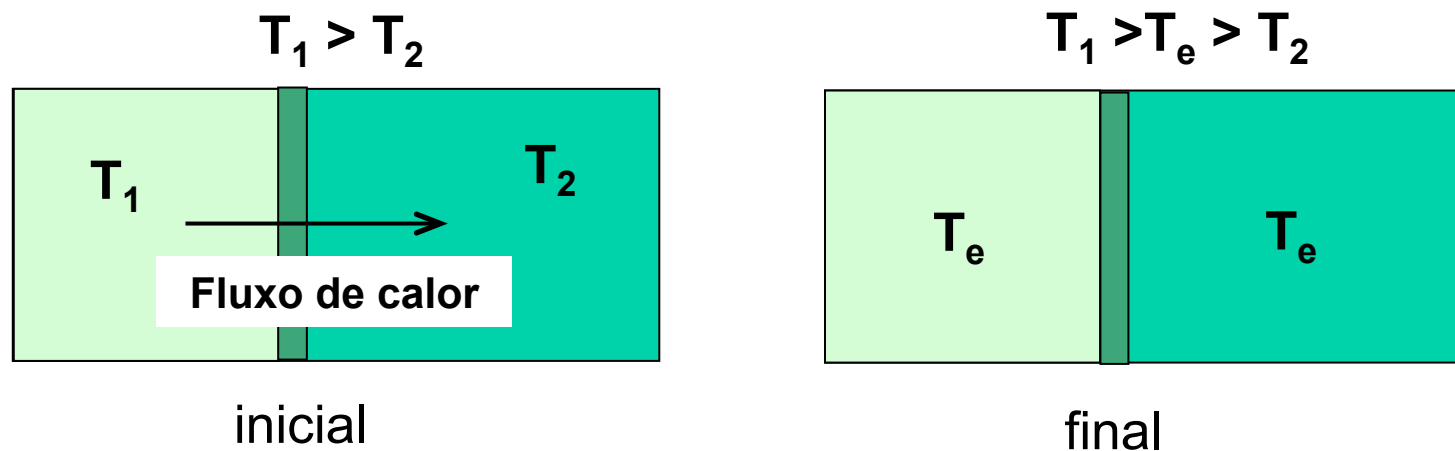


final

Definições: tipos de equilíbrio (II)

- Equilíbrio térmico:

- Dois sistemas, separados por uma parede que permite o fluxo de calor entre ambos, estarão em equilíbrio térmico quando não houver fluxo de calor entre eles. Isto implica em uma temperatura única entre os dois sistemas. Assim, toda propriedade física que se altera com a temperatura (volume, densidade, pressão) tem que permanecer constante com o tempo, desde que não haja modificação em seu estado. A propriedade termodinâmica que caracteriza o equilíbrio térmico é a temperatura.

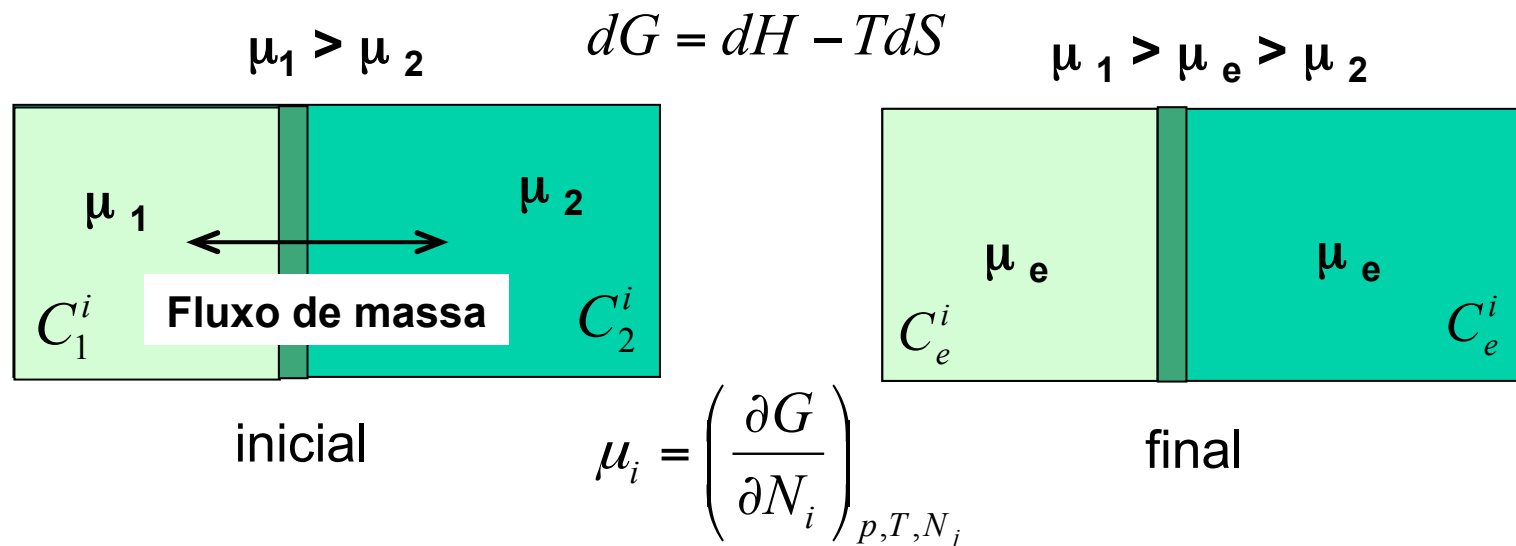


Definições: tipos de equilíbrio (III)

8

- **Equilíbrio de fases:**

- Um sistema fechado, formado por diversas fases, estará em equilíbrio quando o potencial químico da cada componente das fases, for o mesmo em todas as fases do sistema. Isto implica que o número de fases não se altera. O potencial químico está relacionado com o fluxo de massa, que vai da região de maior potencial para a de menor potencial, e mostra como as propriedades termodinâmicas variam com a composição química. No caso de pressão e temperatura constantes, o potencial químico (μ_i) é dado pela variação da energia livre de Gibbs (G) com a concentração do componente 'i' (N_i). A composição química caracteriza o equilíbrio de fases.



Definições: equilíbrio termodinâmico (IV)

9

- Dois sistemas estão em equilíbrio termodinâmico quando estão simultaneamente em:
 1. Equilíbrio mecânico.
 2. Equilíbrio térmico.
 3. Equilíbrio de fases.

Sistemas com um único componente

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

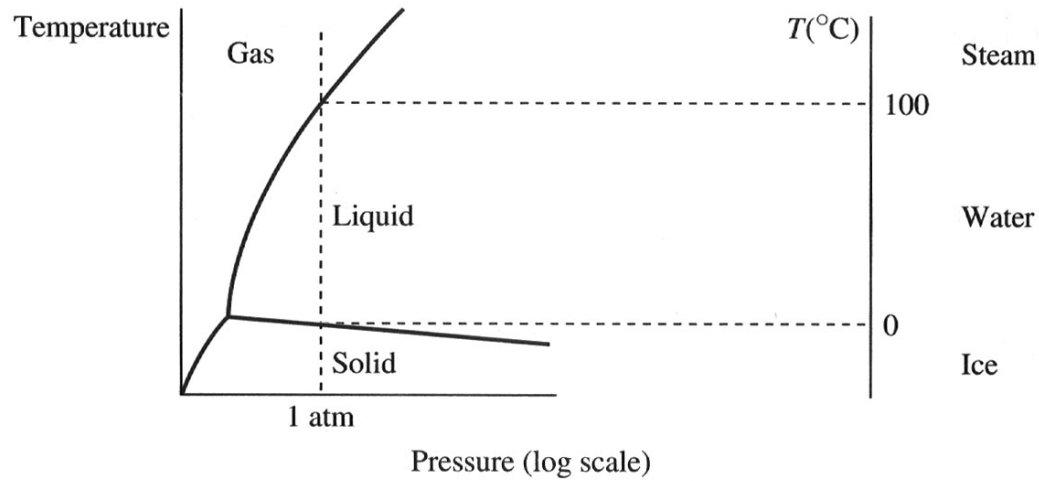


Diagrama de fases da água

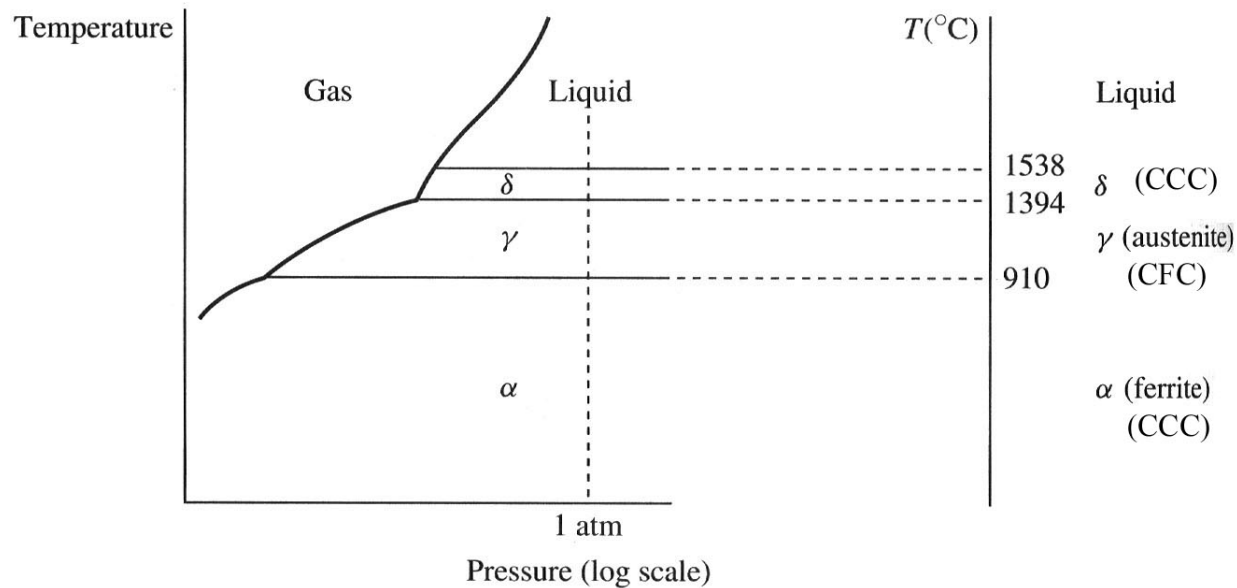
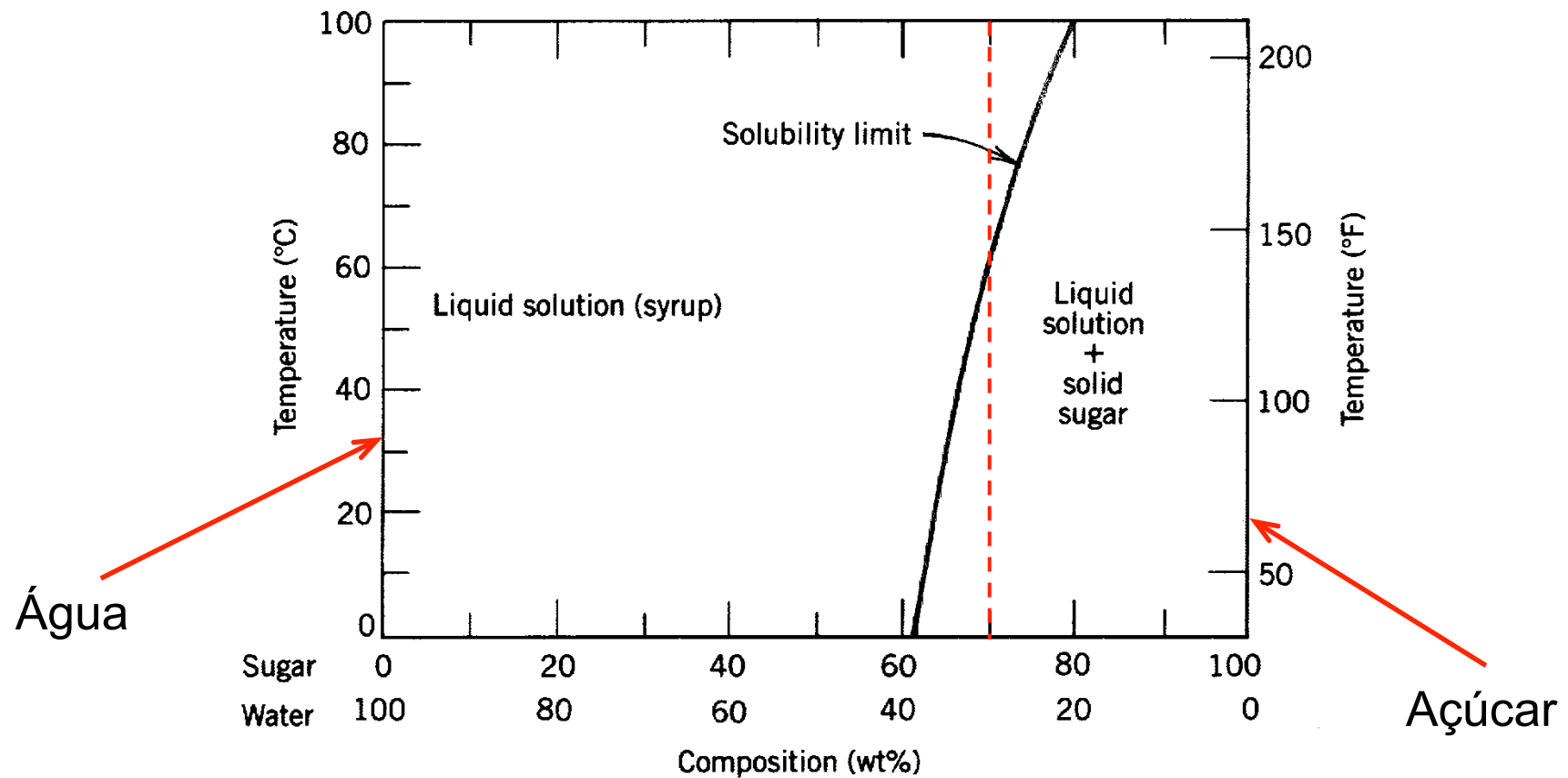


Diagrama de fases do ferro

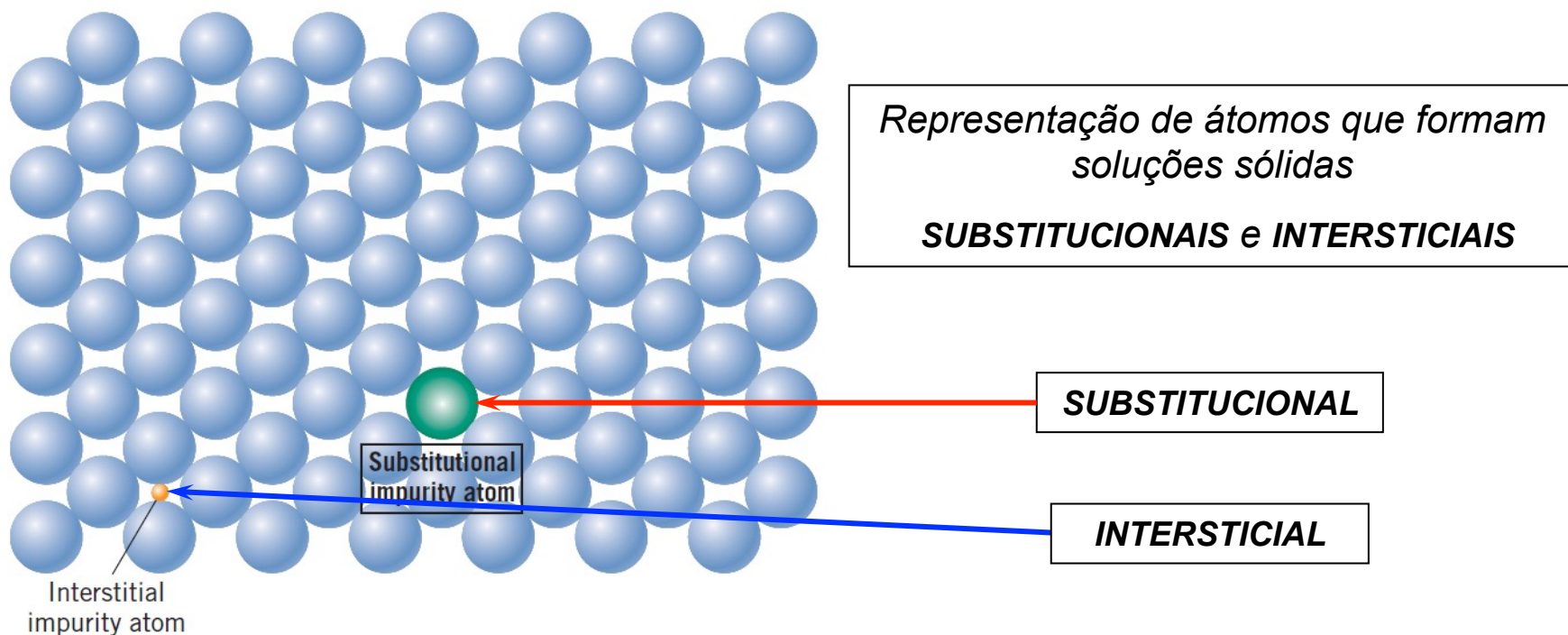
alotropia

Limite de solubilidade

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



Tipos de soluções sólidas (revisão):



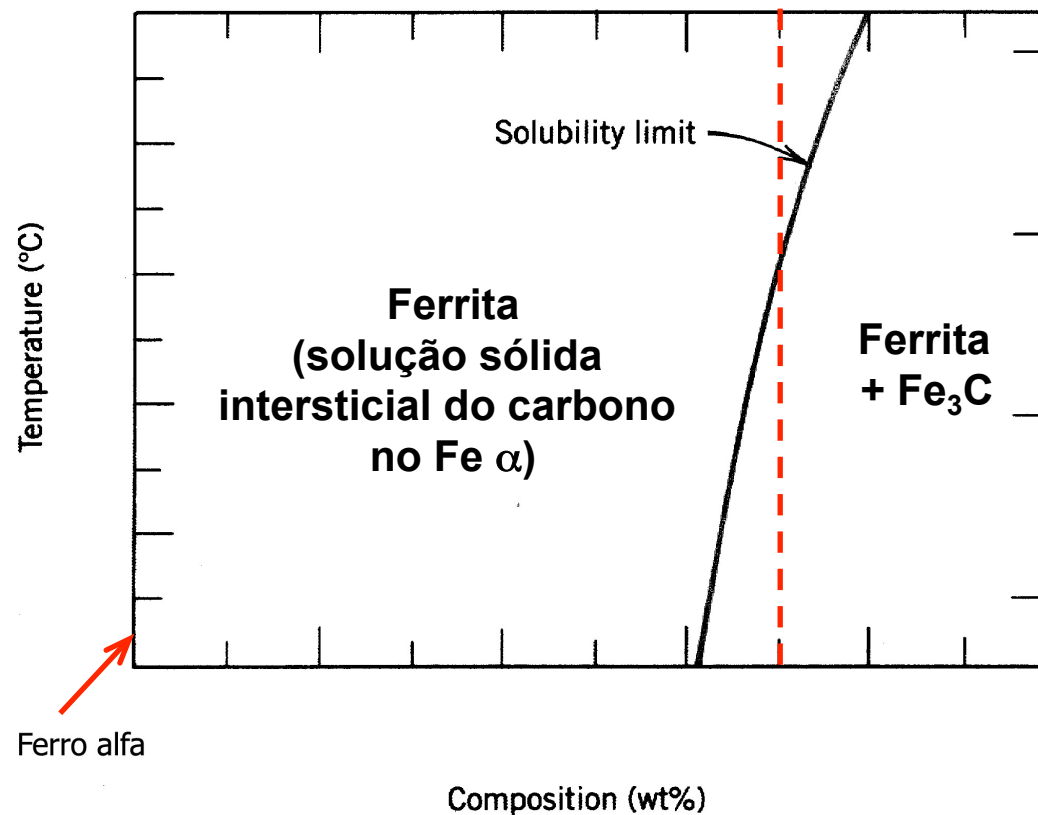
Como se forma uma solução sólida?

Resposta: Mistura-se os dois componentes no estado líquido e forma-se a solução sólida durante a solidificação.
(ou produz por “mechanical alloying” no estado sólido.)

