

SMM0193 – ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS I

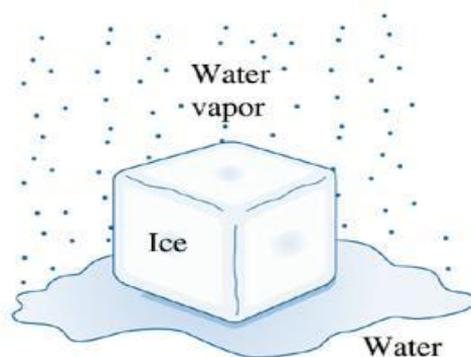
Prof. Dr. José Benedito Marcomini



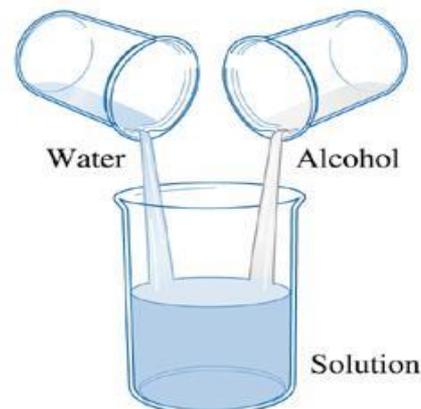
**DIAGRAMA DE FASES ISOMORFO E
EUTÉTICO
REGRA DA ALAVANCA**



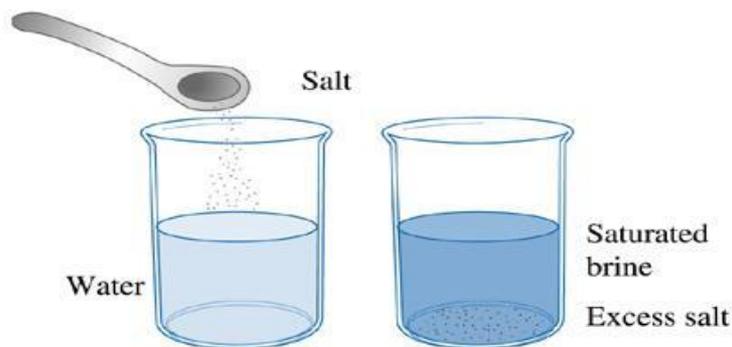
- **Fase** – Qualquer **porção do material** que é fisicamente **homogênea** de maneira que é mecanicamente separável de qualquer outra.
- **Diagrama de fases** – Diagrama que **descreve a estabilidade termodinâmica das fases** sob diferentes condições de **pressão e temperatura**.



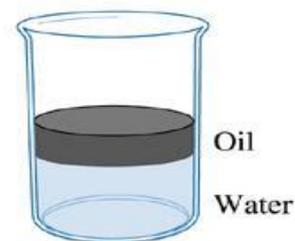
(a)



(b)



(c)



(d)

Ilustração das fases e solubilidade: (a) as três formas da água – gás, líquido e sólido – cada uma é uma fase. (b) Água e álcool são completamente solúveis (ilimitada). (c) Sal e água tem solubilidade limitada. (d) Óleo e água tem virtualmente nenhuma solubilidade.



Sistema de um componente: Mg



EL

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

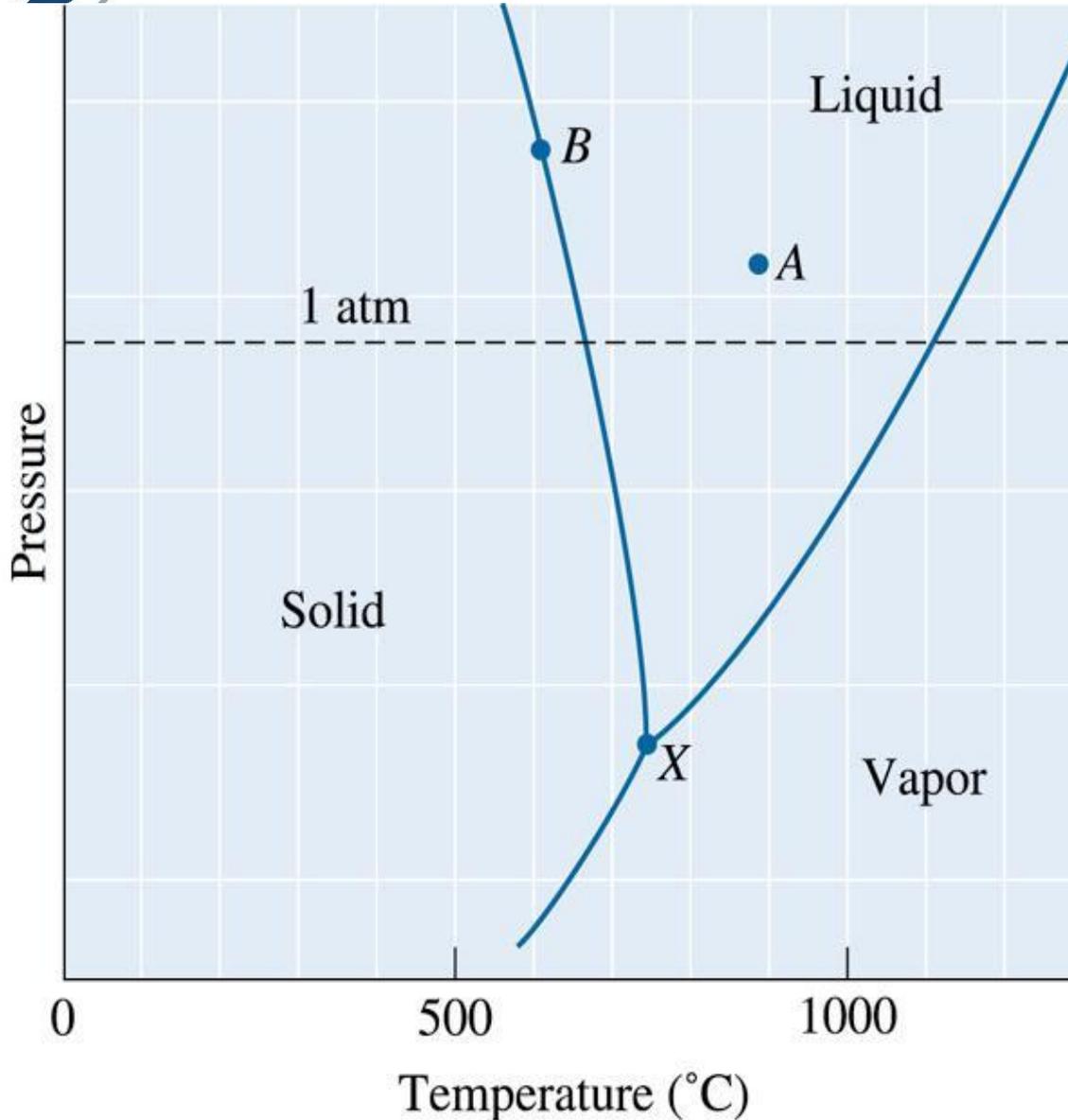


Diagrama de fases para o magnésio, mostrando as temperaturas de fusão e vaporização na pressão de 1 atm.



Soluções Sólidas e Diagrama de Fases.