Analogia entre o limite de solubilidade da mistura (água + açúcar) e o sistema Fe-C

13

- no estado sólido:

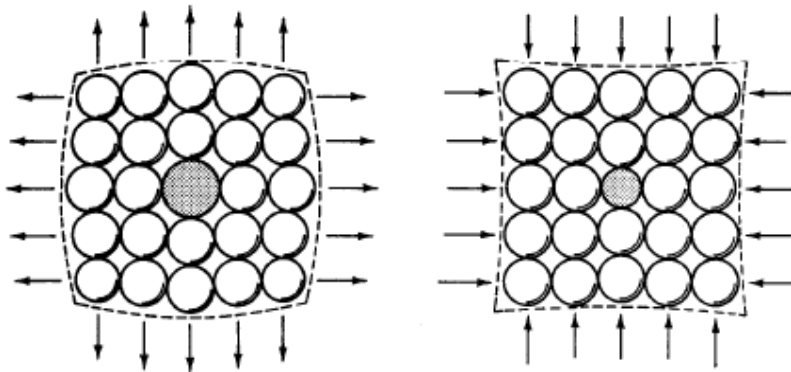


Parte do diagrama de
fases Fe-C
esquemático

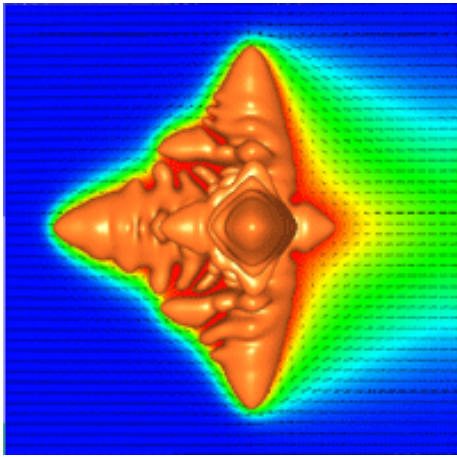
Regras de Hume-Rothery para solubilidade no estado sólido:

14

- **Regra 1:** solução sólida substitucional ilimitada ocorre quando a diferença entre os raios atômicos dos componentes for menor que 15%. Se for maior que este valor, a solubilidade é limitada.
- **Regra 2:** uma solução sólida com solubilidade extensa é mais provável quando os dois componentes devem ter a mesma estrutura cristalina.
- **Regra 3:** um componente (A) dissolve mais um outro componente (B) com valência maior que (A), do que com valência menor que (A). O ideal é que os dois tenham a mesma valência.
- **Regra 4:** quanto menor a diferença de eletronegatividade entre os dois componentes, maior a possibilidade de formar solução sólida extensa.



$$Mismatch = \left(\frac{r_{solute} - r_{solvent}}{r_{solvent}} \right) \times 100 \leq 15\%$$



Tipos de diagramas de fase



Dendrita

Diagramas de fase isomorfos

- Num sistema binário isomorfo, os dois componentes são *completamente solúveis* um no outro.

Regra de Hume-Rothery

Compon.	Raio atômico	Mis-match	Estrut. crist.	Valência	Eletro-neg.
Ni (solvente)	0,125 nm	2,3%	CFC	2+	1,9
Cu (soluto)	0,128 nm	2,3%	CFC	1+	1,9

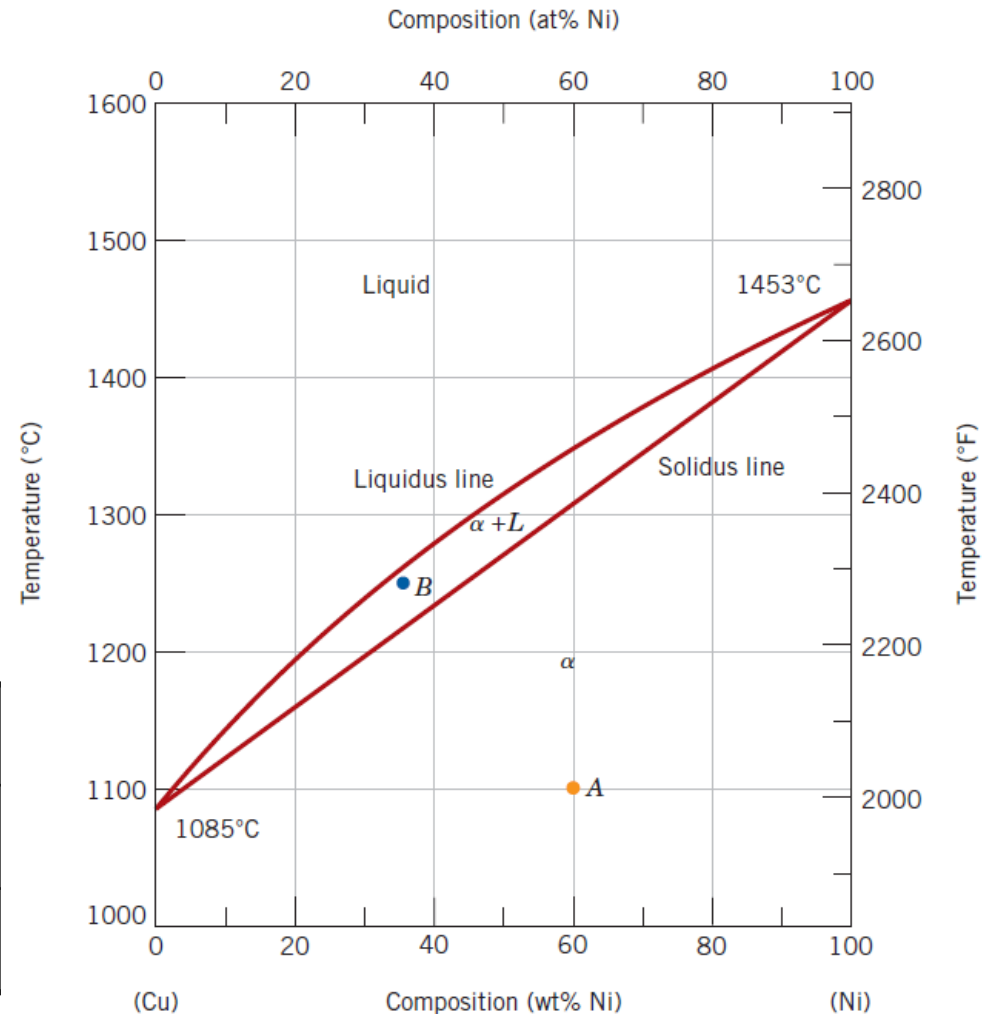
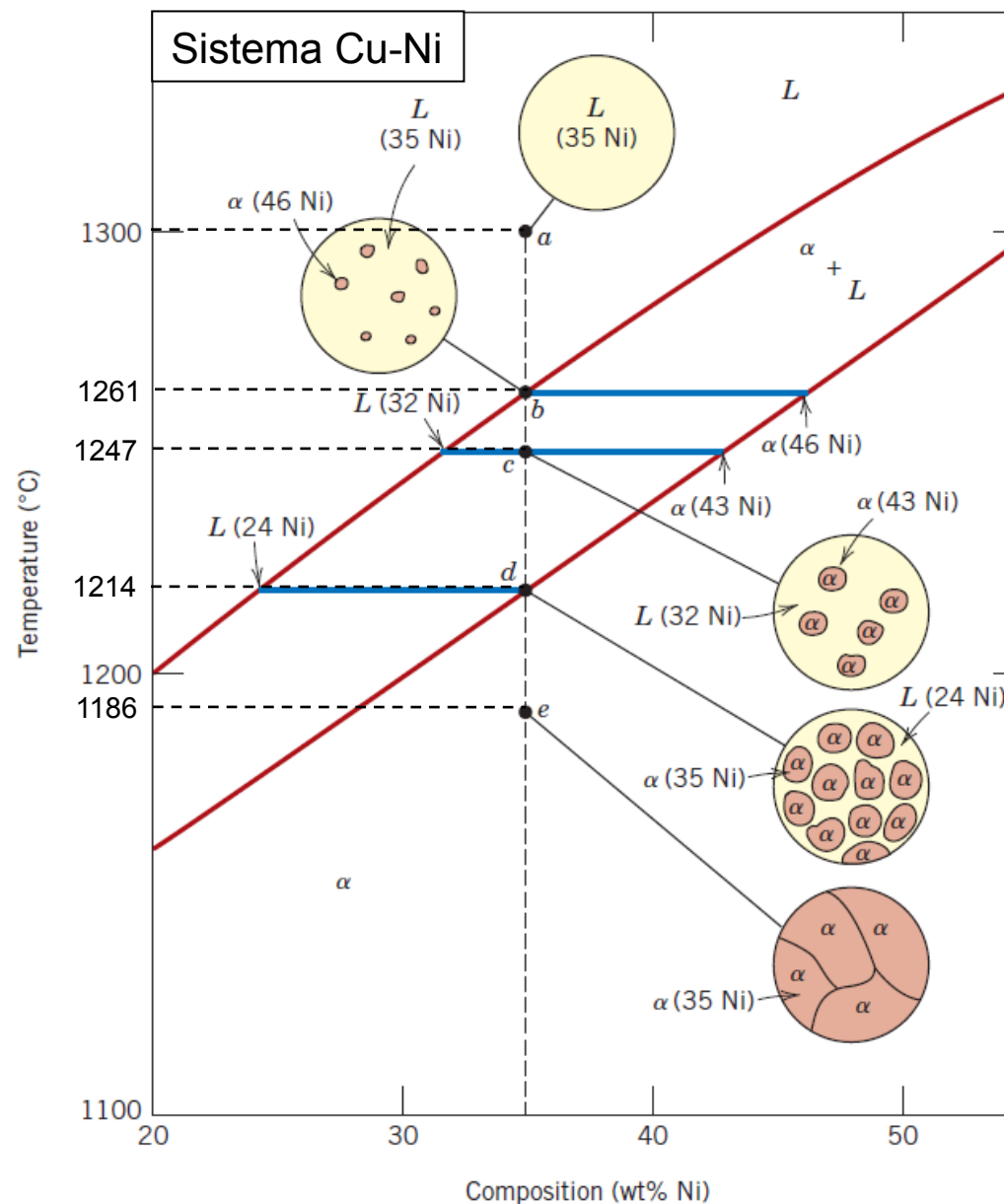


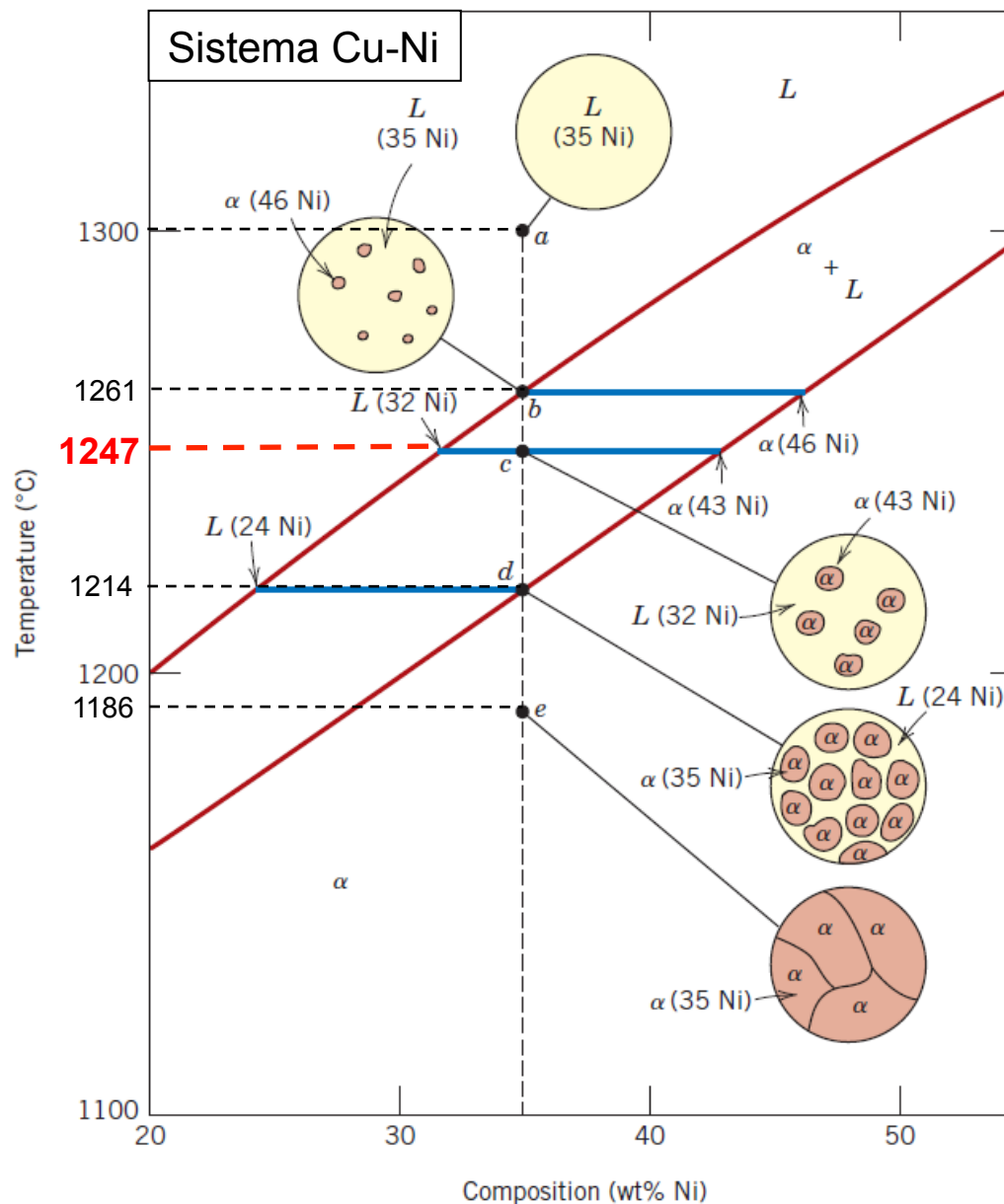
Diagrama de fases do Sistema Cu - Ni

- A leitura de diagramas de fases é feita primeiramente definindo-se uma liga de interesse, como por exemplo 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.



Como pode, a partir de uma composição química do líquido de 35% Ni, ter em condições de equilíbrio termodinâmico a 1247°C, um líquido com 32% de Ni e um sólido com 43% Ni?

Resposta: A massa é conservada, logo as quantidades das fases em equilíbrio termodinâmico não podem ser iguais nesta temperatura.



Como calcular as quantidades
das fases em equilíbrio
termodinâmico ?

Regra da alavanca

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

Dedução

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

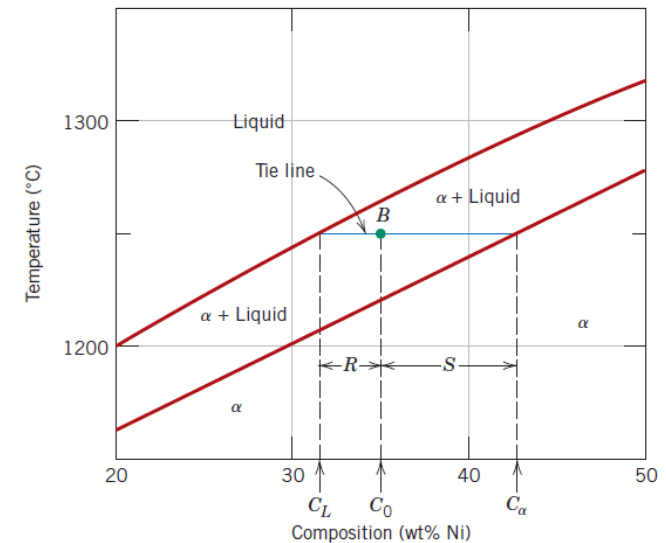
$$W_L + W_\alpha = 1 \quad \rightarrow \quad W_L = 1 - W_\alpha \quad (\text{eq. I})$$

$$W_L C_L + W_\alpha C_\alpha = C_0 \quad (\text{eq. II})$$

$$(1 - W_\alpha) C_L + W_\alpha C_\alpha = C_0$$

$$C_L - W_\alpha C_L + W_\alpha C_\alpha = C_0$$

$$W_\alpha (C_\alpha - C_L) = C_0 - C_L$$



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

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

Regra da alavanca

21

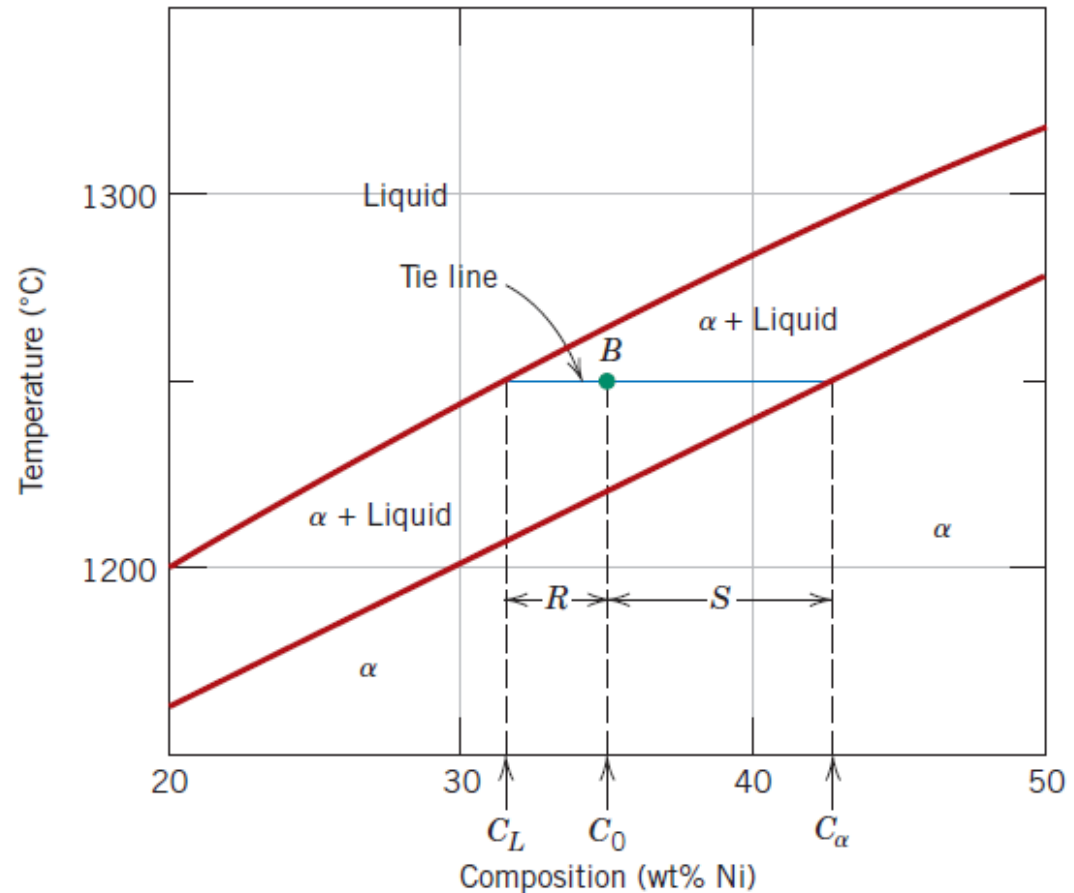
É usada para se determinar as proporções das fases em equilíbrio em um campo de duas fases.

FRAÇÃO DE LÍQUIDO

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

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

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



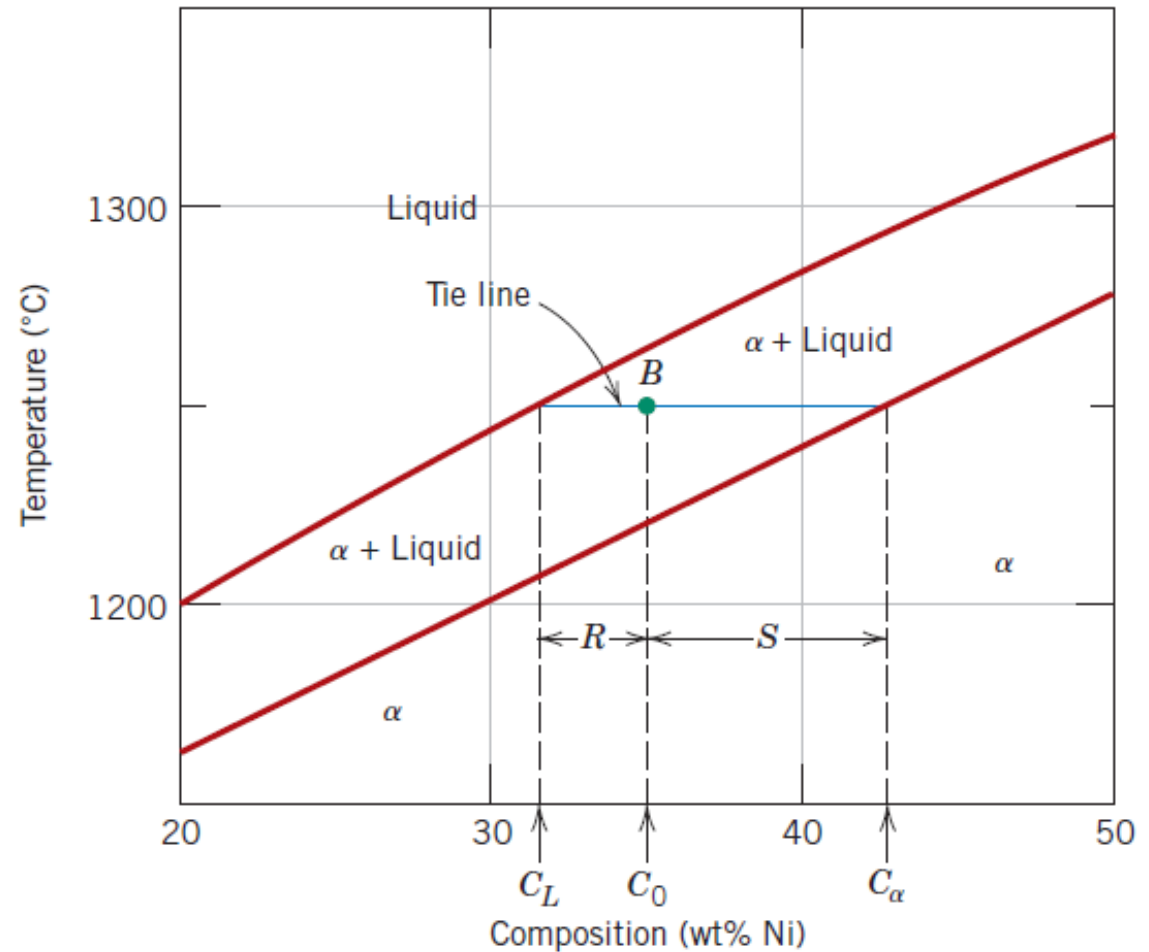
Regra da alavanca

FRAÇÃO DE SÓLIDO

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

$$= \frac{C_O - C_L}{C_{\alpha} - C_L}$$

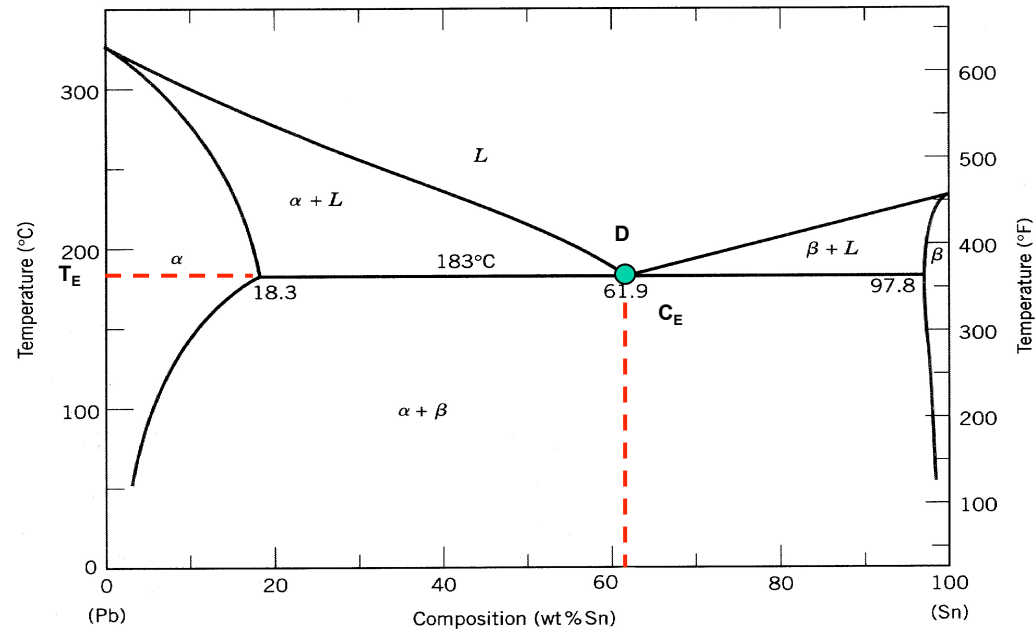
$$= \frac{35 - 31,5}{42,5 - 31,5} = 0,32$$



Diagramas de fase binários

(TRÊS FASES em equilíbrio termodinâmico)

Diagrama de fases binário com três fases



O equilíbrio de três fases é invariante, isto é sua temperatura é única e a composição das fases envolvidas também são únicas.