EESC • USP

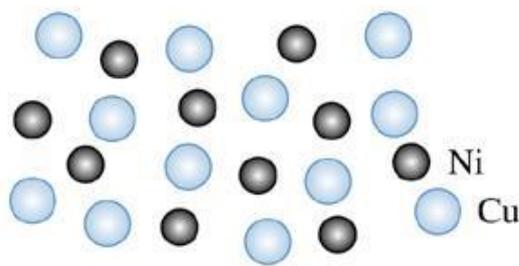
Solubilidade e Soluções Sólidas



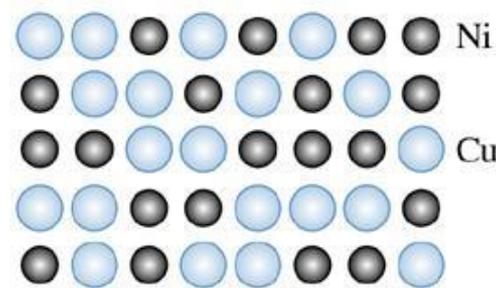
Quando combinamos **diferentes materiais**, adição de um metal a outro para formar uma liga metálica, nós **produzimos soluções**. Neste caso, estamos interessados em saber **quanto de cada material** pode ser combinado **sem** produzir uma **fase adicional** (como o **sal precipitado** na solução **Sal+água**).

Solubilidade – Quantidade de um material que se dissolverá completamente em um segundo material sem a criação de uma segunda fase:

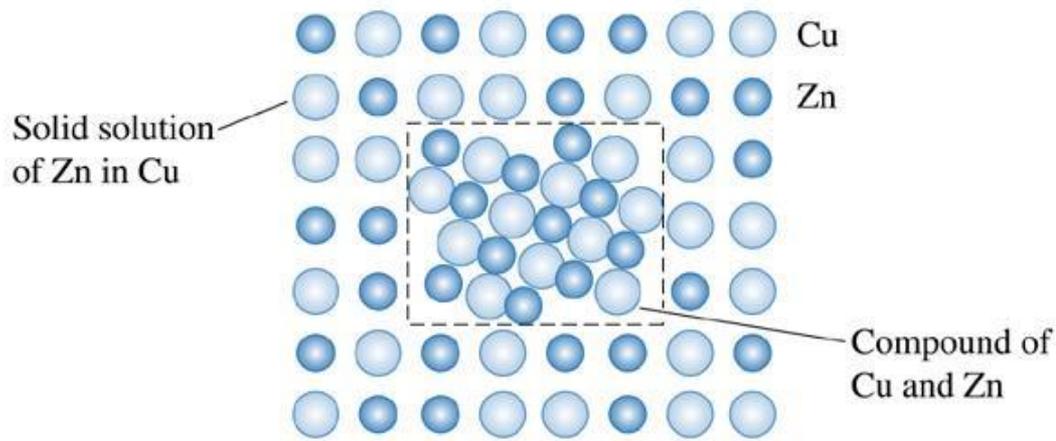
- **Solubilidade Ilimitada**
- **Solubilidade Limitada**



(a)



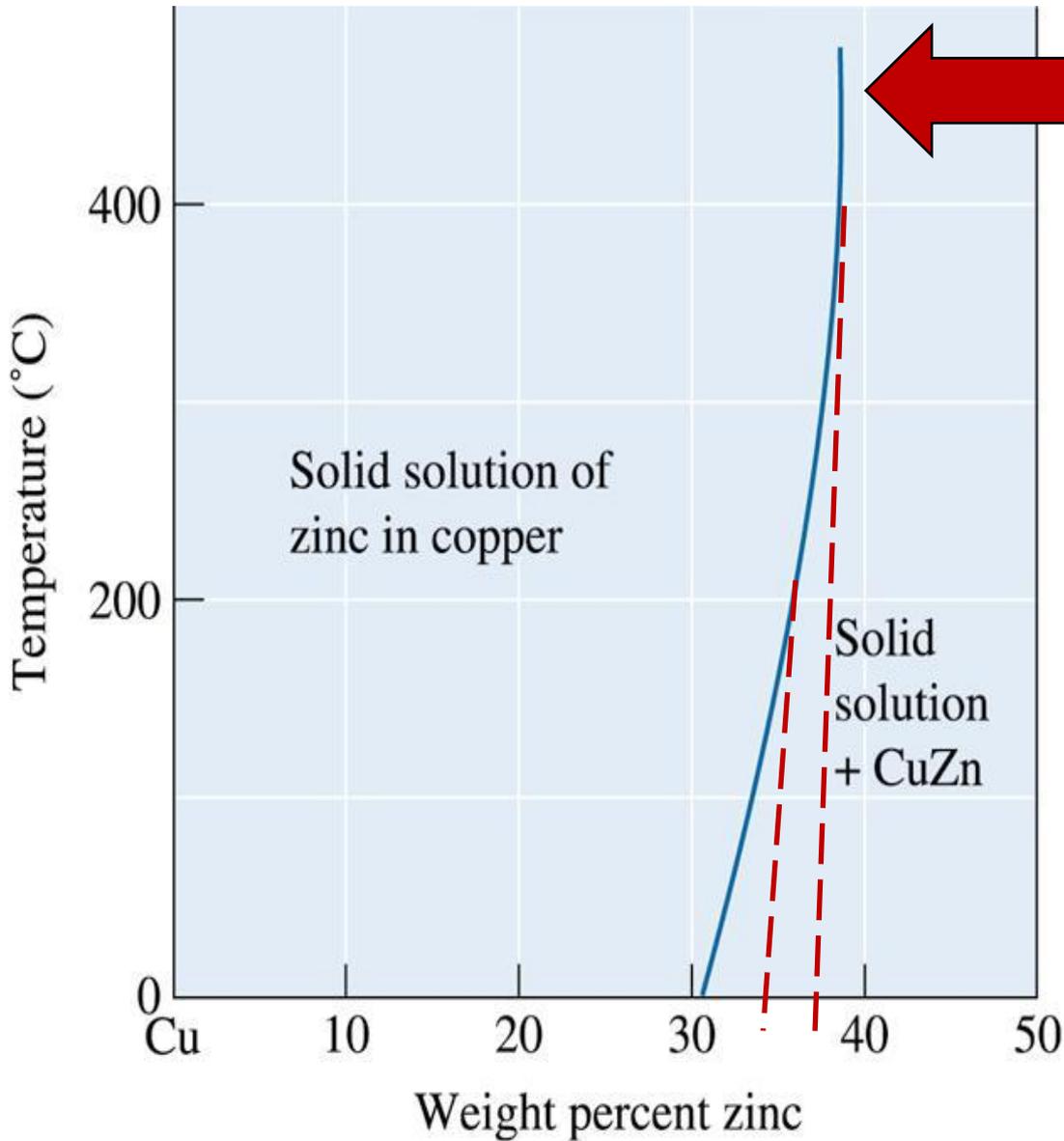
(b)



(c)

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

(a) Cu e Ni líquidos são completamente solúveis um no outro. (b) Ligas de Cu e Ni sólidas apresentam solubilidade completa com os átomos de Ni ocupando ao acaso os lugares no retículo. (c) Nas ligas de Cu – Zn contendo mais do que 30% Zn, uma segunda fase é formada por causa da solubilidade limitada do Zn no Cu.



LINHA SOLVUS

A solubilidade do Zn no Cu. A linha representa o limite de solubilidade, quando a adição de Zn excede o limite de solubilidade duas fases coexistem.

Condições para Solubilidade Sólida “Ilimitada”

Regras de Hume-Rothery – As condições que uma liga ou sistema cerâmico deve apresentar para que o **soluto seja completamente solúvel** no **solvente** no estado sólido. As regras de Hume-Rothery são necessárias mas **não suficientes** para o material apresentar solubilidade ilimitada.

1.Fator Tamanho: os átomos devem ter **tamanho similar**, com não mais de 15% de diferença, de maneira a minimizar distorções no retículo cristalino;

2.Estrutura Cristalina: devem possuir **mesma estrutura cristalina**, ou de outra forma existirá a possibilidade de ocorrência de segunda fase;

3.Eletronegatividade: devem possuir **eletronegatividade similar**, caso contrário favorece a formação de compostos ao invés de solução;

4.Valência: devem possuir a **mesma valência**, pois valências diferentes favorecem a formação de compostos ao invés de solução.