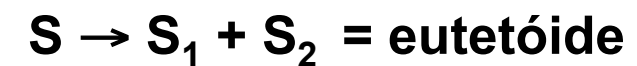
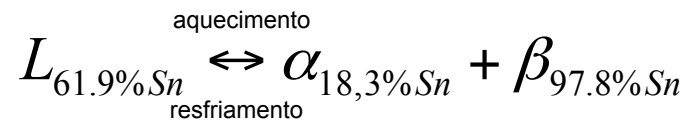
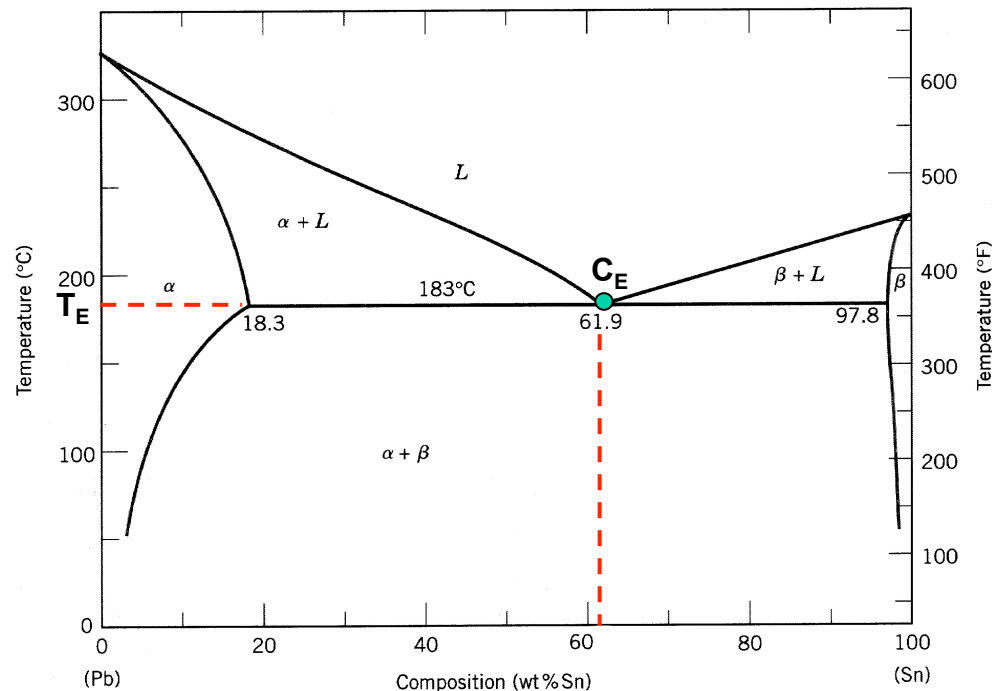
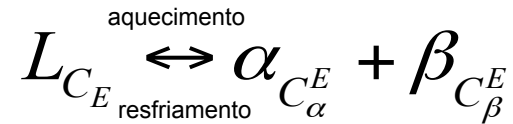


Diagrama de fases eutético

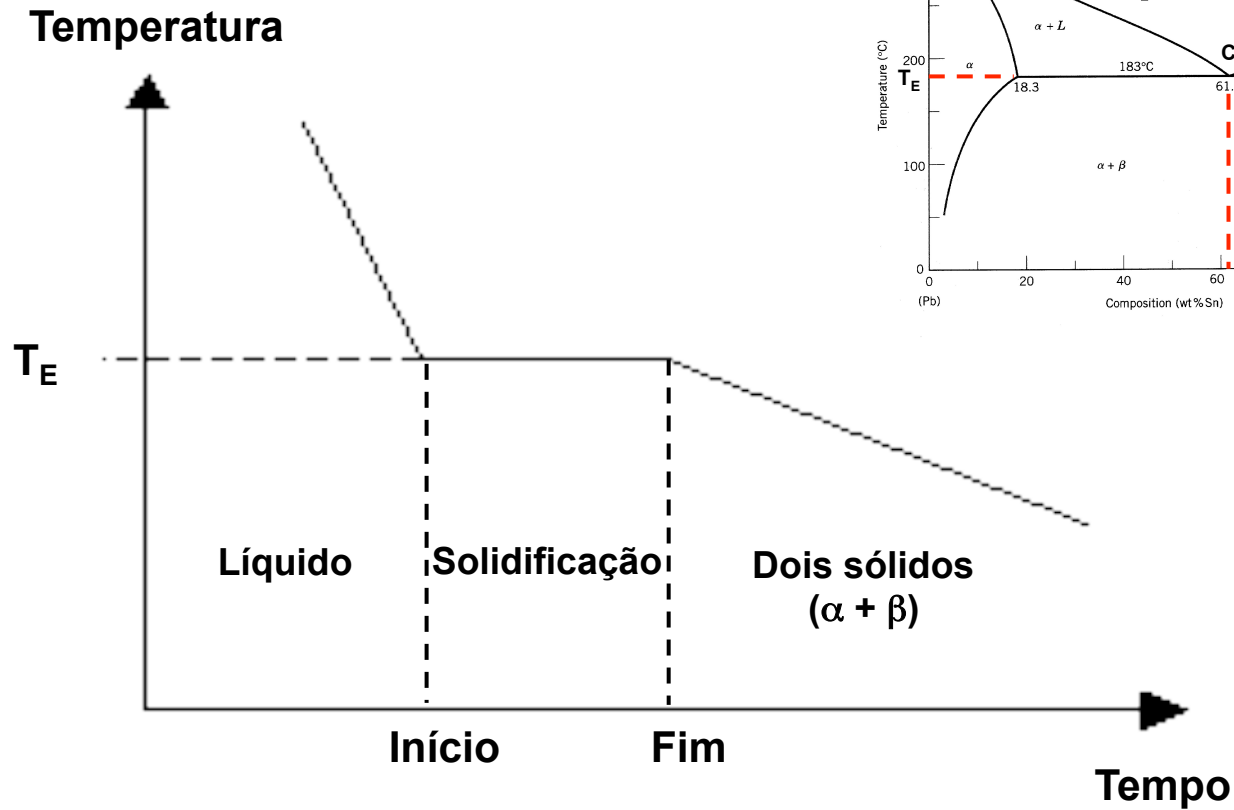
Diagramas de fase eutéticos

- **Eutético:** ponto onde o equilíbrio é invariante, portanto o equilíbrio entre três fases ocorre a uma determinada temperatura (T_E) e a uma determinada composição (C_E), formando dois sólidos também com composições fixas.



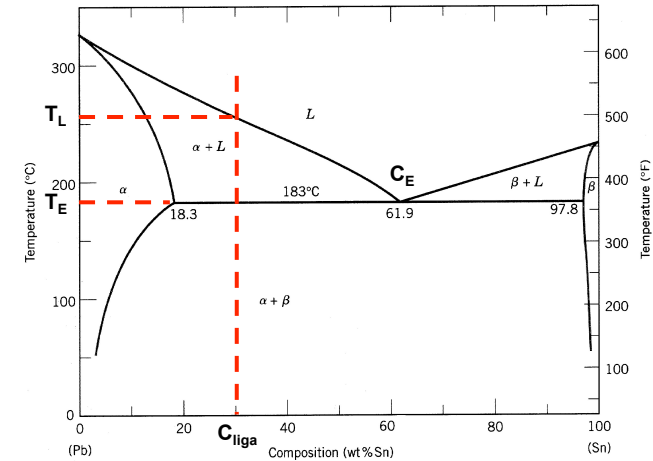
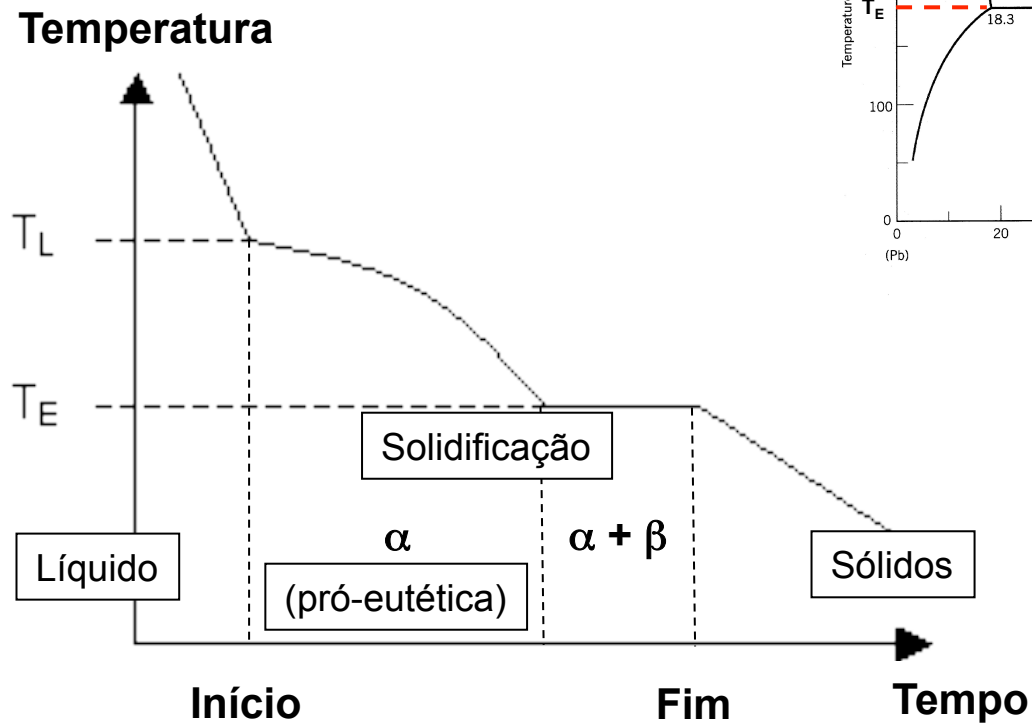
Análise térmica da solidificação: liga eutética.

27



- a solidificação ocorre em uma **TEMPERATURA CONSTANTE**, a temperatura eutética (T_E).

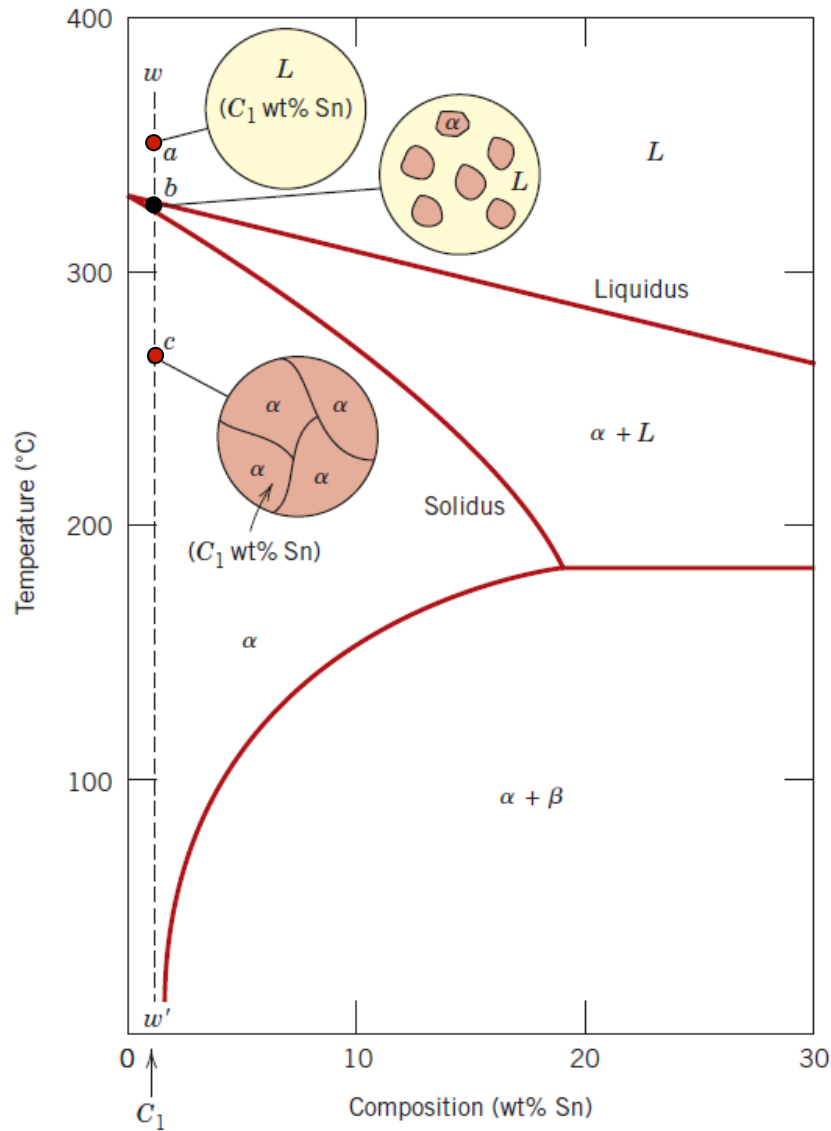
Análise térmica da solidificação: liga hipoeutética.



Desenvolvimento de microestruturas em sistemas com eutéticos

Microestrutura monofásica

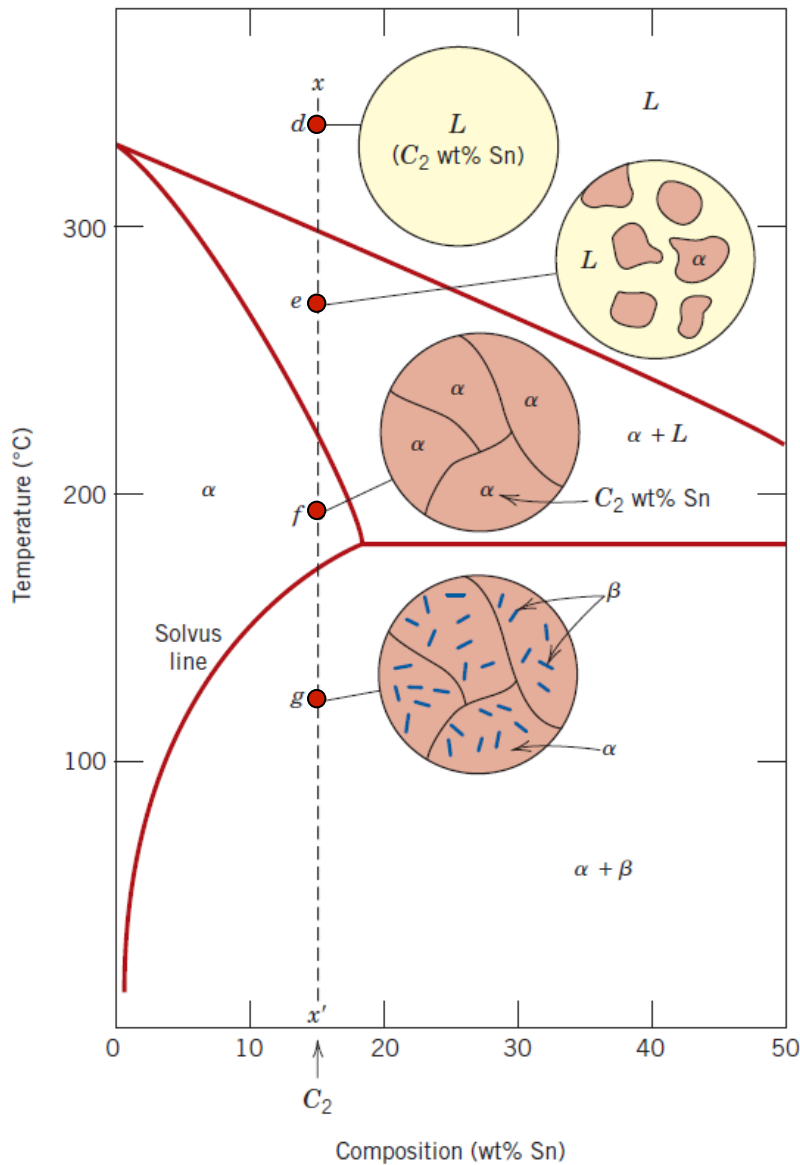
30



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

Precipitação de β em α

31



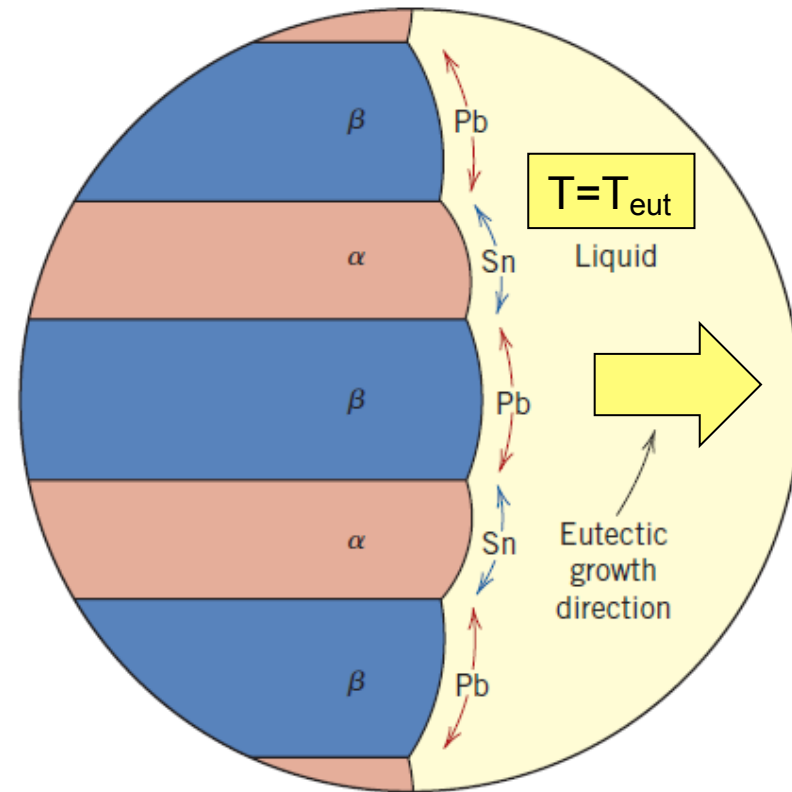
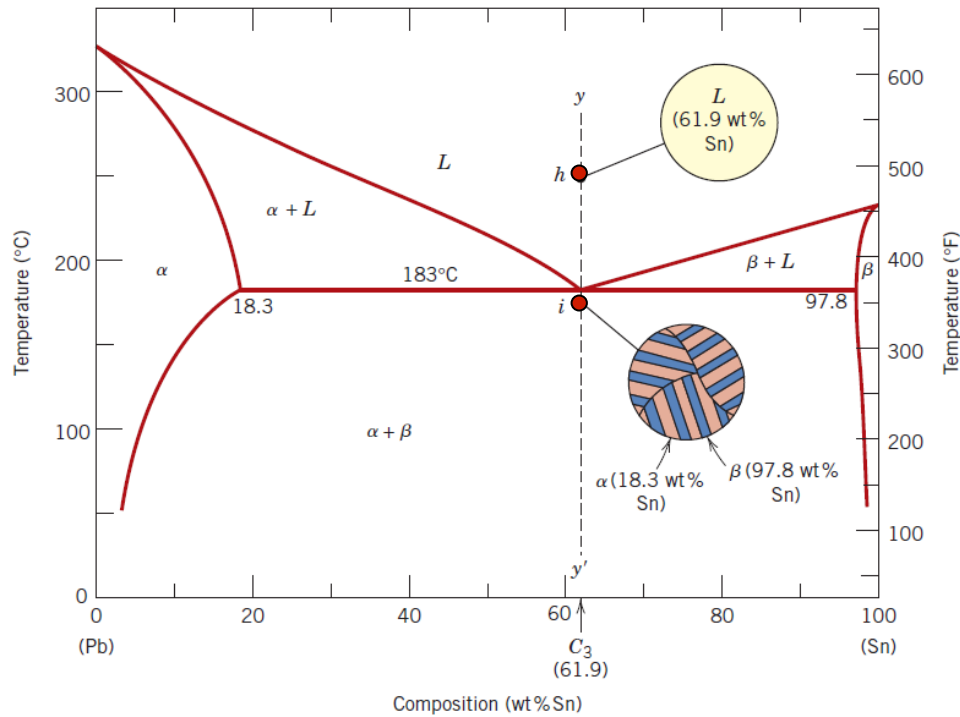
PRECIPITAÇÃO

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

Eutéticos

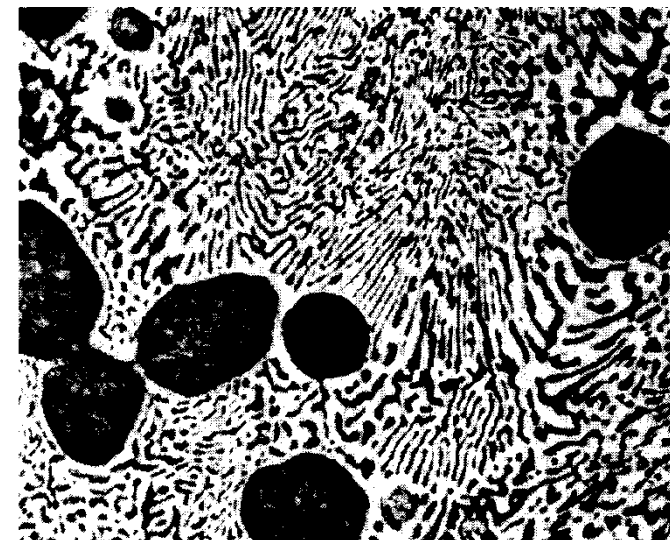
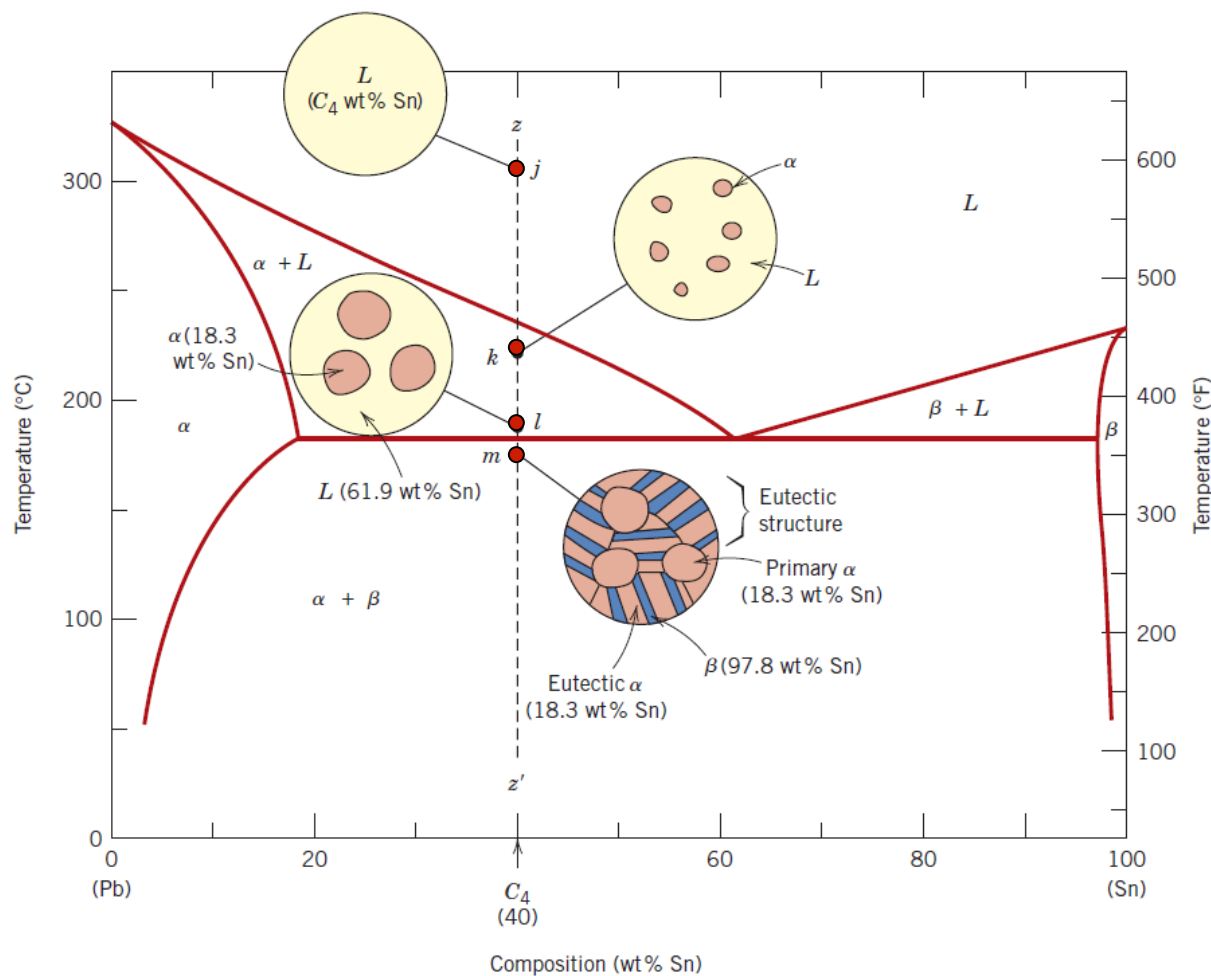


A transformação eutética corresponde à formação de uma mistura de duas fases ($\alpha + \beta$) a partir do líquido formando um arranjo interpenetrado



Crescimento cooperativo

Hipo-eutéticos



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

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

2ª PARTE - Roteiro da Aula

DIAGRAMA DE FASES Fe-Fe₃C

- Microestruturas eutetóides
- Microestruturas hipoeutetóides

TRANSFORMAÇÕES DE FASE

- Teoria da nucleação
- Cinética
 - Cinética da reação eutetóide do aço fora do equilíbrio
 - Diagramas de Transformação isotérmica Tempo-Temperatura T T T
- Têmpera do aço
- Endurecimento por precipitação

PARA APRENDER MAIS

- Teoria da nucleação e crescimento

Formas alotrópicas do ferro

- FORMAS ALOTRÓPICAS DO Fe:

- Entre 1394°C e 1538°C o ferro tem estrutura cristalina CCC

Fe- δ : CCC

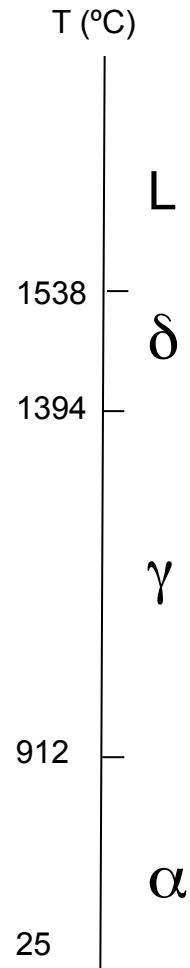
- Entre 912°C e 1394°C a estrutura cristalina do ferro é CFC

Fe- γ : CFC

- Entre a temperatura ambiente e 912°C a estrutura cristalina é CCC

Fe- α : CCC

- O ferro CCC (ferro α) é atraído por imã (ferromagnético) só até 770°C



- Fe puro sofre **TRANSFORMAÇÕES ALOTRÓPICAS:**

- Na temperatura de 1394°C

Fe- δ : CCC \Leftrightarrow Fe- γ : CFC

- Na temperatura de 912°C

Fe- γ : CFC \Leftrightarrow Fe- α : CCC

Diagrama de Fases Fe-Fe₃C (Ferro - Cementita)

A metalurgia do ferro é uma das bases da civilização há pelo menos 2500 anos e é um dos pilares da sociedade industrial.

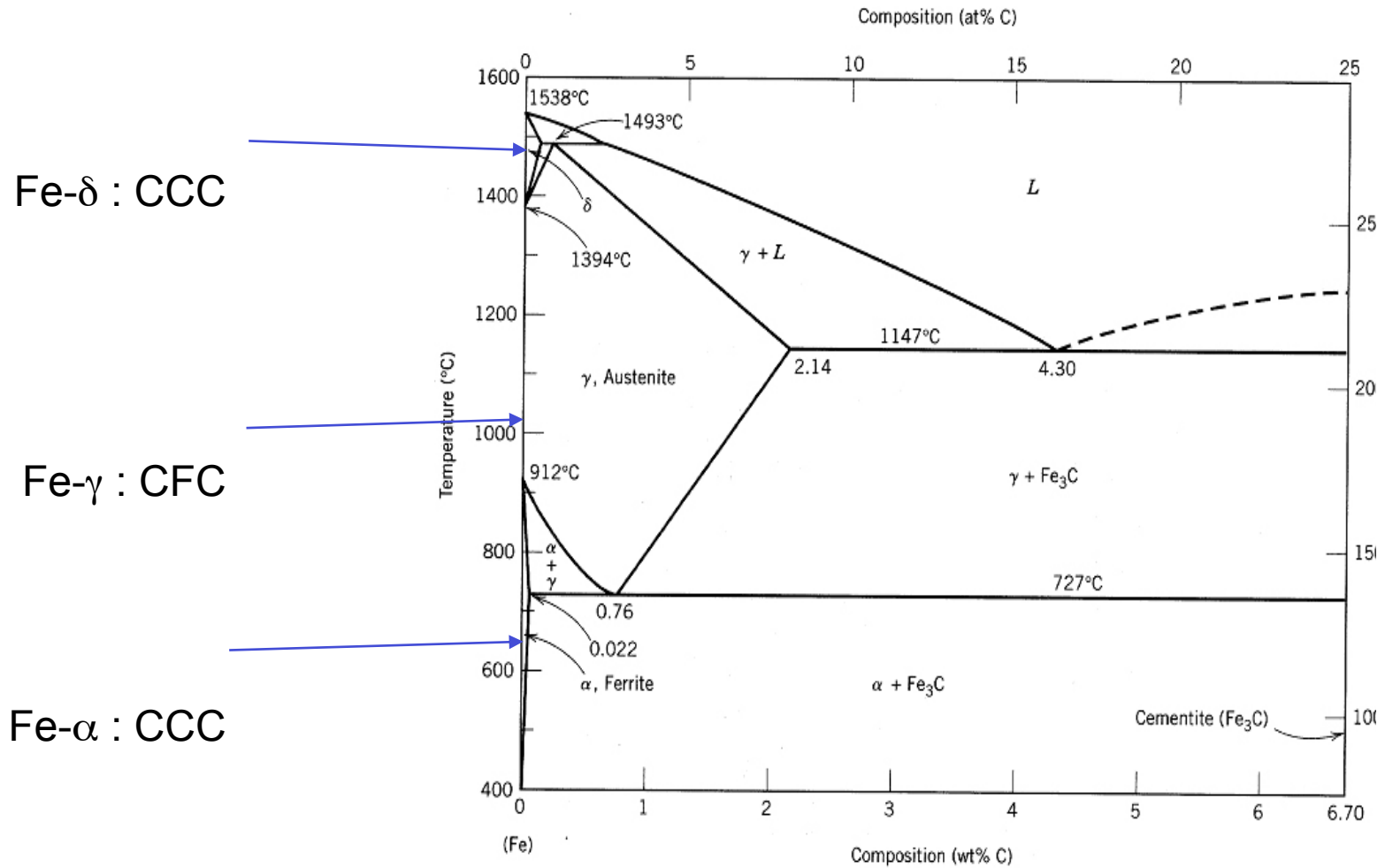


Diagrama de Fases Fe-Fe₃C³⁷ (Ferro - Cementita)

Solubilidade do C no Fe

- O **C** forma uma solução sólida intersticial com o **Fe**, mas com solubilidade limitada
- Atingido o limite de solubilidade forma-se o composto Fe₃C um *carboneto de ferro* chamado cementita,.
- A solubilidade do C na ferrita é muito baixa (0,022 %) comparada com a solubilidade na austenita (2,14 %)
- **FERRITA** (solução sólida intersticial do C no Fe- α)
✓ Fe- α : CCC
- **AUSTENITA** (solução sólida intersticial do C no Fe- γ)
✓ Fe- γ : CFC
- **FERRITA δ** (solução sólida intersticial do C no Fe- δ)
✓ Fe- δ : CCC
- **CEMENTITA**
✓ Fe₃C
- **PERLITA**
✓ Microestrutura formada por lamelas alternadas Fe₃C e ferrita

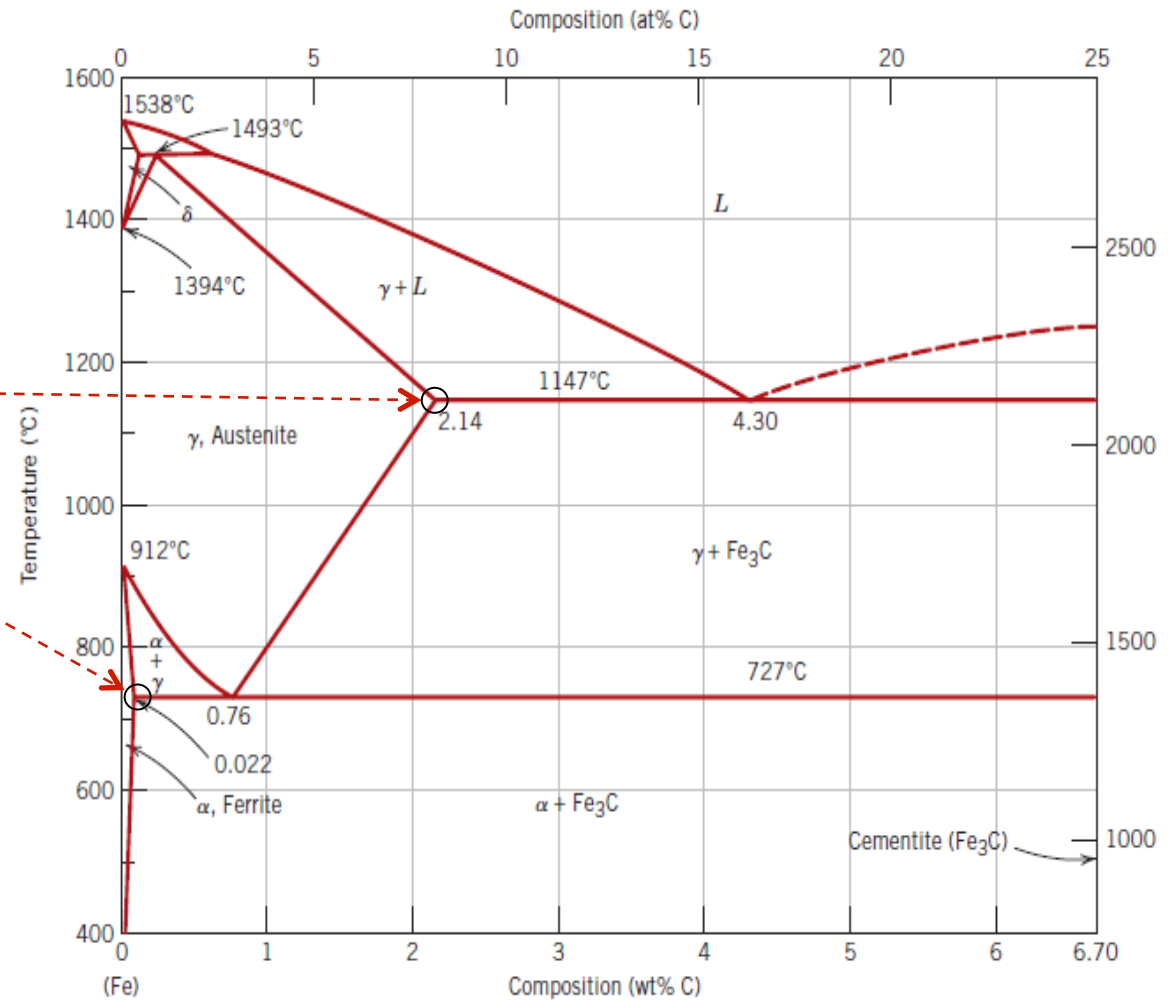
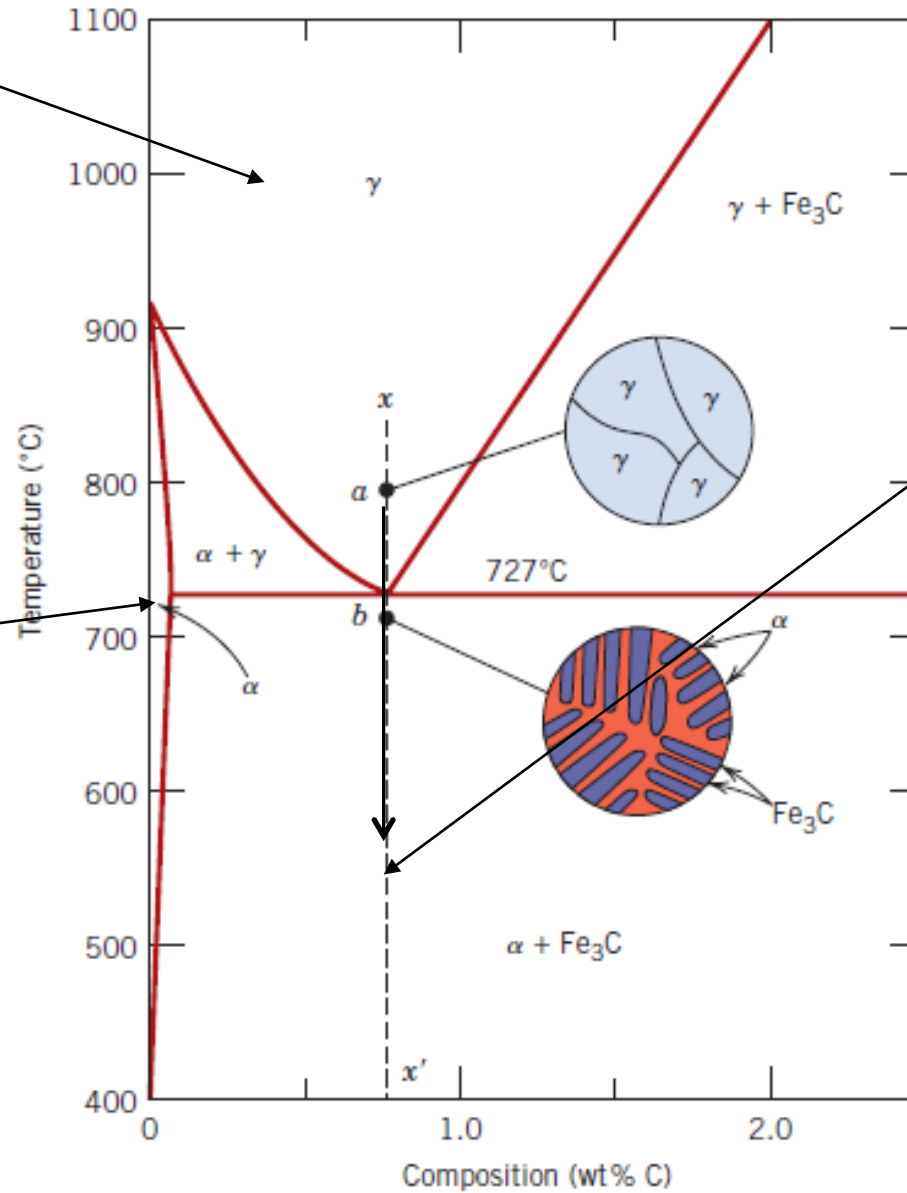
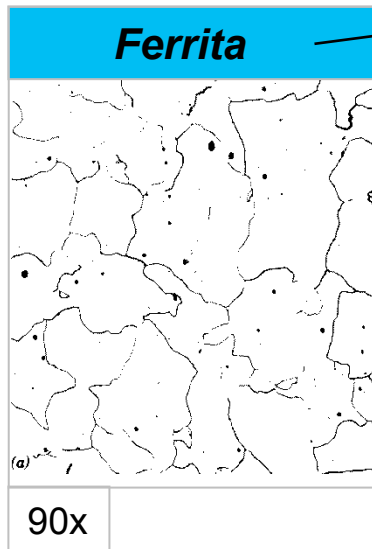
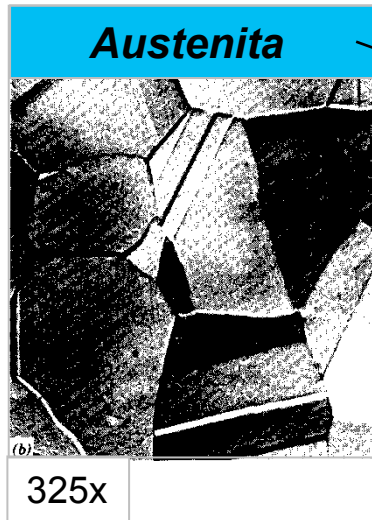
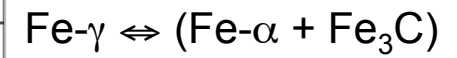