- Ligas Si-Ge

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

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

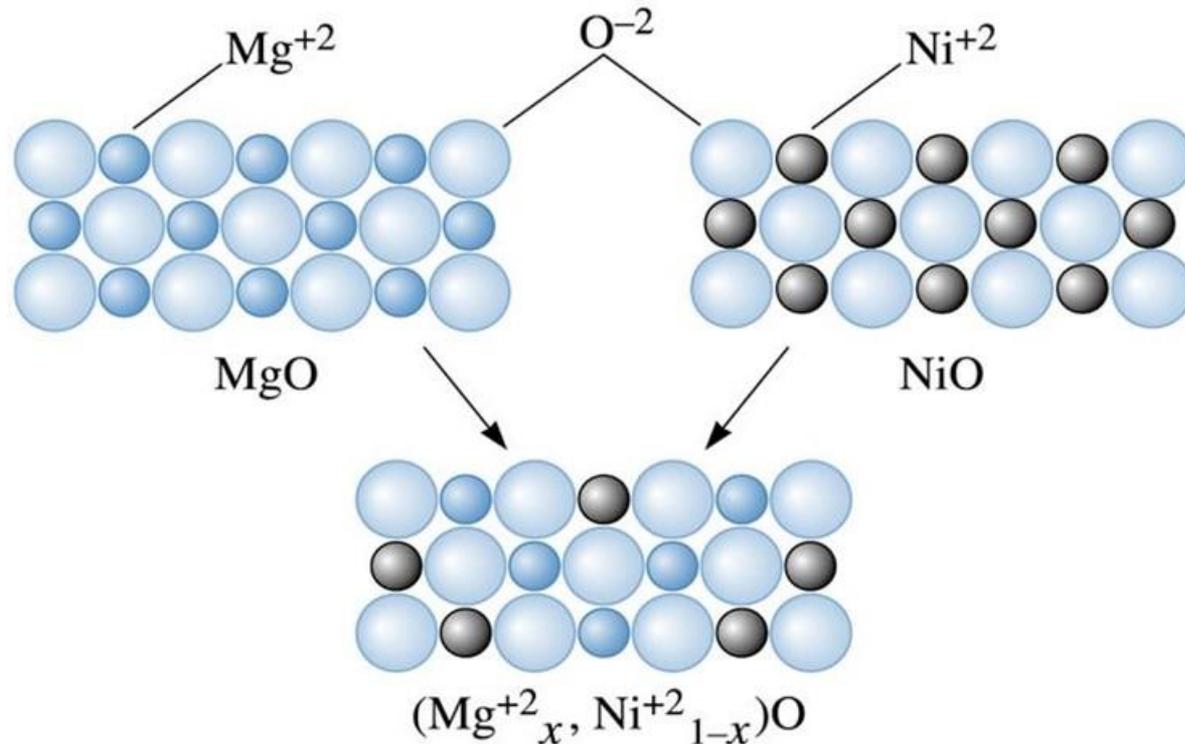
Regra 2: Si e Ge tem mesma estrutura cristalina. favorável \checkmark

Regra 3: $E_{Si} = 1.90$ and $E_{Ge} = 2.01$. Assim, $\Delta E\% = 5.8\%$ favorável \checkmark

Regra 4: Valência do Si e Ge são ambas = 4. favorável \checkmark

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

Este tipo de comportamento pode ser observado em **alguns compostos**, incluindo **materiais cerâmicos**. Os **ions Mg e Ni** possuem o **mesmo tamanho e valência** e conseqüentemente, um **pode substituir o outro na rede cristalina**.



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

MgO e NiO tem estrutura cristalina similar, raio iônico e valência; assim as duas cerâmicas podem formar soluções sólidas.