Diagrama de Fases Fe-Fe₃C



TRANSFORMAÇÃO EUTETÓIDE:



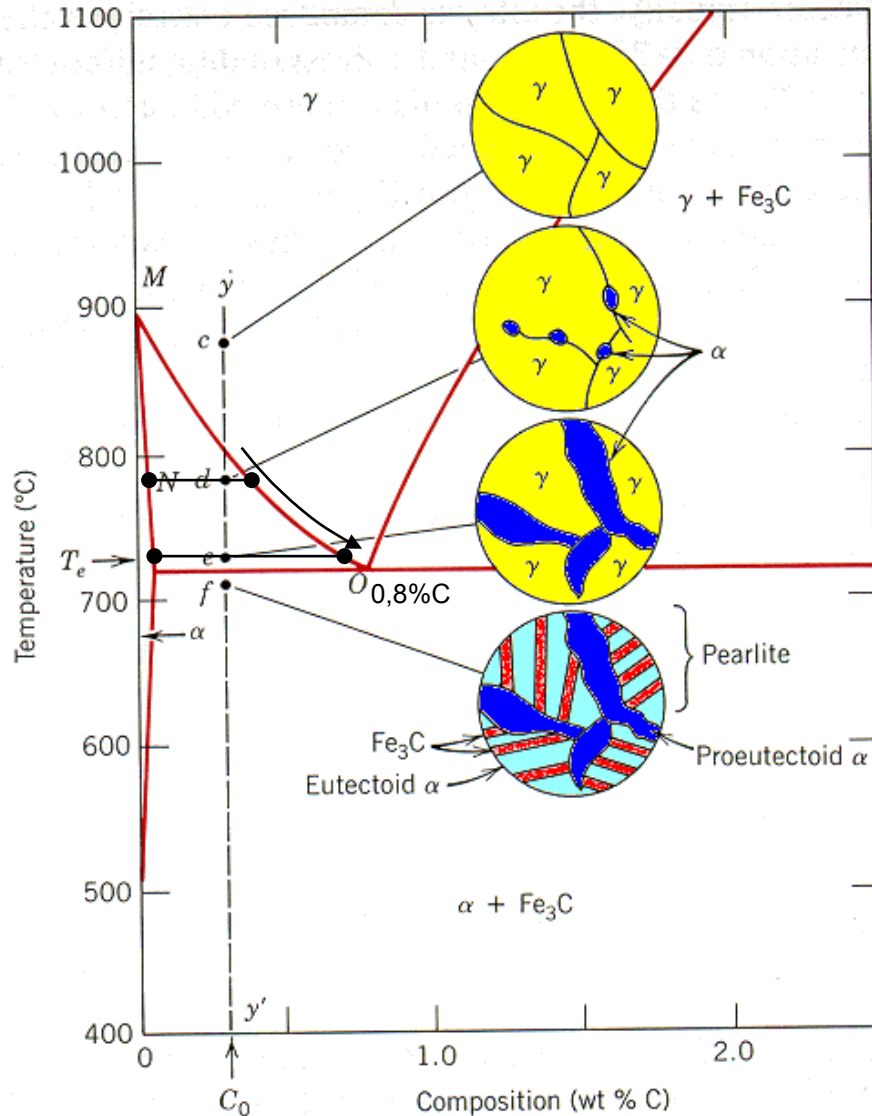
Microestrutura PERLÍTICA



500x

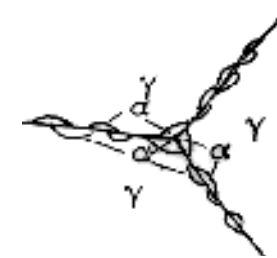
Diagrama de Fases Fe-Fe₃C

Transformação nos Aços Hipoeutetóides



Ponto c: Grãos de Austenita (γ) CFC

Ponto d: Nucleação e crescimento da ferrita (α - CCC) nos contornos de grão da austenita (γ - CFC).



Os contornos de grão apresentam elevada energia interfacial que é aproveitada facilitando a nucleação da nova fase.

Ponto e: Aumento da proporção de ferrita na austenita.

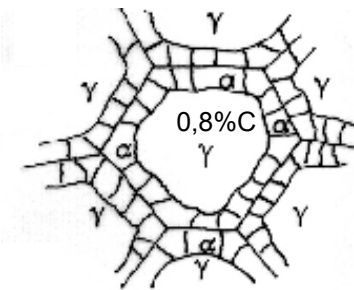
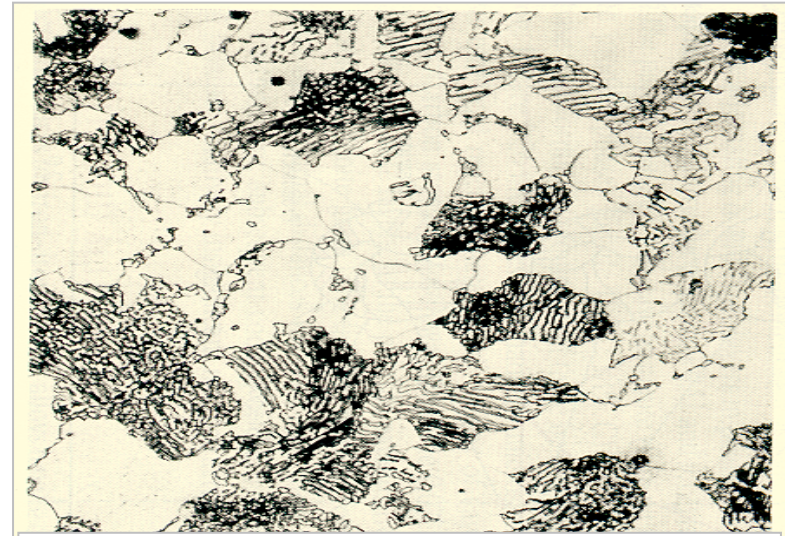
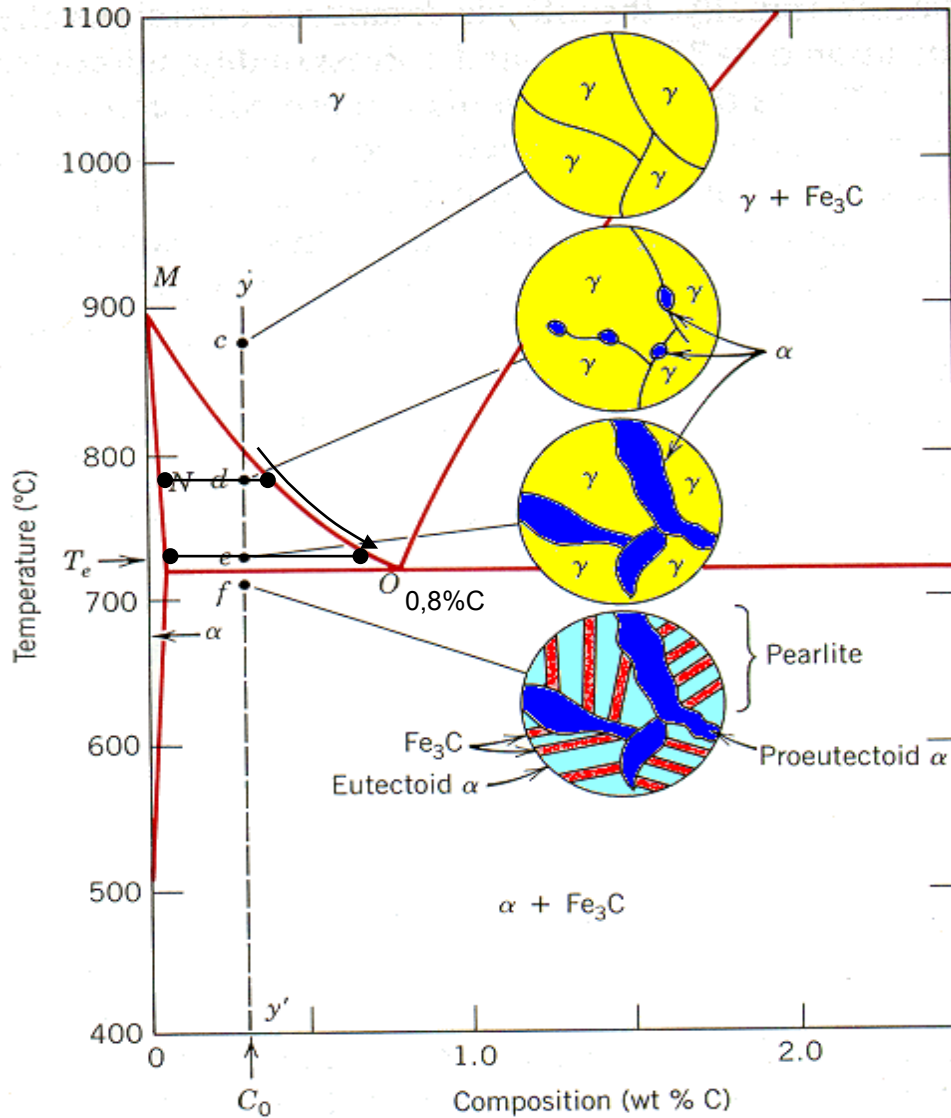


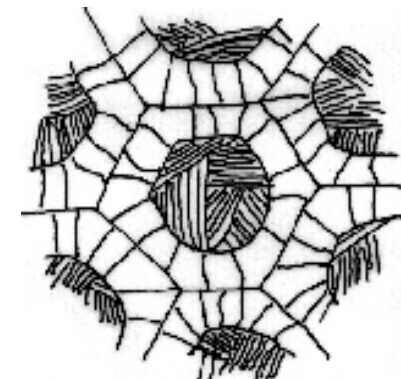
Diagrama de Fases Fe-Fe₃C

Transformação nos Aços Hipoeutetóides

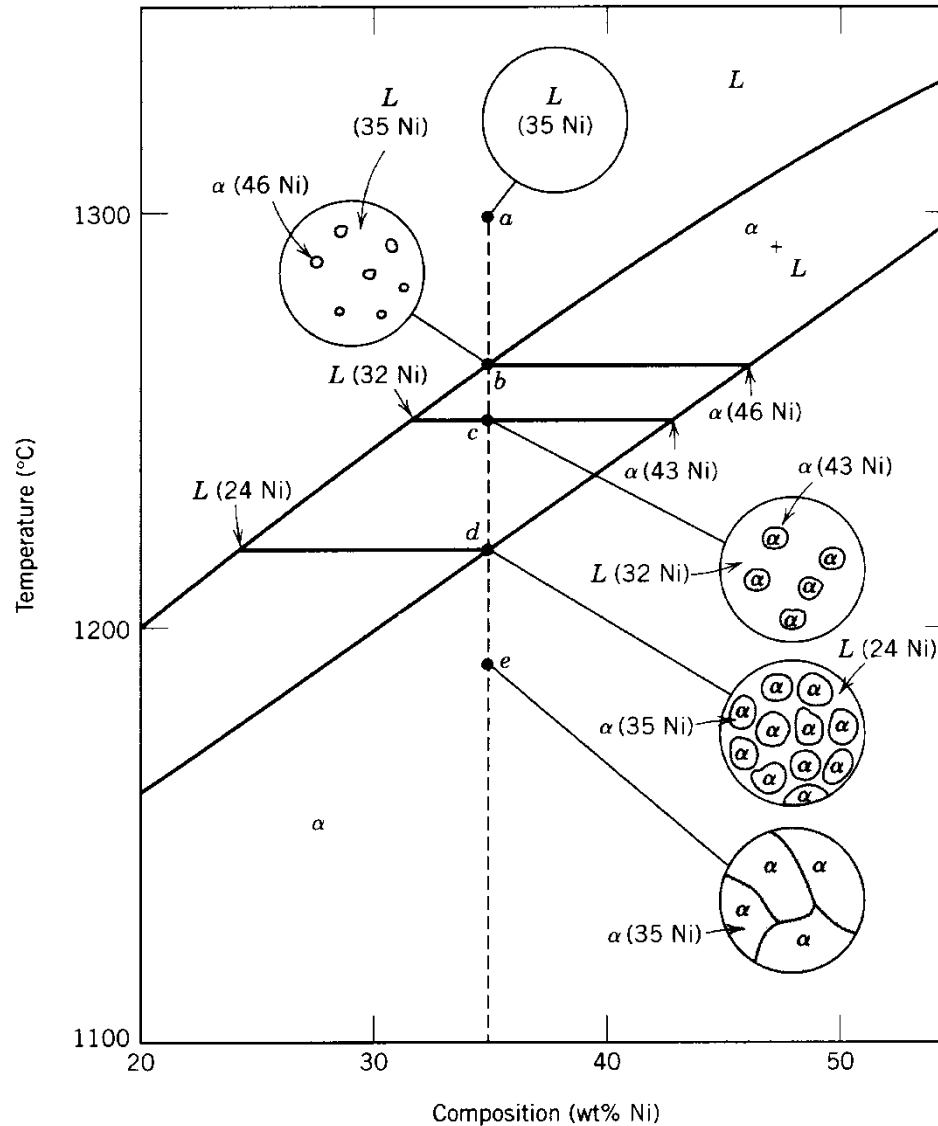


Microestrutura de um aço 0,38% C resfriado lentamente (isto é, em condições próximas ao equilíbrio).

Ponto f: Crescimento de perlita a partir da austenita de composição eutetóide abaixo da temperatura eutetóide.



Transformações de Fase - Cinética



A formação de uma nova fase ou de um novo arranjo ordenado de átomos ocorre por nucleação e crescimento.

O tempo necessário para nuclear e crescer um novo arranjo no interior do material pode ser medido e avaliado através do estudo da **CINÉTICA GLOBAL DA TRANSFORMAÇÃO**.

Esta cinética é descrita através de equações desenvolvidas a partir de modelos para a reação

Transformações de Fase - Cinética

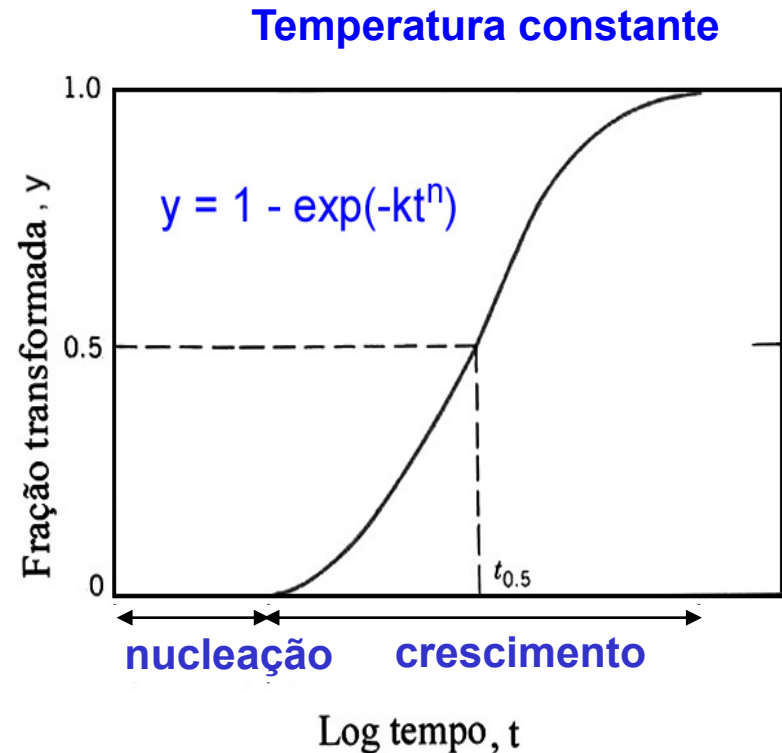
Em reações no estado sólido a quantidade de fase transformada varia de acordo com um comportamento sigmoidal (*curva em S*) como o ilustrado na figura ao lado.

A fração transformada (y) em uma **reação isotérmica**, em relação ao tempo transcorrido, t , é usualmente descrita pela expressão a seguir, conhecida como equação **KJMA**, a equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, utilizada para ajustar dados experimentais:

$$y = 1 - e^{-kt^n}$$

- Nucleação ocorre aleatoriamente e homogeneamente em todo o volume não transformado do material.
- A taxa de crescimento não depende da fração transformada.
- Crescimento ocorre com a mesma taxa em todas as direções.

Na equação **KJMA**, k e n são constantes características do tipo de transformação, determinadas empiricamente a partir de dados experimentais.



Transformações de Fase - Cinética

Equação de Arrhenius:

Equação que representa a dependência da taxa de reação (**r**) com a temperatura absoluta (**T**). Na sua forma original possui um termo pré-exponencial (**A**) e a energia de ativação da reação (**Q**), sendo ambos independentes da temperatura.

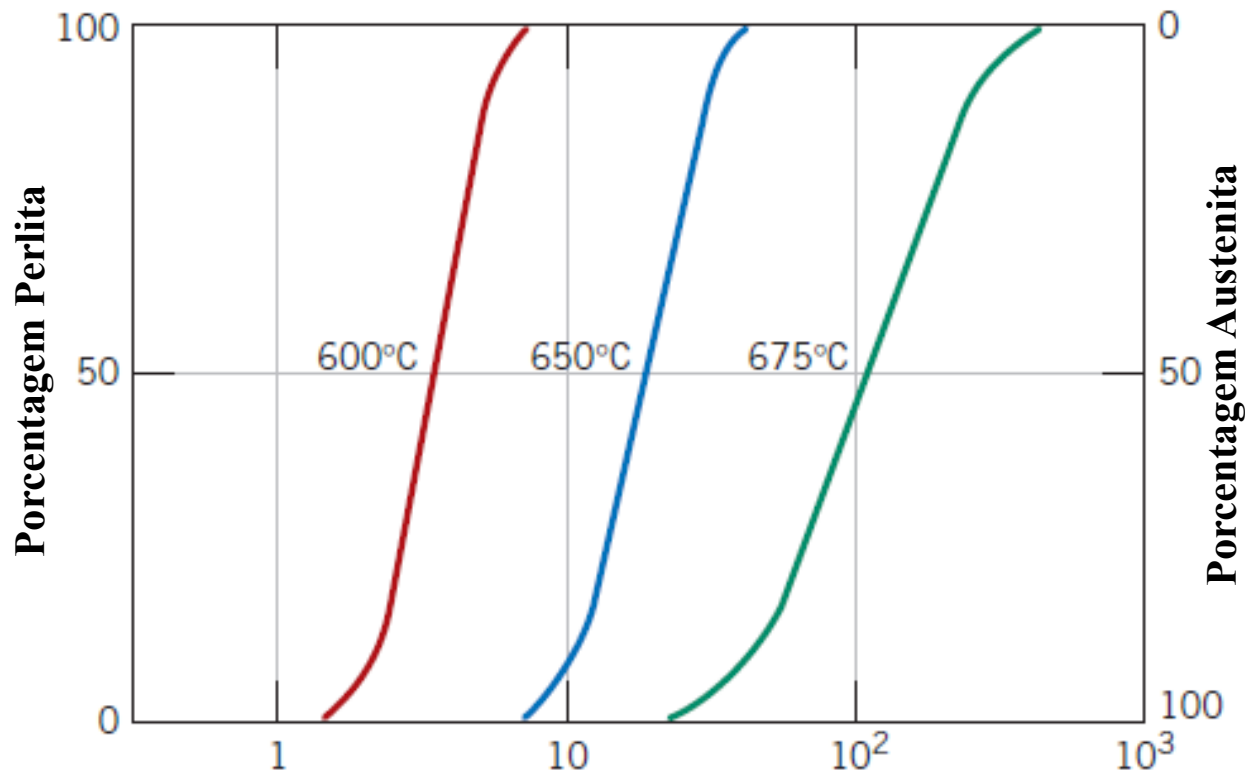
$$r = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

Onde:

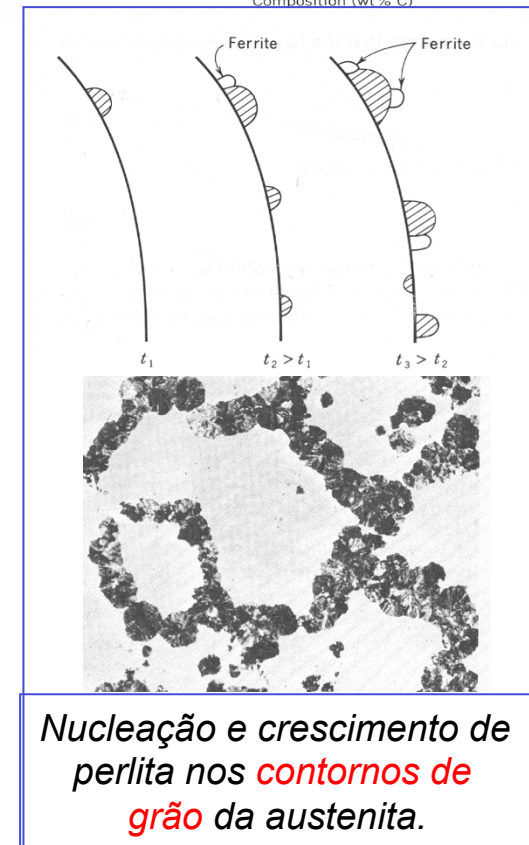
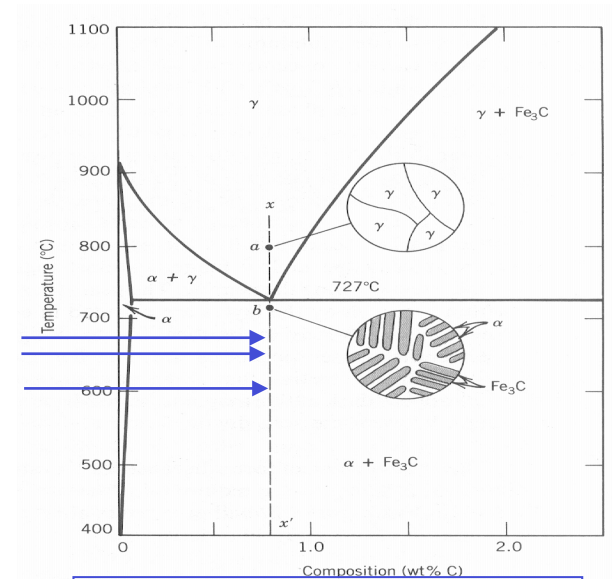
R é a constante universal dos gases.

A taxa de reação **r** é em geral medida para 50 % de fração transformada para transformações de fase (**r = 1 / t_{0,5}**).

Cinética da Reação Eutetóide em Aços *Fora do Equilíbrio*



Curvas em S para a cinética de transformação isotérmica de um aço com composição eutetóide (0,76 %C). Decomposição da fase **austenita** e formação de um agregado de **ferrita + cementita** denominado **perlita**.



Nucleação e crescimento de perlita nos **contornos de grão** da austenita.

Reação Eutetóide e Diagrama de Transformação isotérmica Tempo-Temperatura TTT

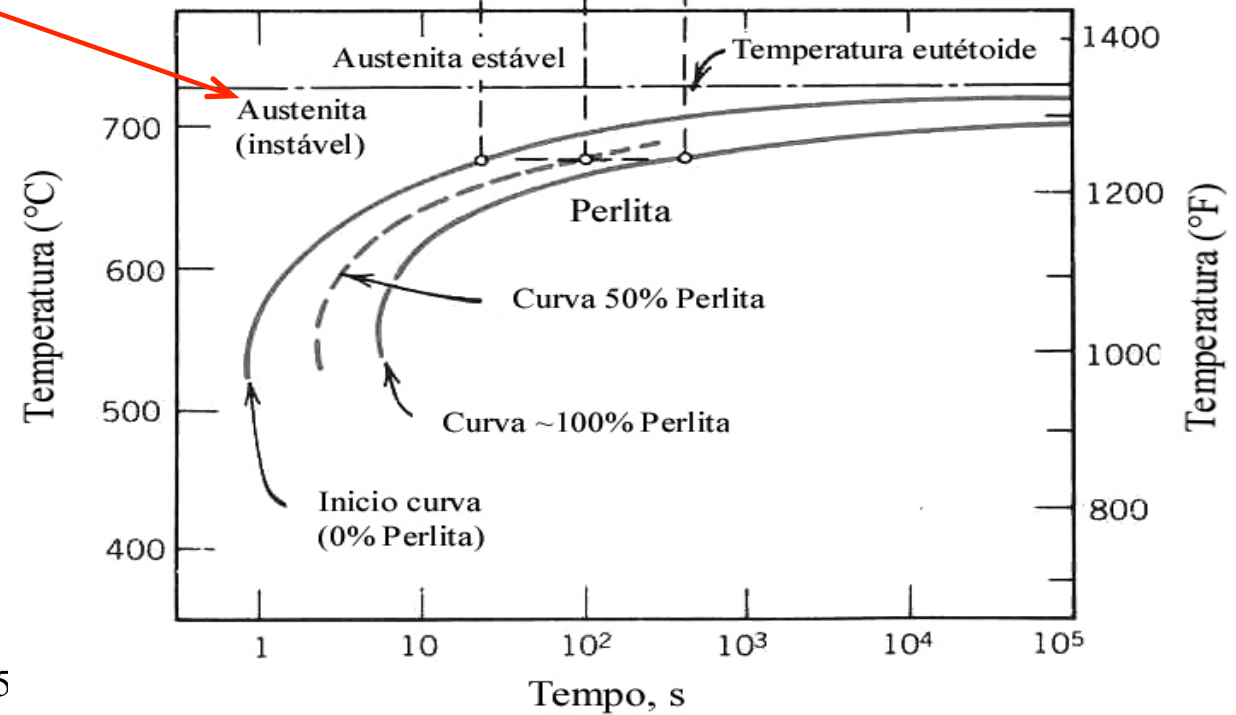
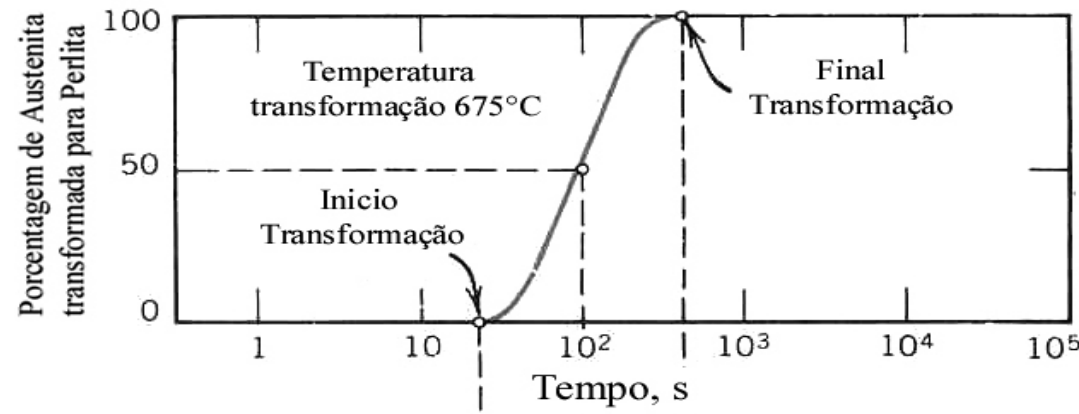
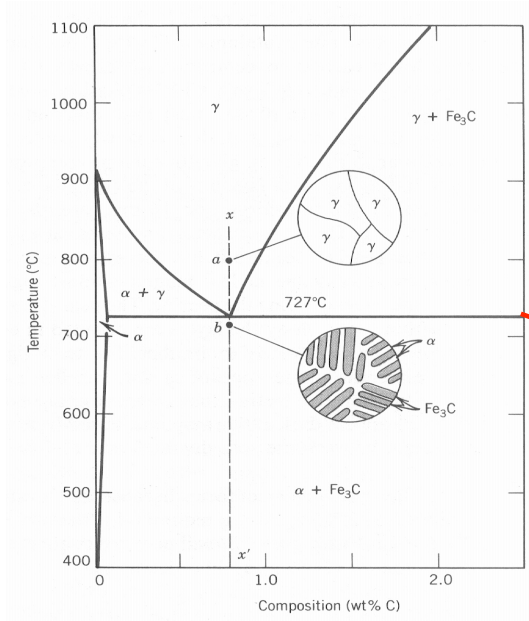
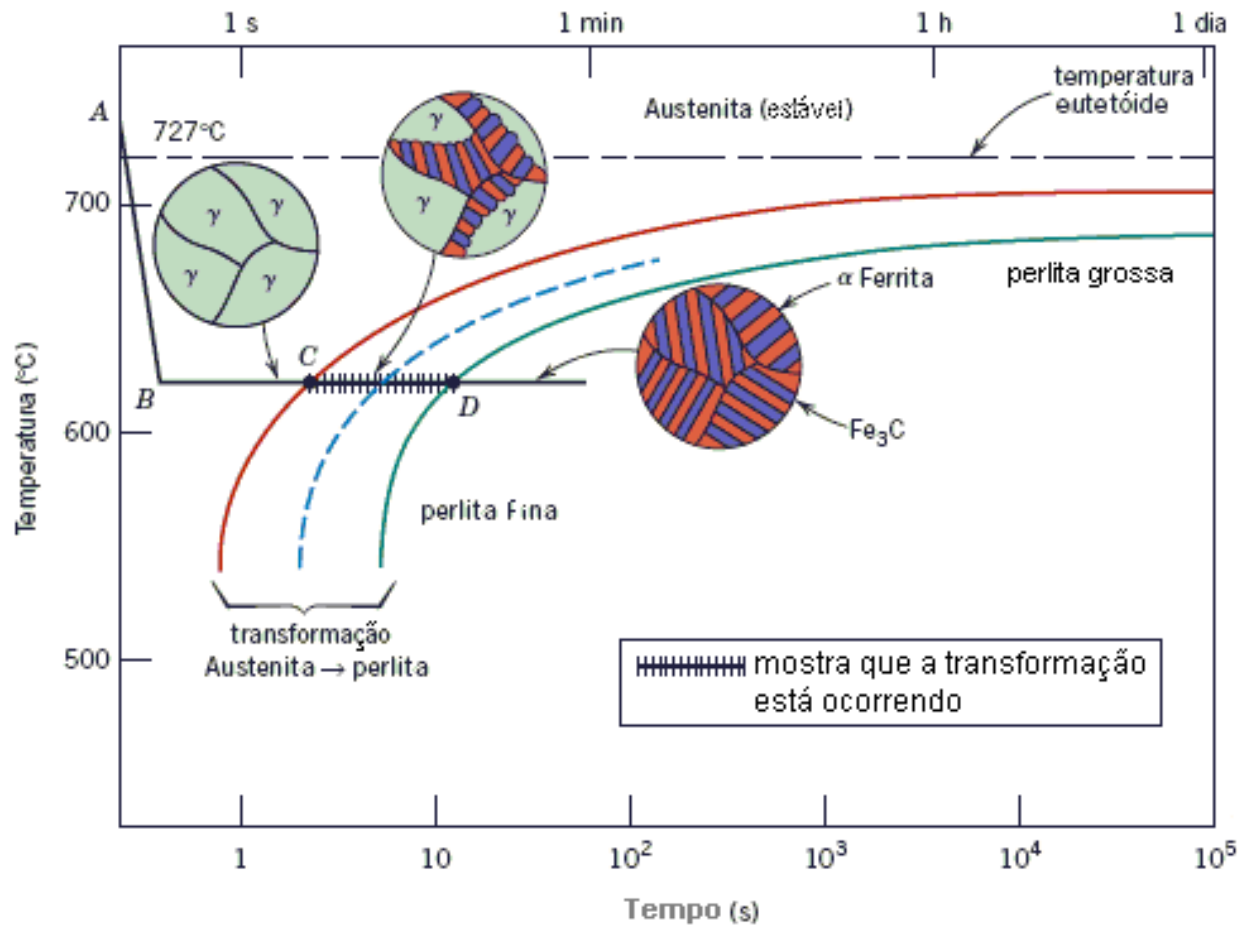


DIAGRAMA TTT: Diagrama de transformação isotérmica tempo-temperatura para a reação eutetóide em aços

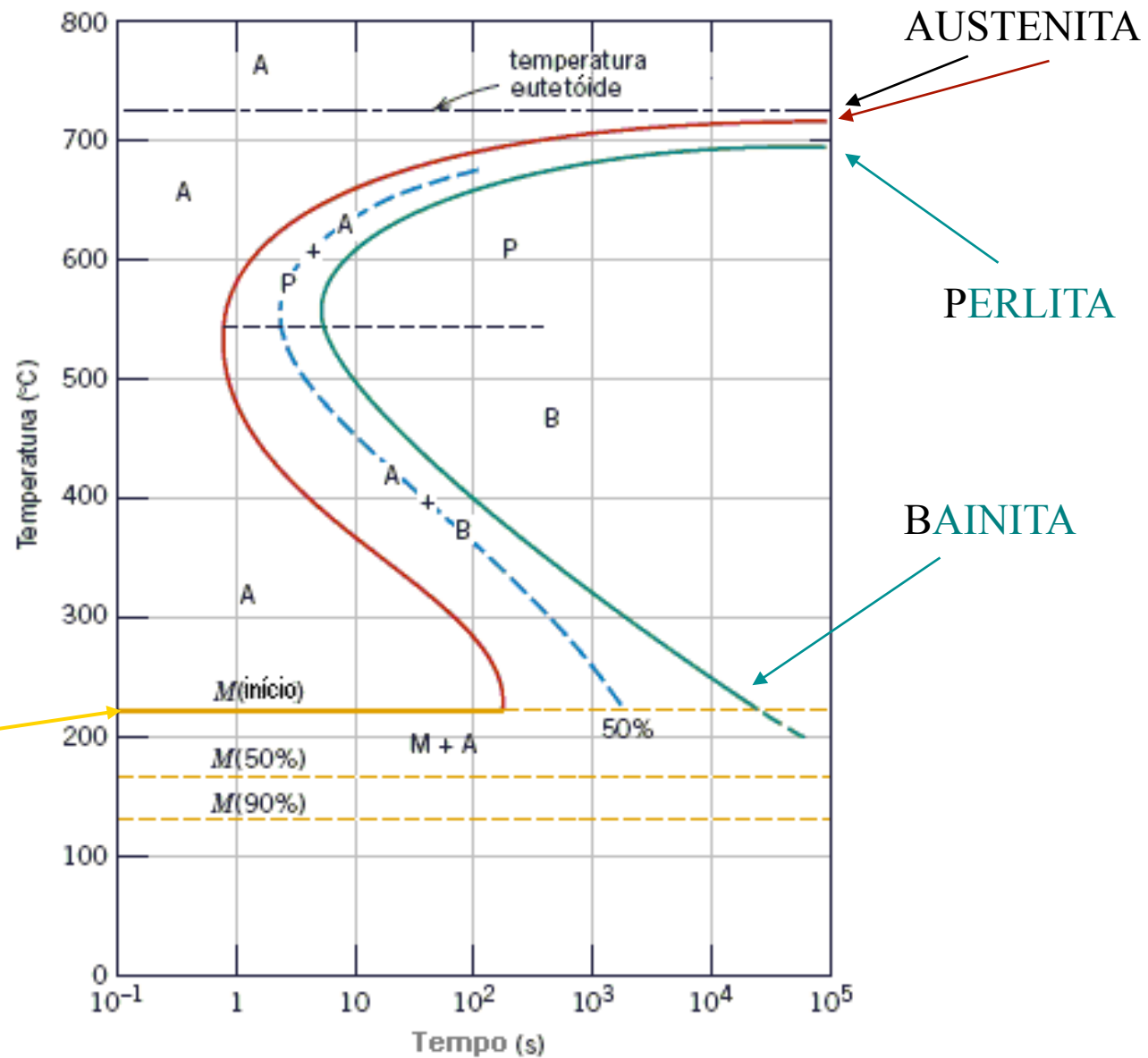
Cinética da Reação Eutetóide em Aços Fora do Equilíbrio



3000x

Diagrama T T T de liga eutetóide Fe-C

Diagrama isotérmico completo de transformação de liga eutetóide ferro-carbono



MARTENSITA

Têmpera dos Aços (*fases de não-equilíbrio*)

O tratamento de têmpera do aço é descrito na Odisséia, obra de Homero escrita supostamente entre os séculos XII e VIII a.C. .

A **TÊMPERA** consiste em resfriamento brusco (em água ou óleo) do aço a partir do campo austenítico.

Forma-se uma fase acicular ($>0,6\% \text{p C}$) de não-equilíbrio denominada **MARTENSITA**.

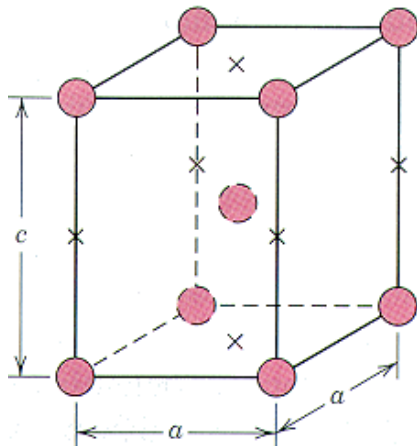
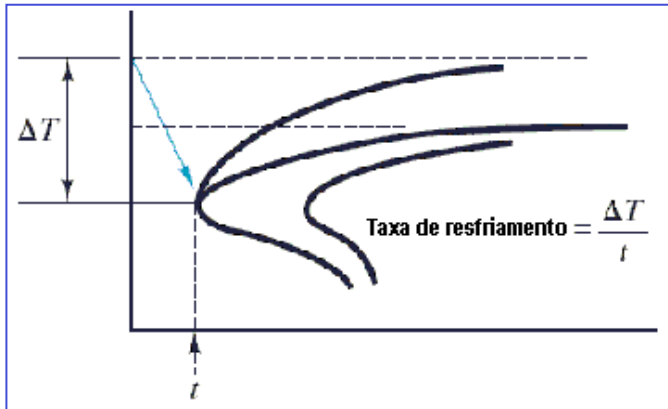
A transformação de fase austenita (CFC) para martensita (TCC) ocorre sem difusão.



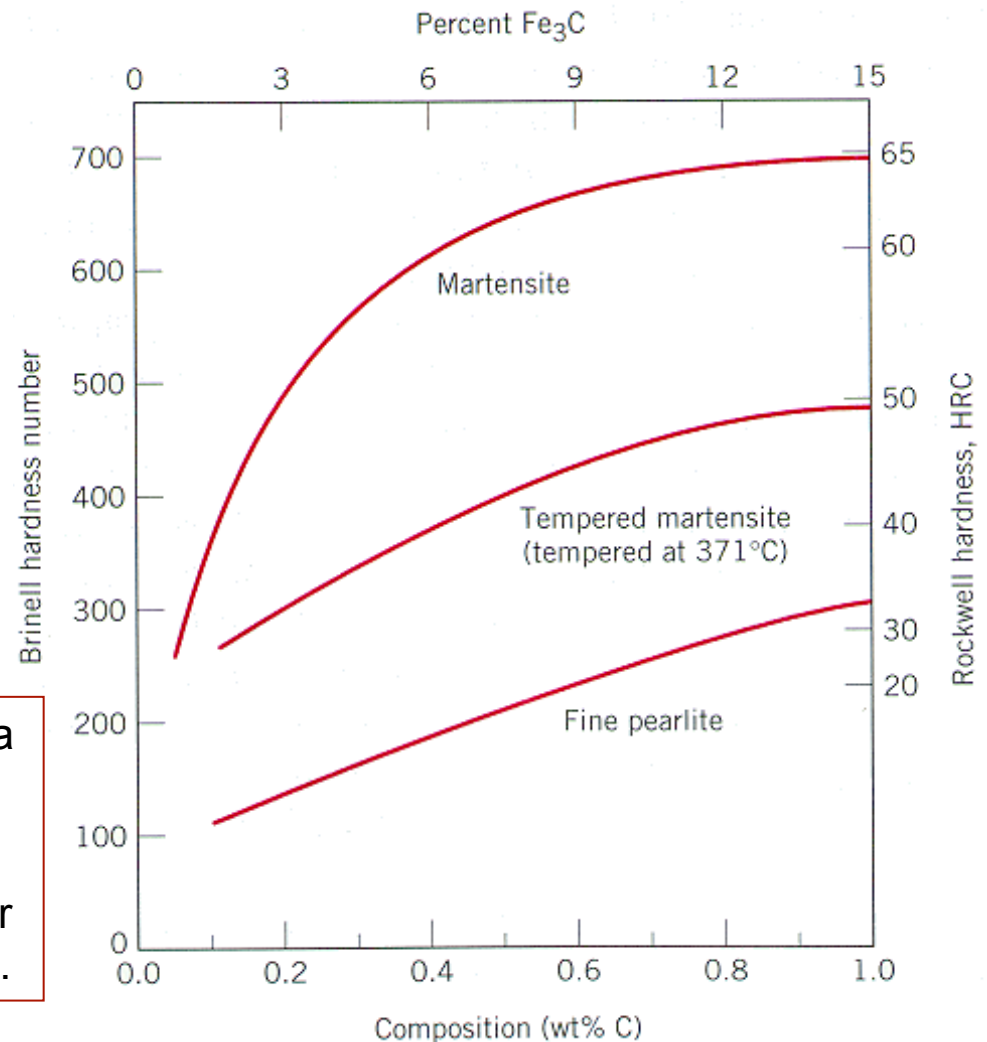
Plaquetas de martensita em um fundo de austenita retida.