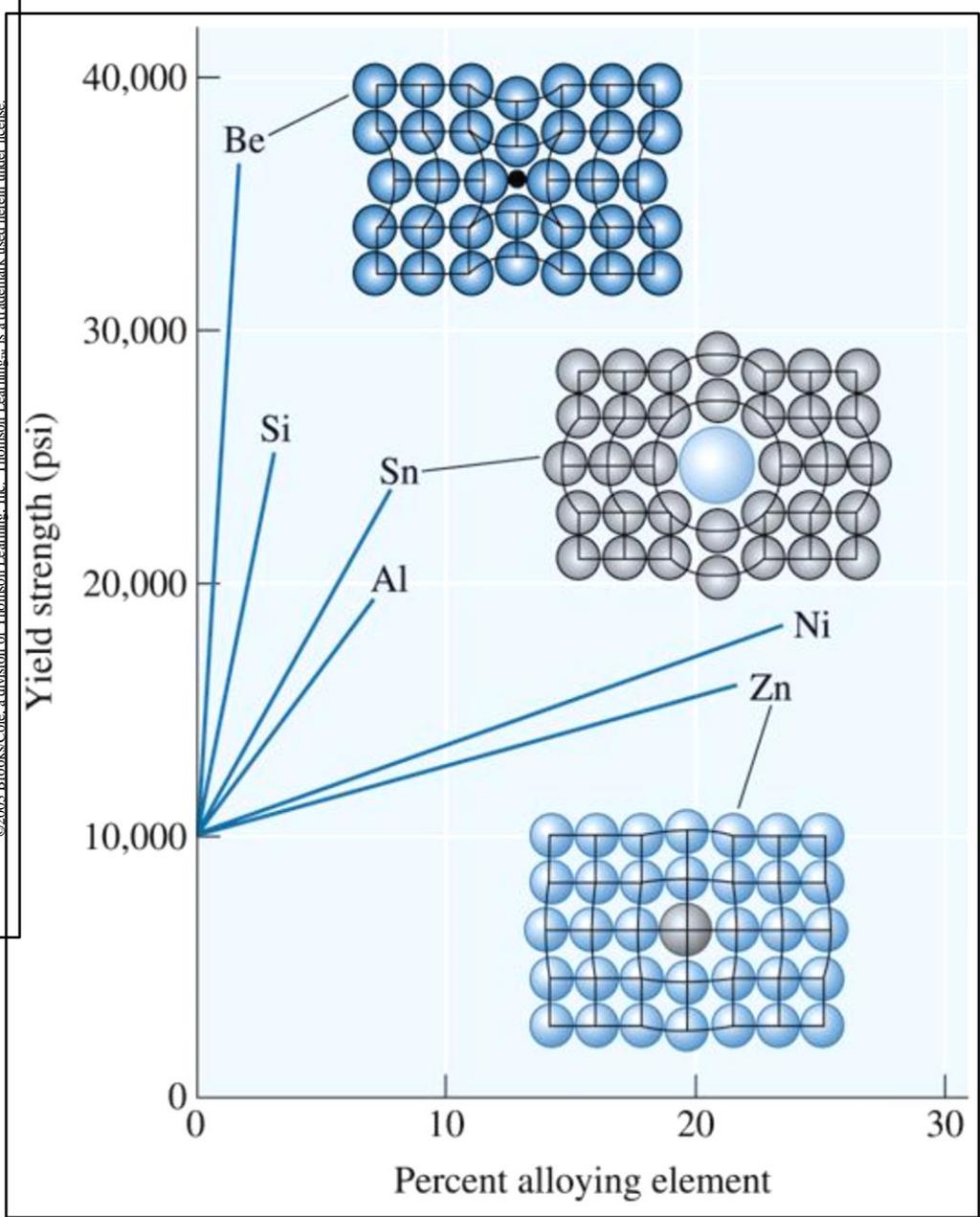
Endurecimento por Solução Sólida



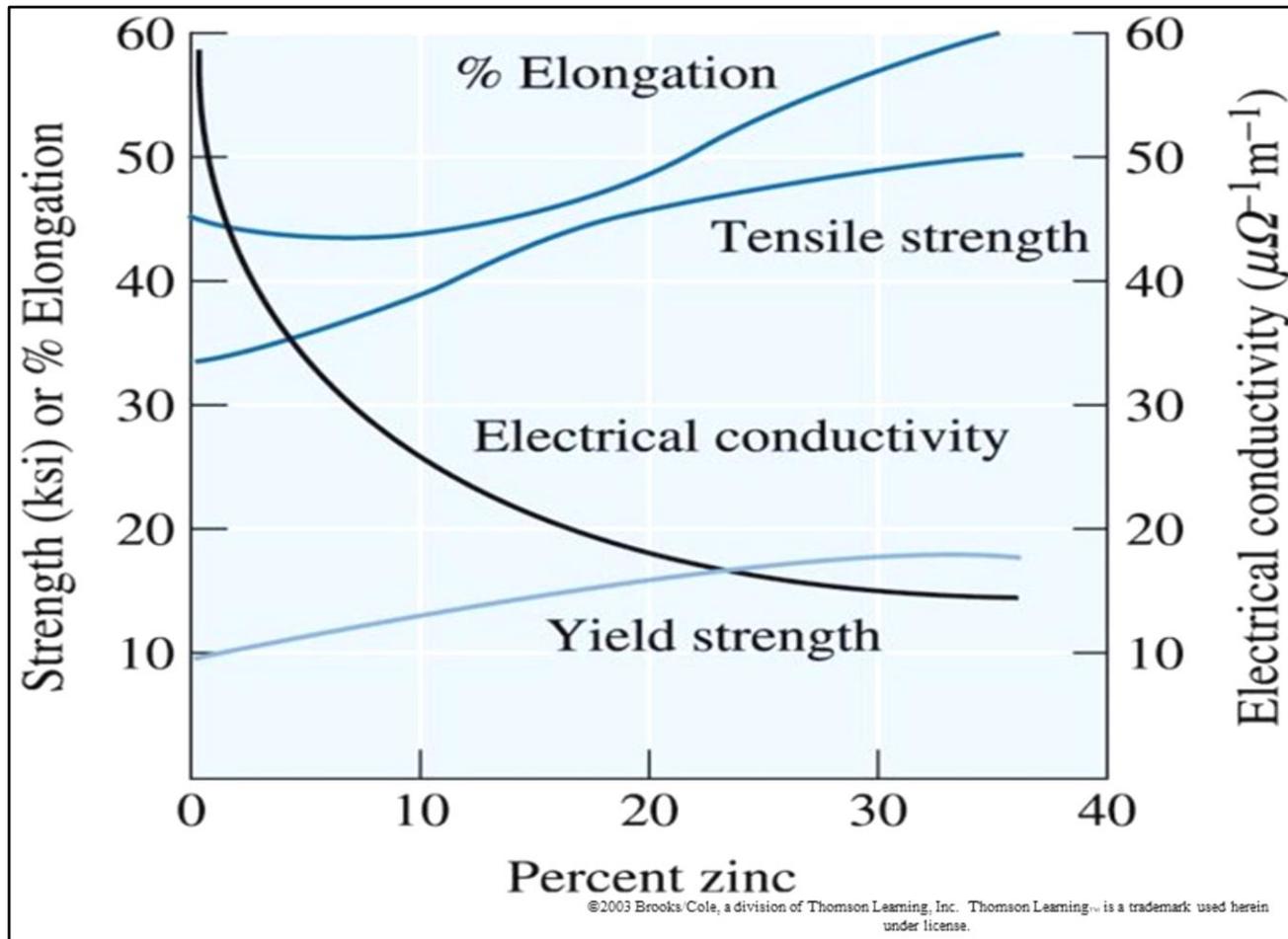
É o aumento de resistência de um material metálico via a formação de uma solução sólida.

O grau de endurecimento por solução sólida depende de dois fatores:

- **Diferença de tamanho** entre os átomos de soluto e solvente. Quanto - maior a diferença, maior é o distúrbio criado no retículo cristalino;
- **Quanto maior a quantidade**, maior é o efeito de endurecimento, até que o limite de solubilidade seja atingido.



O efeito de vários elementos de liga sobre o limite de escoamento do Cu. Átomos de Zn e Ni são aproximadamente do mesmo tamanho dos átomos de Cu, mas o Be e o Sn são bem diferentes. Aumentando ambos a diferença entre o tamanho dos átomos e a quantidade, aumenta-se a resistência mecânica por solução sólida.



O efeito da adição de Zn ao Cu sobre as propriedades da solução sólida. O aumento no alongamento não é comum quando ocorre o aumento da resistência mecânica por solução sólida.

DIAGRAMAS DE FASES

Representações gráficas que mostram, para **diferentes temperaturas, pressões e composições**, quais as **fases presentes** em um material. São **construídos** considerando **condições de equilíbrio (resfriamento lento)** e podem fornecer as seguintes informações:

- **Quais as fases presentes** para diferentes **composições e temperaturas;**
- **Qual a solubilidade** de um **elemento em outro**, no estado **sólido;**
- Em que **temperatura** uma liga começa a se **solidificar** e em qual **intervalo de temperatura** isso ocorre;
- A **temperatura** em que as diferentes **fases** começam a **fundir.**



EESC • USP

Diagrama de Fases Isomorfos



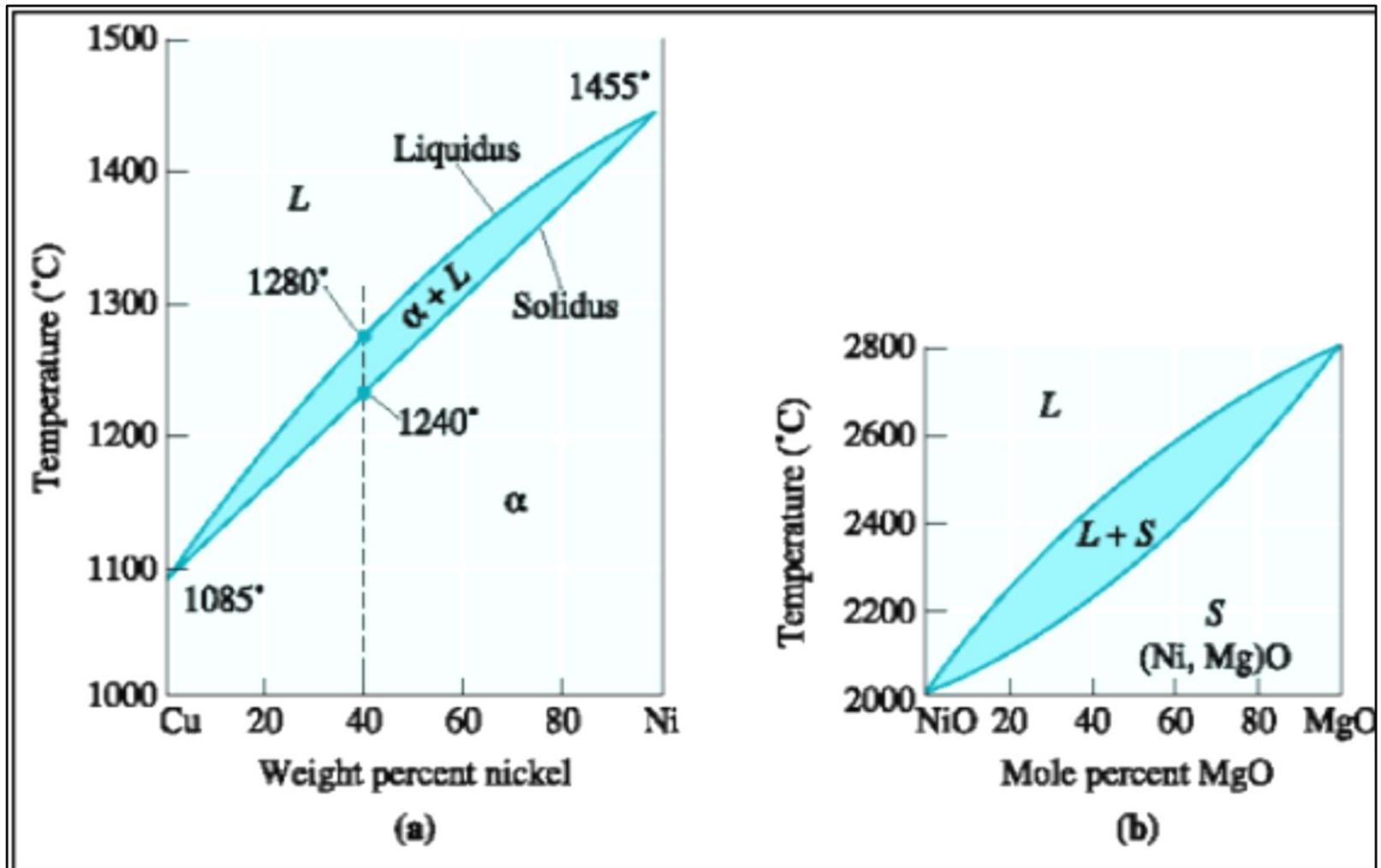
- **Diagrama de Fases Binário** – Sistema de **dois componentes**;
- **Diagrama de Fases Ternário** – Sistema de **três componentes**;
- **Diagrama de Fases Isomorfo** – Diagrama de fases na qual os componentes apresentam **solubilidade ilimitada no estado sólido**;
- **Temperatura Líquidus** – Temperatura na qual o **primeiro sólido começa a se formar** durante a solidificação;
- **Temperatura Sólidus** – Temperatura **abaixo da qual o líquido está completamente solidificado**.