Têmpera dos Aços (*fases de não-equilíbrio*)

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



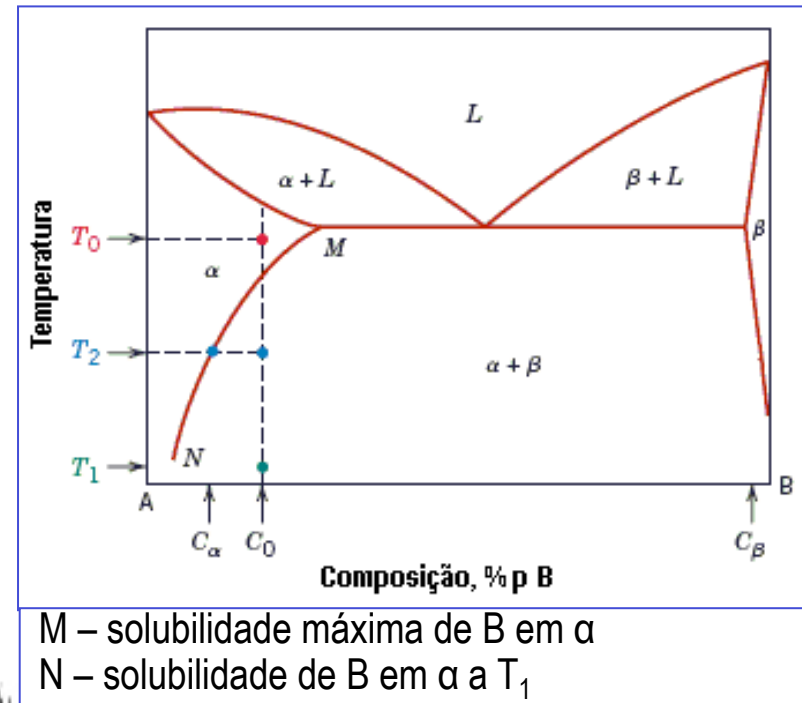
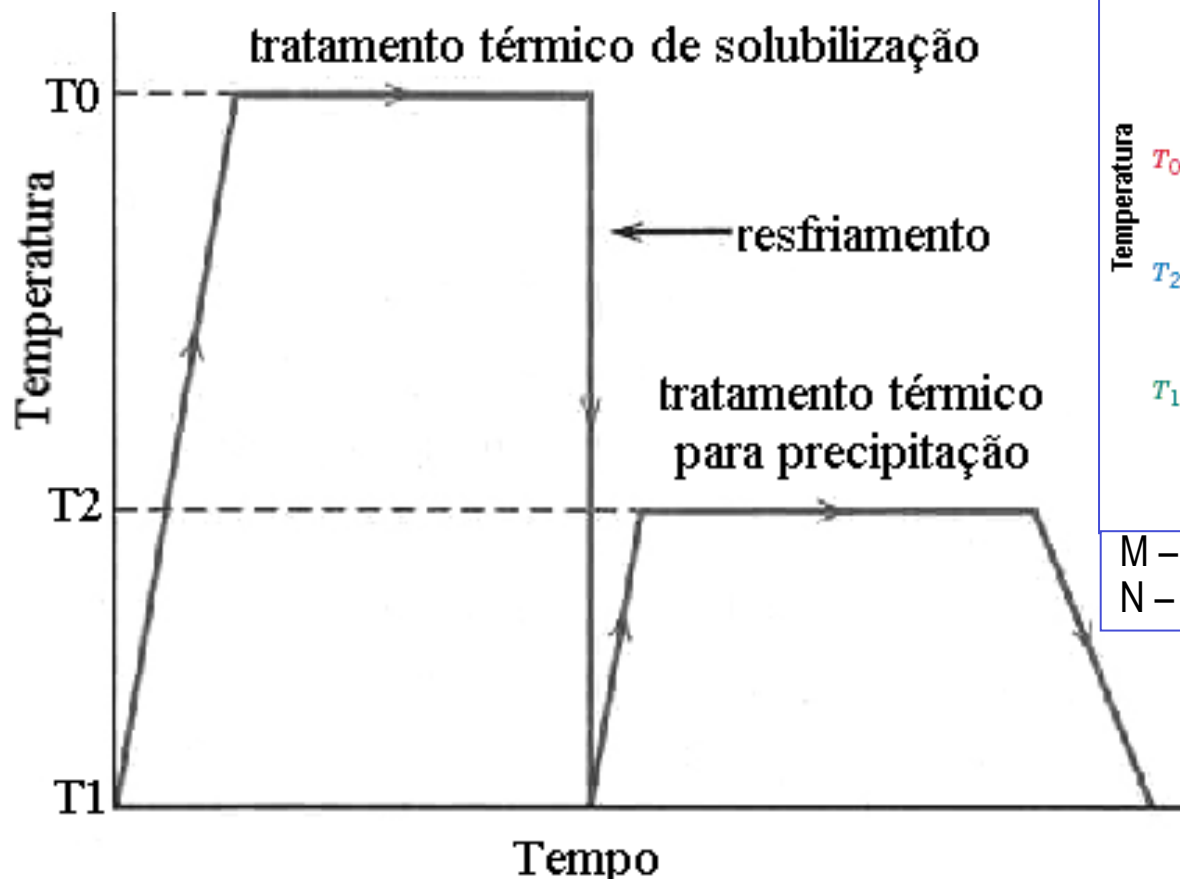
- A martensita é uma fase dura e frágil.
- Sua dureza aumenta com o teor de carbono do aço.



Estrutura da martensita (tetragonal de corpo centrado) : os círculos indicam as posições dos átomos de Fe, enquanto os X indicam posições que podem ser ocupadas por átomos de C.

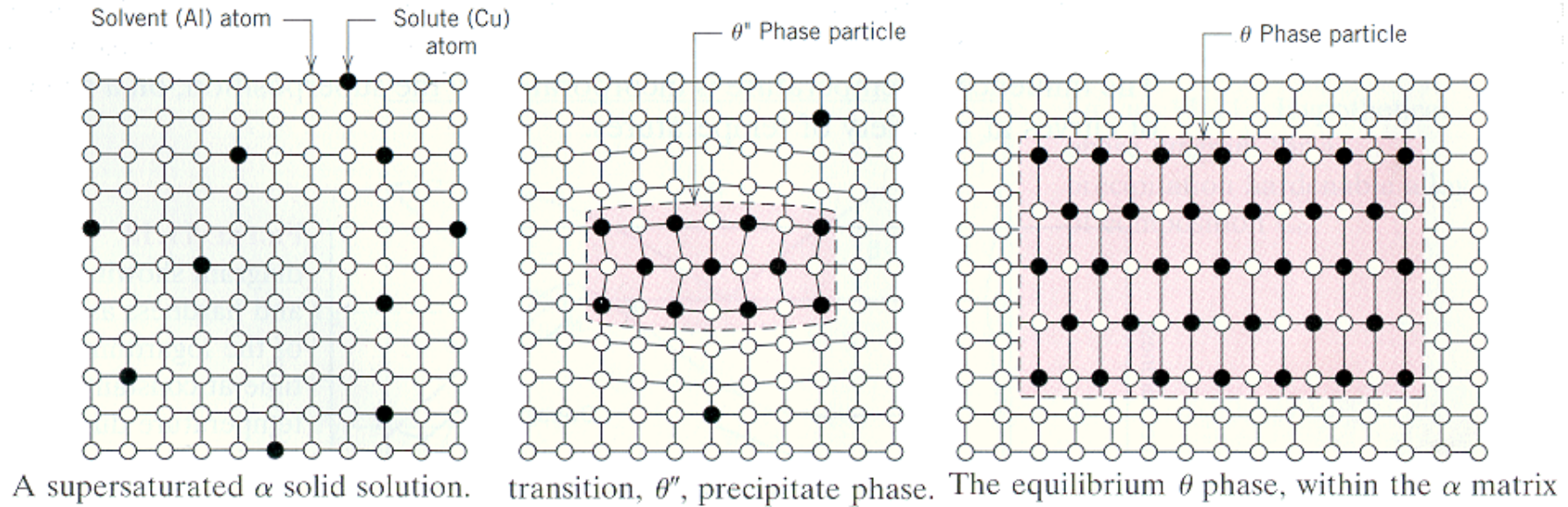
Endurecimento por Precipitação (*fora do equilíbrio*)⁵⁰

A principal condição para que uma liga possa ser envelhecida é que a **solubilidade diminua com o decréscimo da temperatura (T_1)**, de forma que uma **solução sólida supersaturada** possa ser obtida (não há tempo suficiente para precipitar a fase β).

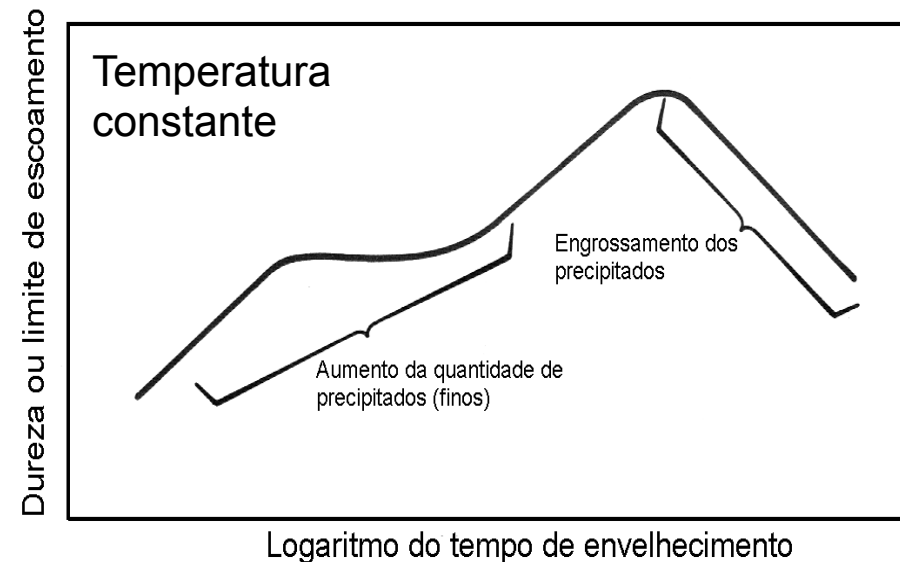


No tratamento térmico (T_2) para precipitação formam-se os **precipitados finos da fase β** .

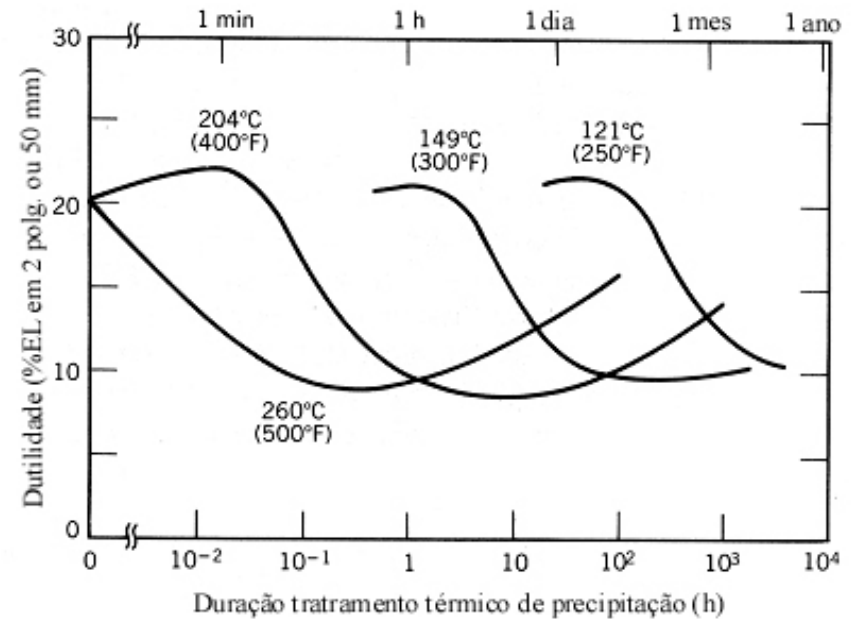
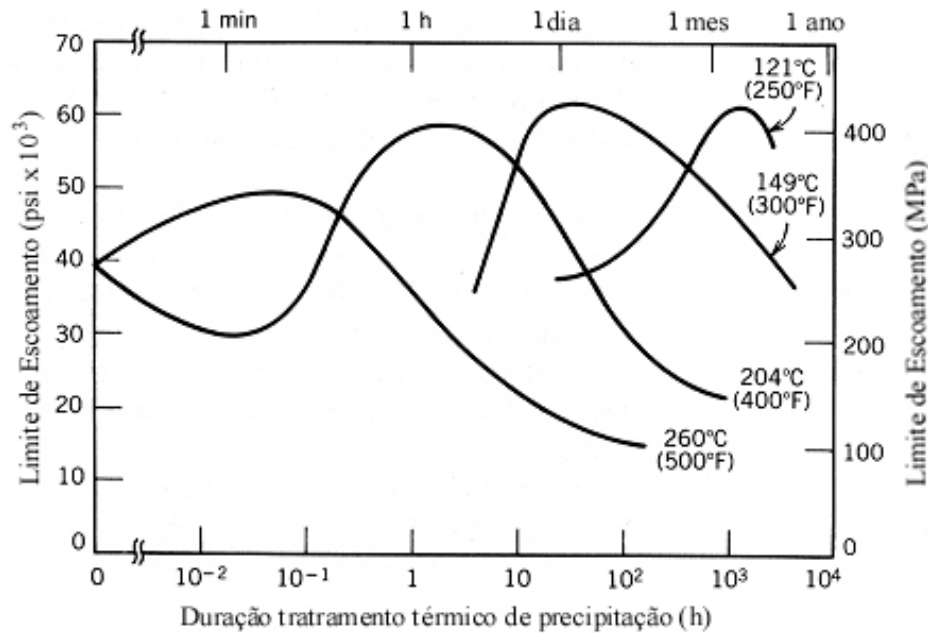
Endurecimento por Precipitação (*fora do equilíbrio*)



No tratamento de precipitação, após solubilização, ocorre a formação de precipitados **metaestáveis** muito finos que **endurecem** o material. Estes precipitados em geral nucleiam e crescem de forma a ter interfaces de baixa energia, coerentes ou semicoerentes.



Endurecimento por Precipitação Duralumínio



Liga de alumínio 2014 (0,9 %Si; 4,4 %Cu; 0,8 %Mn; 0,5 %Mg)

- **Capítulos do Callister (7^a ed., 2008) tratados nesta aula – 1^a PARTE**
 - Itens do Capítulo 9: 9.1 A 9.12, 9.17
- Outras referências importantes
 - Callister – 5^aed. Capítulo 9 do 9.1 até 9.7; 9.12
 - Shackelford, J. F. – Ciência dos Materiais, 6^a ed., 2008. Cap. 9
- Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3^a ed.
 - os temas tratados nesta aula estão dispersos pelo livro do Van Vlack, e não são completamente cobertos nessa referência; os itens que apresentam assuntos tratados na aula são os seguintes:
 - Itens 9-1 a 9-9; 9-15; 10-9

- **Capítulos do Callister (7ª ed., 2008) tratados nesta aula – 2ª PARTE**
 - Itens do Capítulo 9 :9.18 A 9.19
 - Itens do Capítulo 10 :10.1 A 10.5, 10.7 e 10.9
 - Itens do Capítulo 11 :11.9

- **Outras referências importantes**
 - Callister, 5ª ed, Itens do Capítulo 9 : 9.13 e 9.14 (somente até ligas hipoeutetóides); Itens do Capítulo 10 : 10.1 a 10.5; 10.7 e 10.8; Itens do Capítulo 11 : 11.7 e 11.8
 - Shackelford, J. F. – Ciência dos Materiais, 6ª ed., 2008. Cap. 10
 - Van Vlack , L. - Princípios de Ciência dos Materiais, 3ª ed. Editora Edgard Blucher
 - Rangel Rios,P e Padilha, A.F. -Transformações de Fase,1ªed. 2007, Editora Artliber
 - Gomes dos Santos, R. –Transformações de Fase,1ª ed. 2007, Editora Unicamp

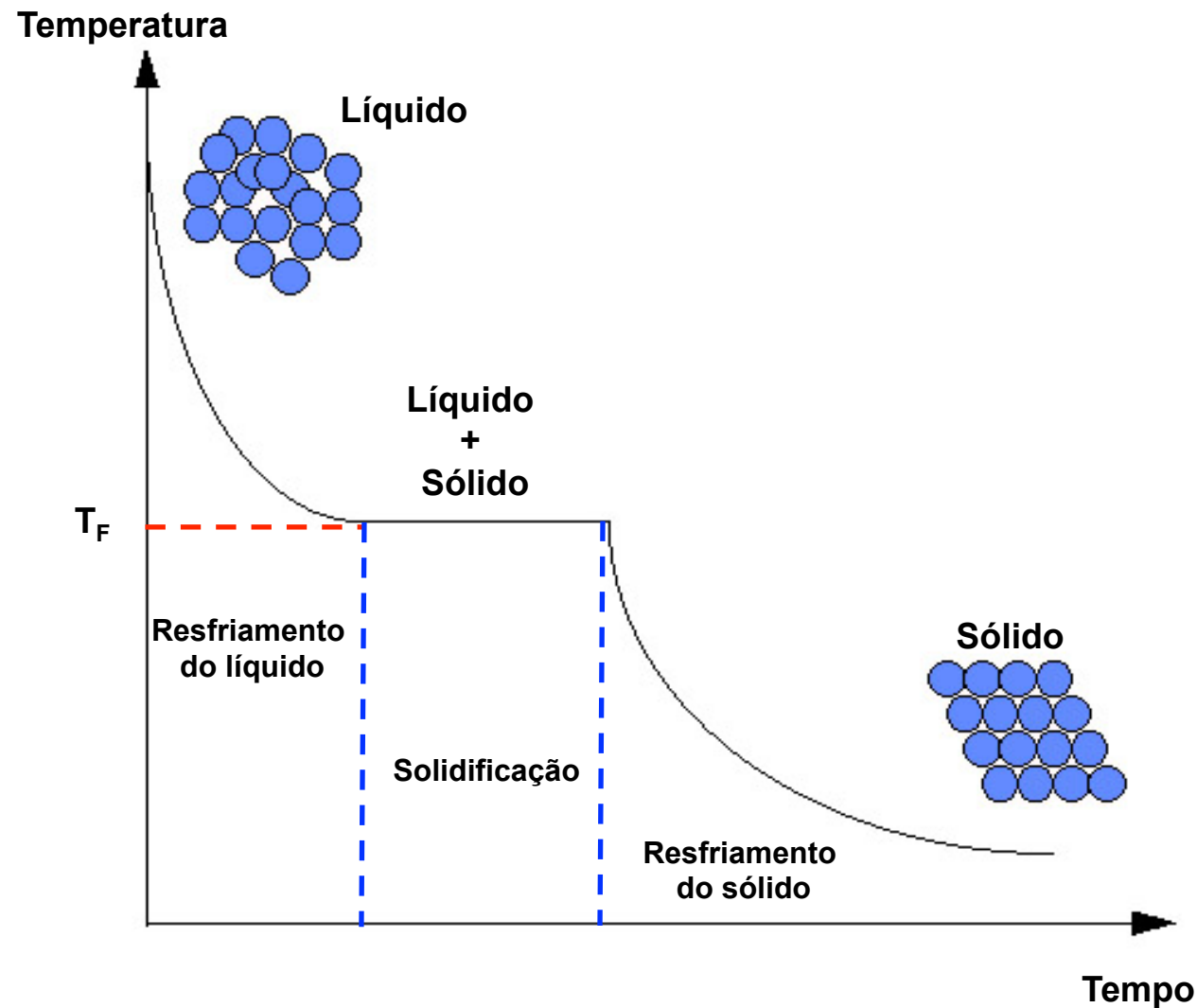
ANEXOS

Como se constrói
experimentalmente um diagrama
de fases?

Como se constrói experimentalmente um diagrama de fases?

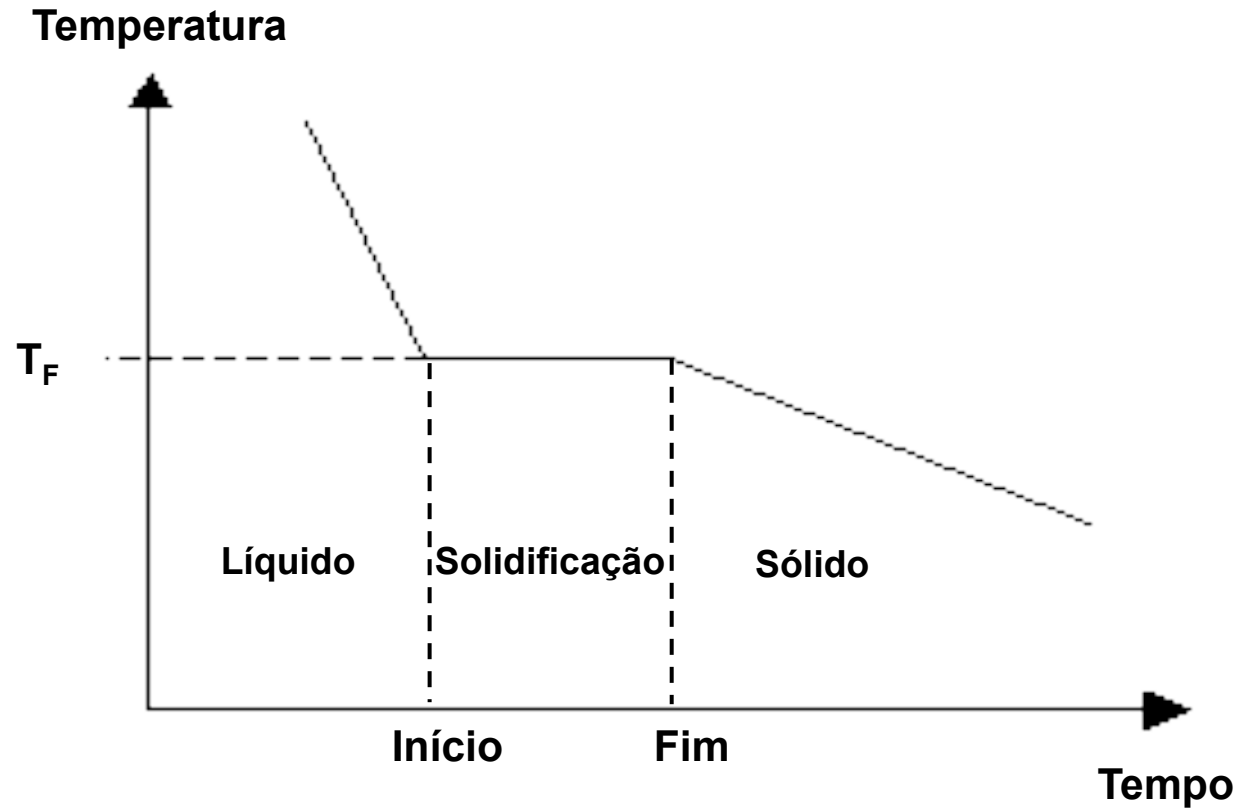
56

- **Análise térmica:** Técnica experimental termo-analítica que identifica mudanças de estado em função da temperatura, como por exemplo a passagem do estado líquido para o estado sólido.