Sistemas Binários Isomorfos



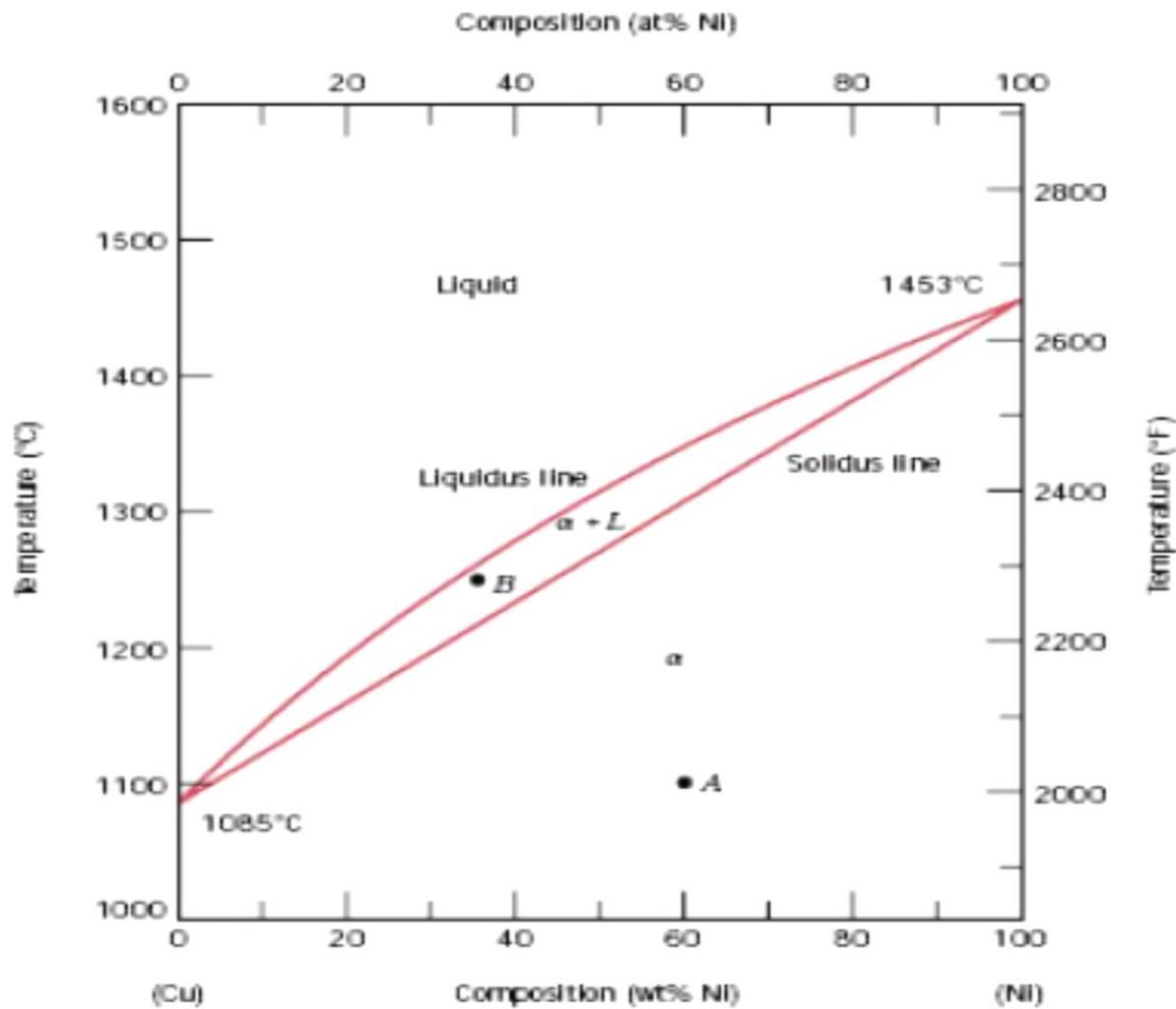
- **Isomorfos** porque os dois **elementos** são **completamente solúveis** entre si no estado líquido e/ou sólido;
- Na região acima da linha “*Líquidus*”, o material está totalmente líquido. A linha contém a mínima temperatura, acima da qual o material está líquido;
- Na região abaixo da linha “*Sólidus*”, o material está totalmente sólido. Contém a temperatura máxima, abaixo da qual o material está totalmente sólido;
- Na região ente as duas linhas coexistem os estados sólido e líquido. Região “bifásica”.



(a) Diagrama de fase para os sistemas **Cu-Ni**. A linha tracejada representa a liga **Cu-40% Ni**. (b) **NiO-MgO**.

(fonte: adaptado de Introduction to Phase Equilibria, by C.G. Bergeron, and S.H. Risbud. Copyright © 1984 American Ceramic Society.)

Sistemas Binários Isomorfos

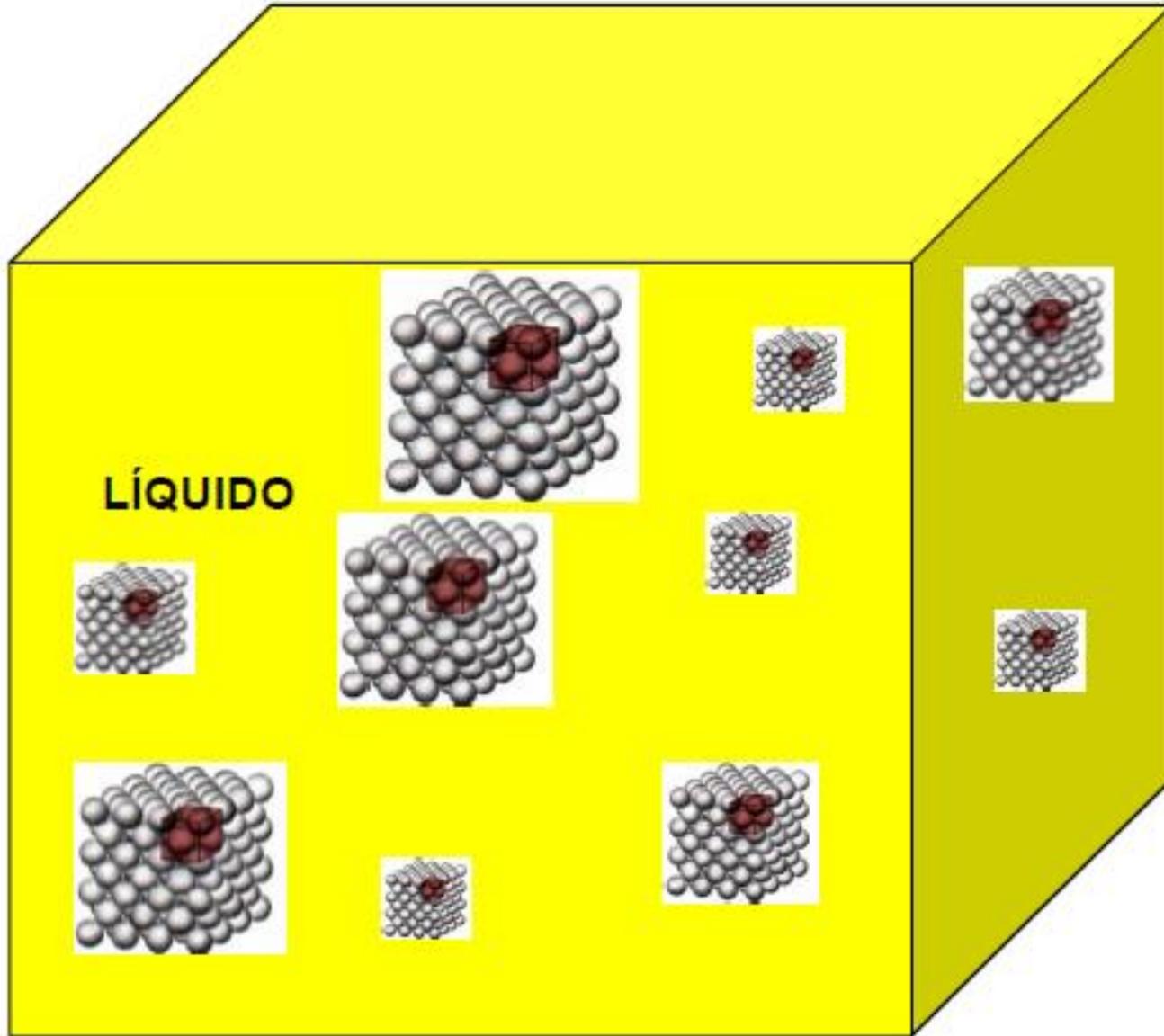


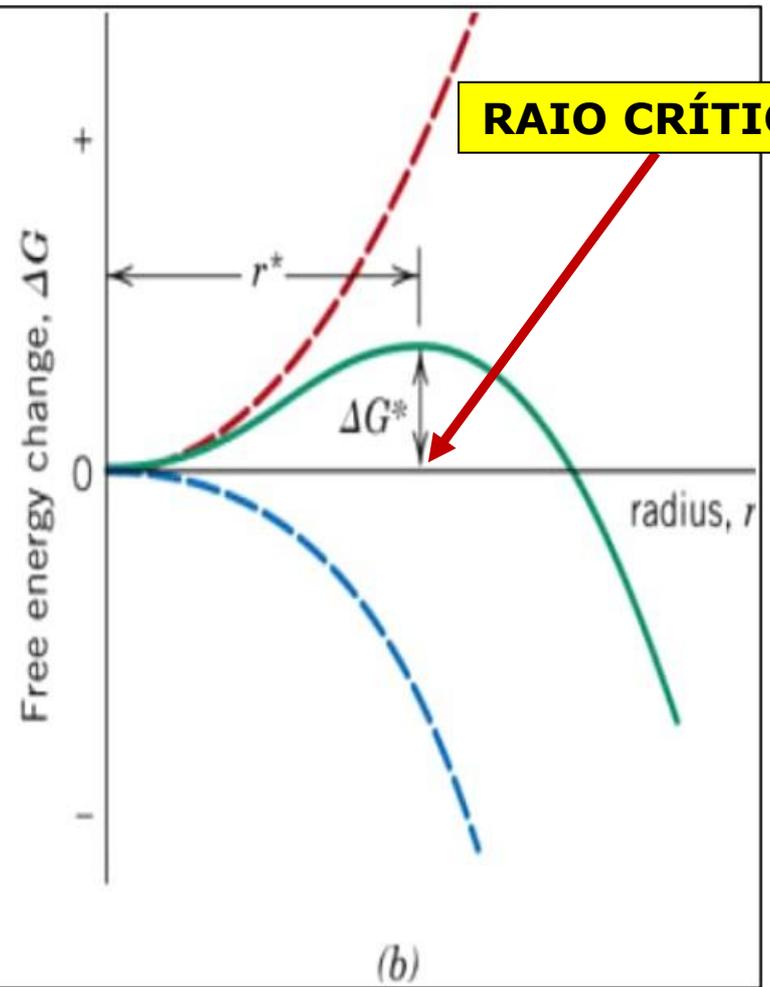
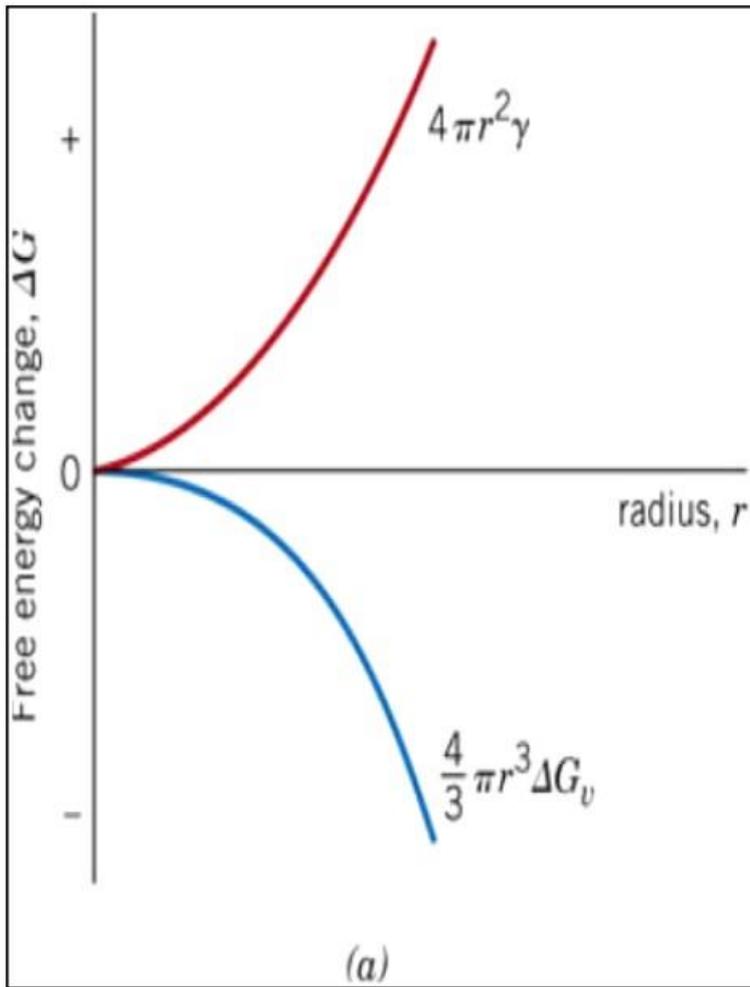


SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA (SOLUÇÃO SÓLIDA)

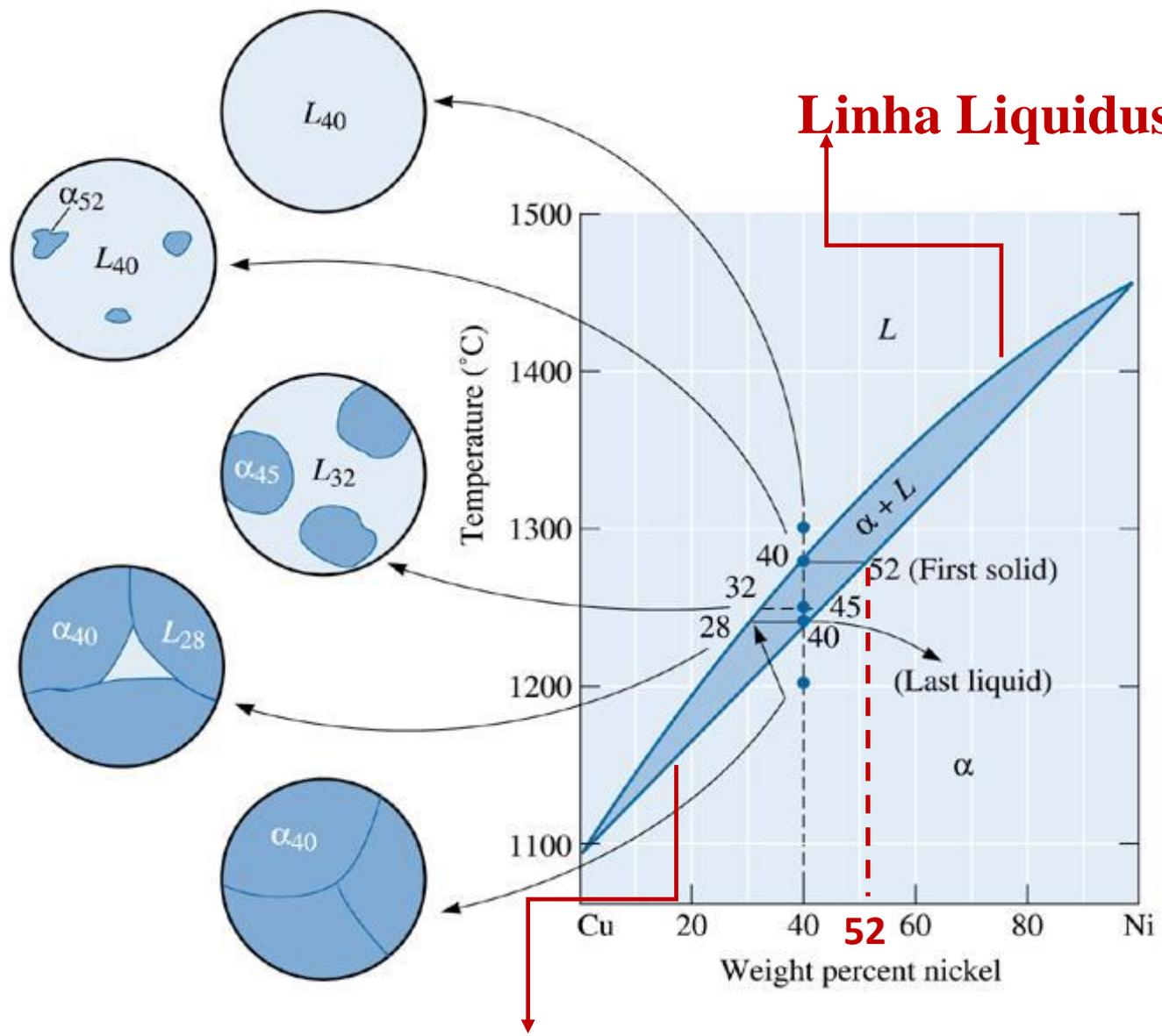
Tomando como exemplo a solidificação de uma liga binária isomorfa **Cu-40%Ni**, ocorre a **fusão (líquido)** e posterior **solidificação**.

- Durante a solidificação deve ocorrer **nucleação (embriões) e crescimento do grão;**
- O resfriamento deve ser **lento: difusão liga do diagrama;**
- **Na prática,** as velocidades envolvidas **são maiores** e ocorrem algumas modificações nos diagramas.





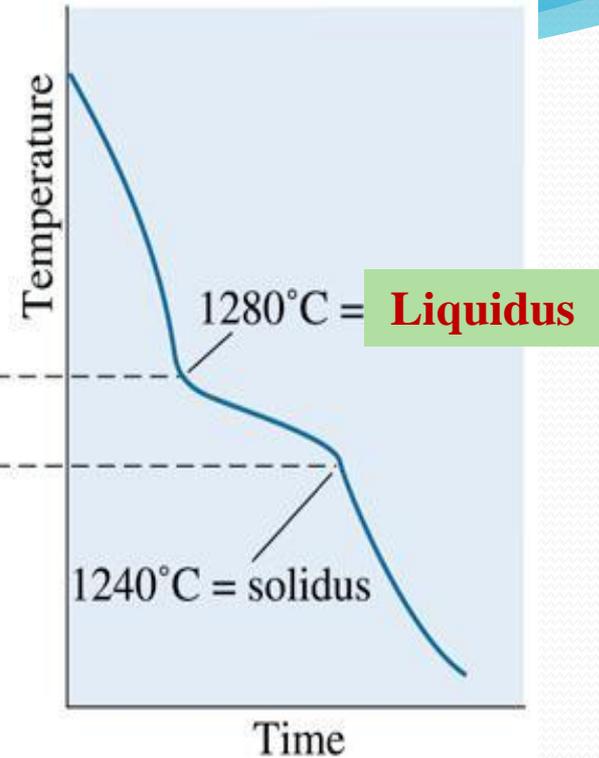
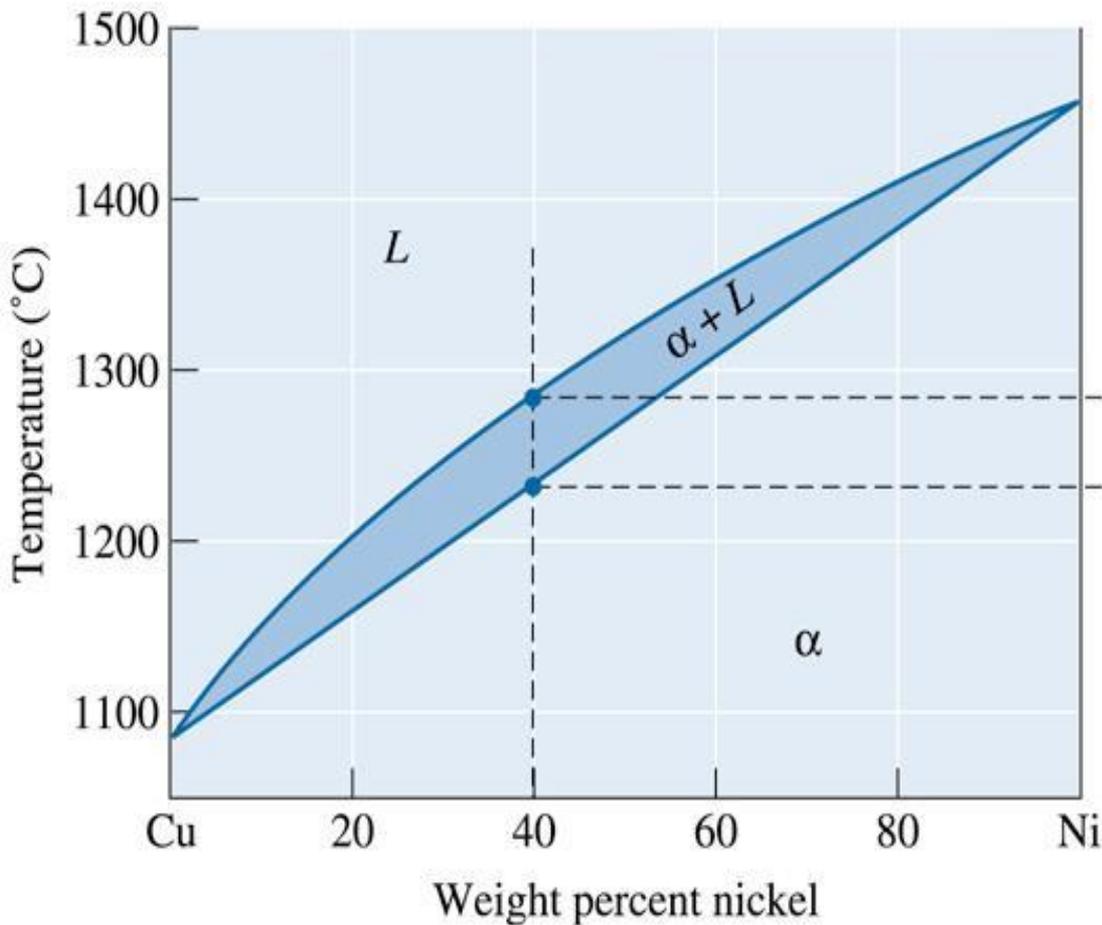
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$