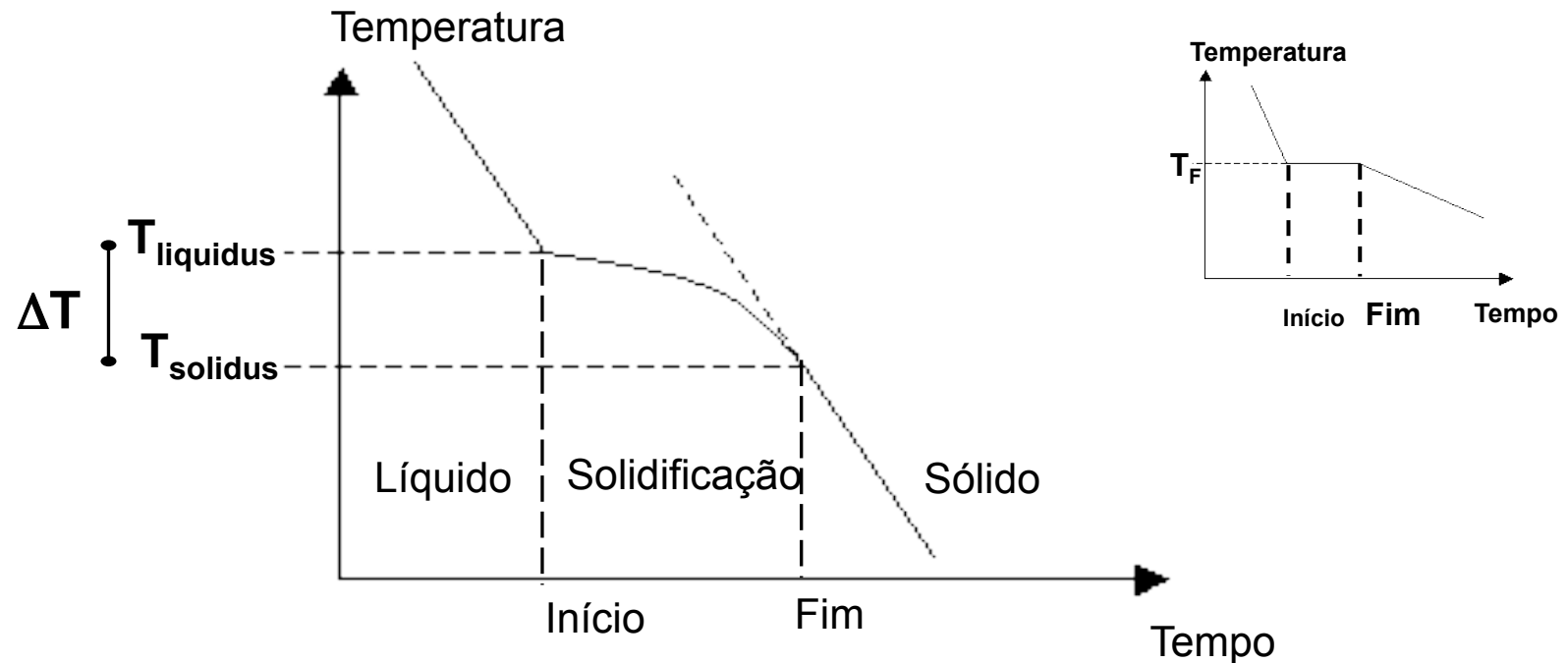
Análise térmica da solidificação: metal puro

57



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

Análise térmica da solidificação: liga metálica 58



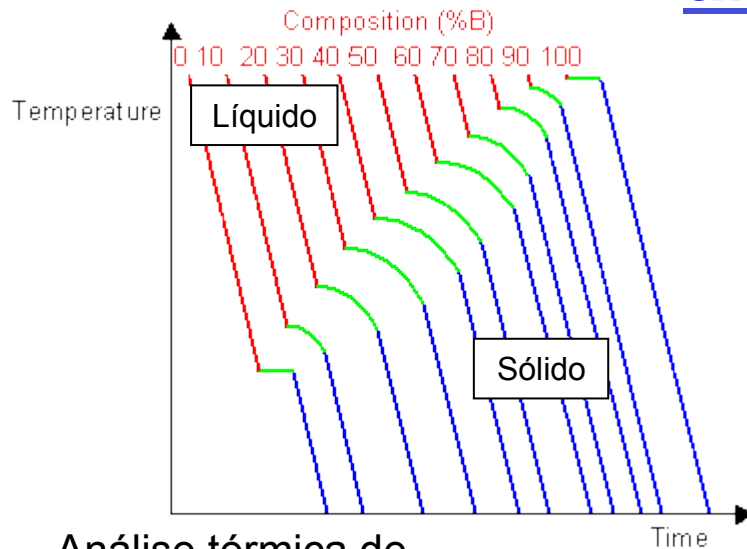
- a solidificação ocorre em um **INTERVALO DE TEMPERATURA (ΔT)**.

$$\Delta T = T_{liquidus} - T_{solidus}$$

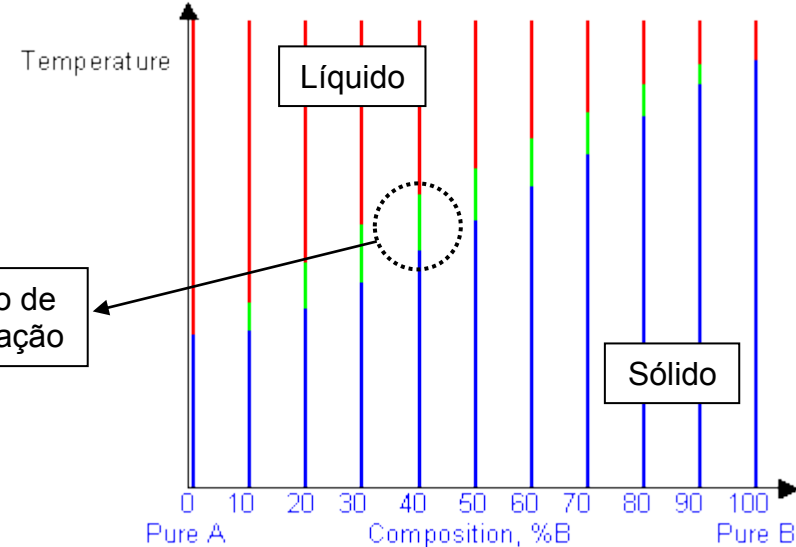
Temperatura liquidus = temperatura onde existe equilíbrio entre o líquido e os primeiros núcleos de sólido que se formaram. Acima desta temperatura a fase líquida é a fase estável.

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

Diagrama de fase de uma liga A-B por análise térmica



Análise térmica de diversas composições químicas



Intervalos de solidificação em função da composição (Despreza-se o tempo)

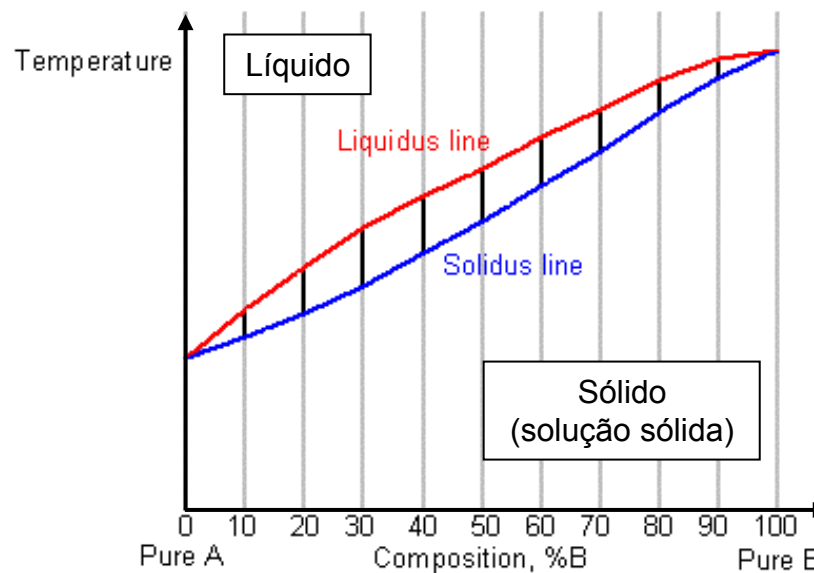


Diagrama de fases

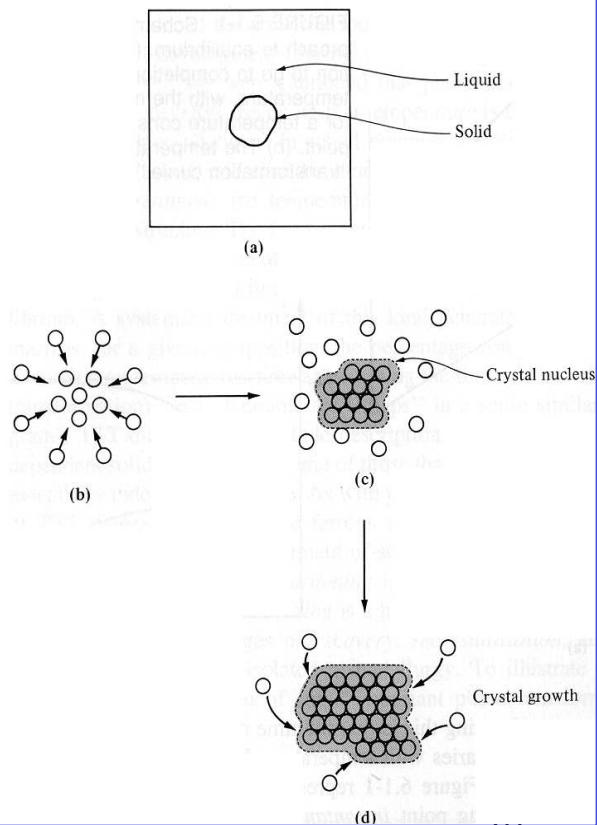
ANEXOS

Teoria clássica da nucleação e
crescimento

TRANSFORMAÇÕES DE FASE

Teoria da nucleação e crescimento

Nucleação homogênea – precipitação de um sólido monofásico a partir de matriz líquida.



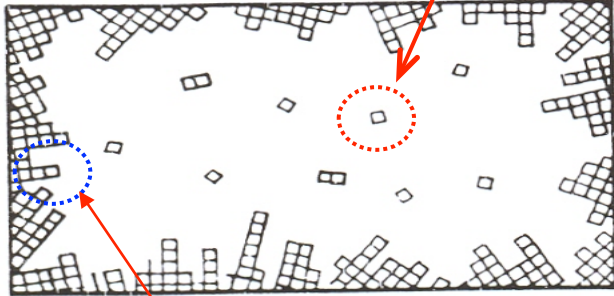
As transformações de fase nos materiais resultam em mudanças estruturais e/ou químicas; as transformações em sua maioria são **heterogêneas**, envolvendo a formação de **interfaces** separando a fase produto da fase matriz original.

A transformação, geralmente, envolve a **formação de um núcleo** da nova fase, seguida do **crescimento deste núcleo**. Como a interface que separa uma fase da outra tem uma energia elevada e os núcleos são muito pequenos (tem muita superfície por unidade de volume), a nucleação é um evento estatístico de baixa probabilidade, que depende de ativação térmica para ocorrer.

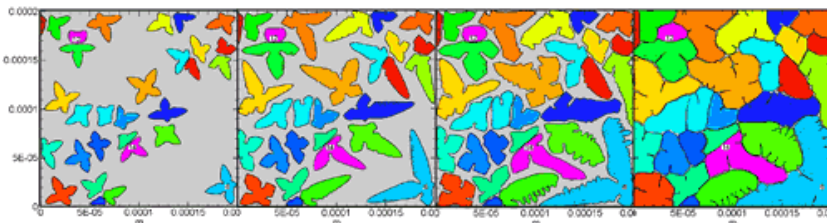
Se houver a possibilidade de serem formadas interfaces de mais baixa energia, pela escolha de orientações do novo cristal no espaço que tragam coincidência de direções de planos ou linhas de átomos com o cristal original, estas orientações serão preferidas (mais frequentes).

TEORIA DA NUCLEAÇÃO

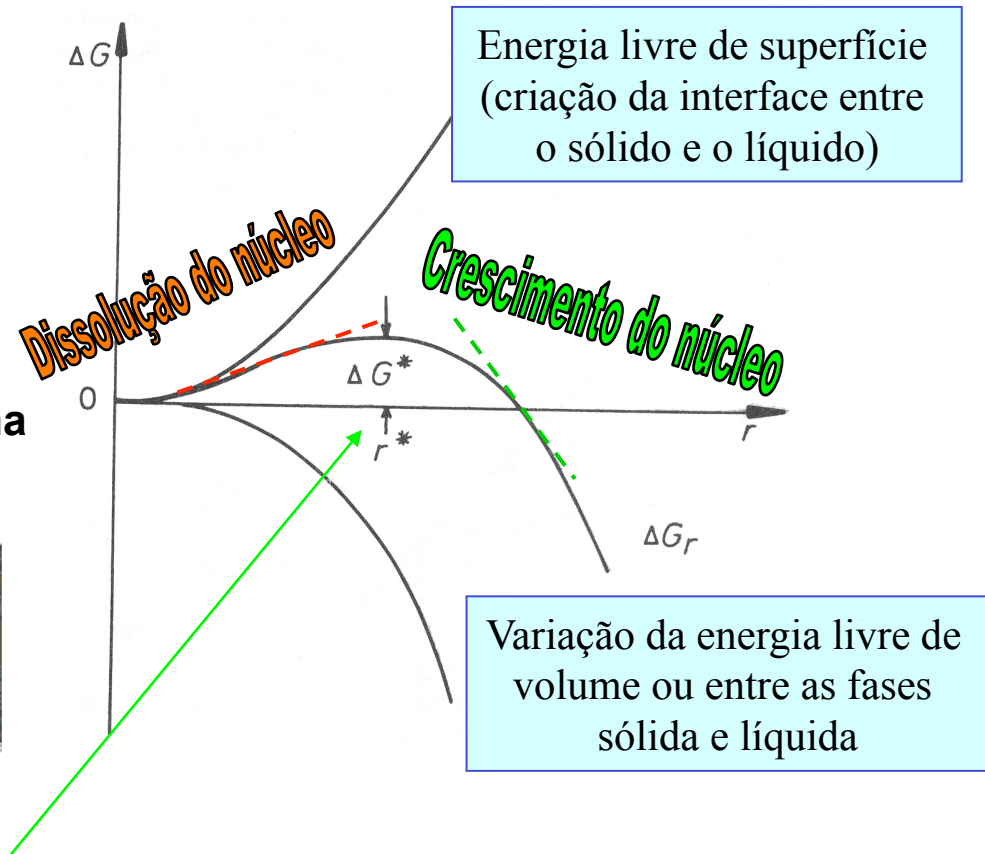
Nucleação homogênea = núcleo se forma no interior do líquido.



Nucleação heterogênea = núcleo se forma a partir de uma superfície existente.



<http://www.matsceng.ohio-state.edu/faculty/stefanescu/>

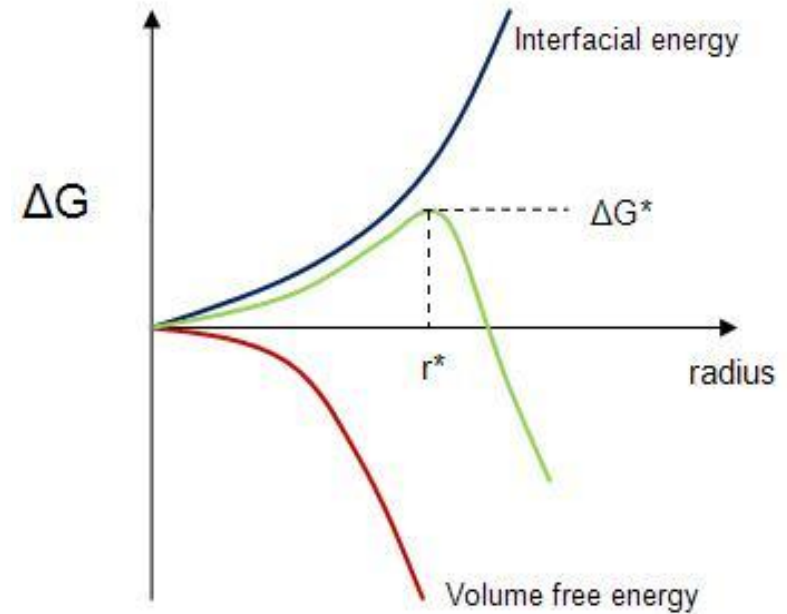


r^* = **raio crítico** = qualquer aumento de tamanho acima do raio crítico o núcleo de sólido cresce porque abaixa a energia livre do sistema.

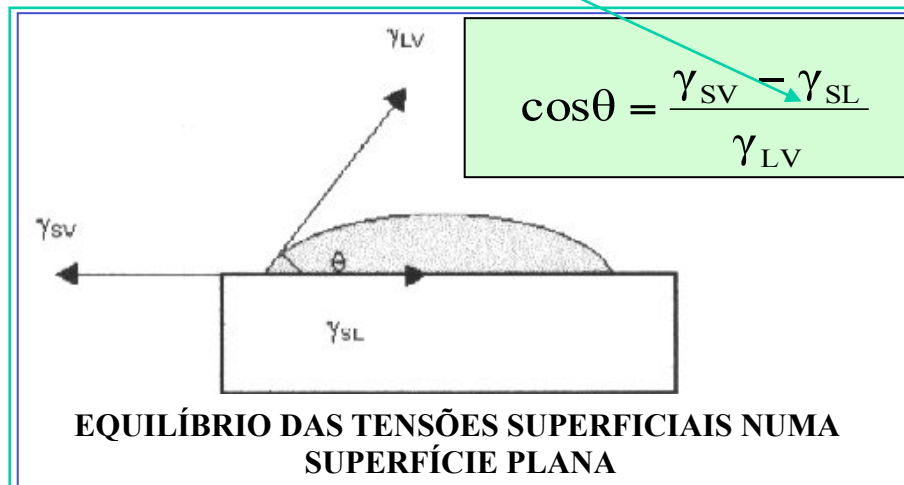
TEORIA DA NUCLEAÇÃO

**Para Nucleação
Homogênea:**

$$\Delta G_r^{\text{hom}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 (G_V^L - G_V^S) + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$



Energia interfacial
sólido-líquido



$$r^* = \frac{-2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$$

Taxa de Nucleação

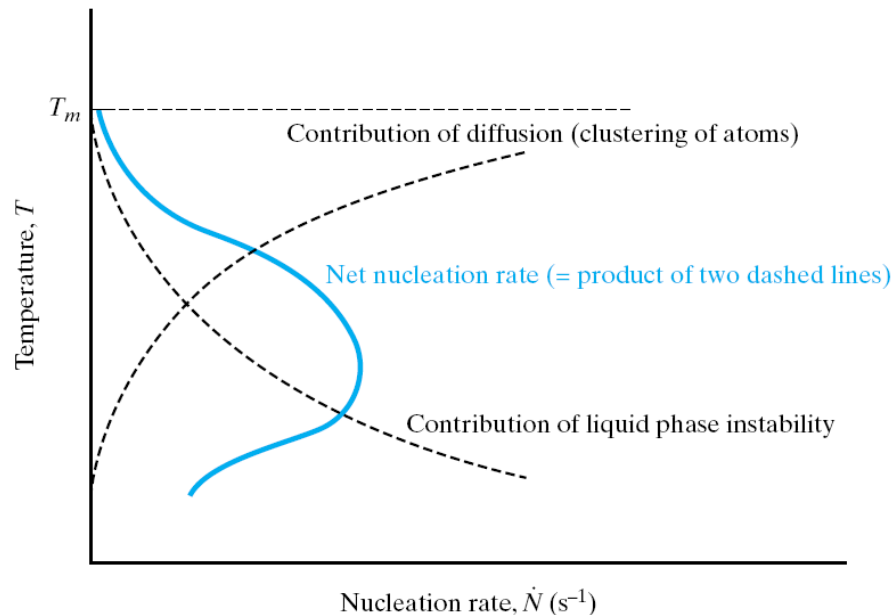


Figure 10-4 The rate of nucleation is a product of two curves that represent two opposing factors (instability and diffusivity).

A **taxa de nucleação** apresenta duas contribuições : **difusão** para agrupamento de átomos para formação e crescimento dos núcleos (associada a Q_d) e contribuição da **instabilidade da fase** líquida (associada a ΔG^*)

Na formação de uma nova fase com outra estrutura cristalina, os átomos do reticulado devem se rearranjar.

Em sistemas com dois ou mais componentes a **solubilidade** dos elementos químicos em geral é **diferente em cada fase** e a transformação necessita **da partição** de elementos químicos pela movimentação dos átomos (**difusão**).

Por conta da necessidade de movimentação atômica a maioria das transformações de fase não é instantânea, envolvendo movimentação atômica a curta e/ou longa distância, fenômenos de transporte de massa a serem superados.

Daí decorre que a maioria das transformações de fase são dependentes do tempo.