Linha Liquidus

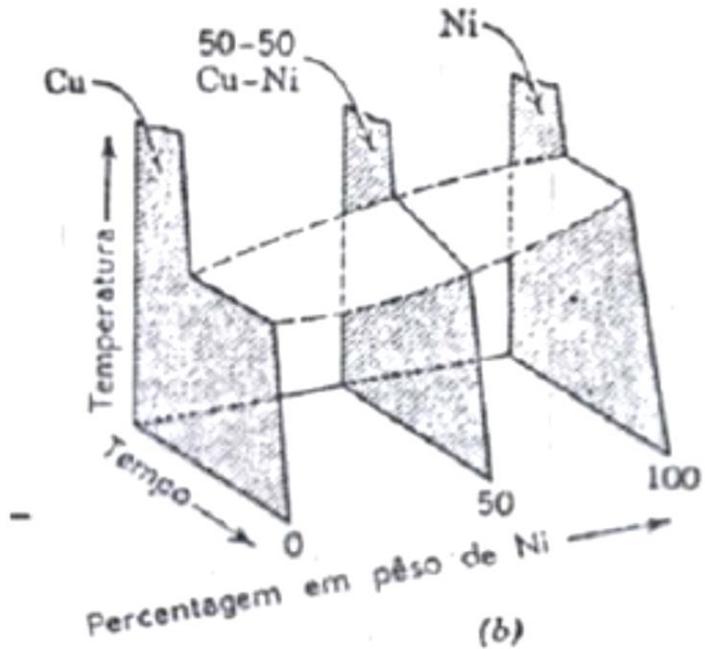
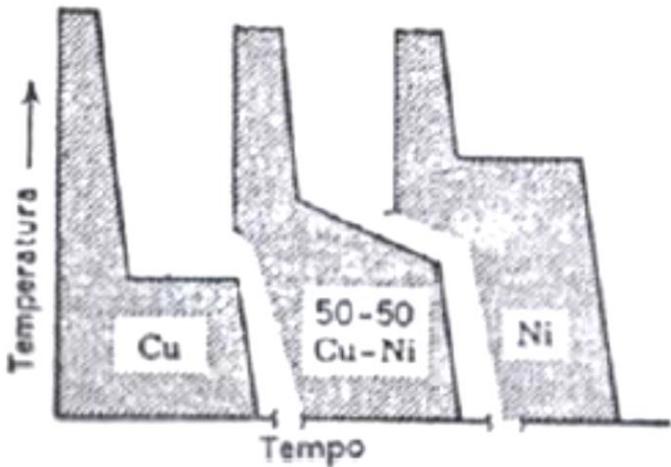
Linha Solidus

Estrutura da liga **Cu-40% Ni** durante **solidificação** de equilíbrio. Os **átomos** de Ni e Cu devem **difundir (Lei de Fick-da maior concentração para a menor)** durante o resfriamento de maneira a satisfazer a **formação da fase sólida** e produzir uma **estrutura de equilíbrio uniforme**.



Curva de resfriamento para um diagrama isomorfo. As taxas de resfriamento devem ser lentas para permitir o equilíbrio térmico. A mudança na inclinação das curvas (pontos de inflexão) indicam as temperaturas liquidus e solidus para a liga Cu-40% Ni.

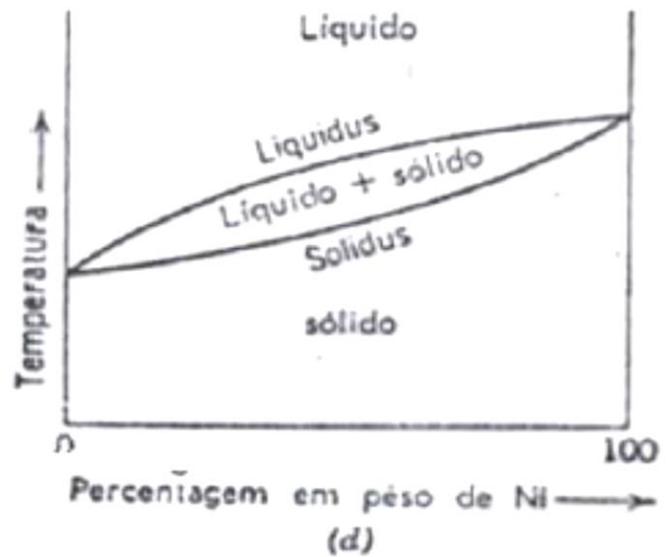
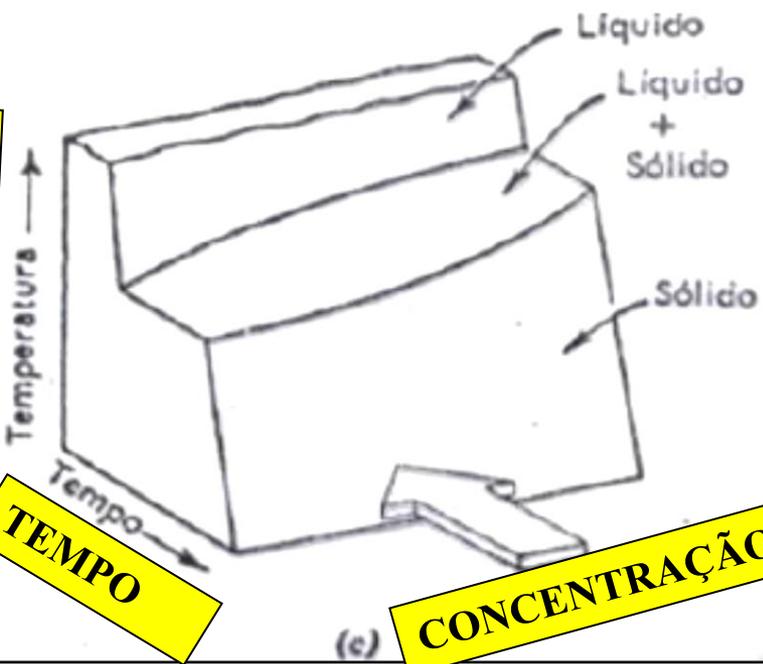
Variando o teor de soluto: Ni



TEMPERATURA

TEMPO

CONCENTRAÇÃO

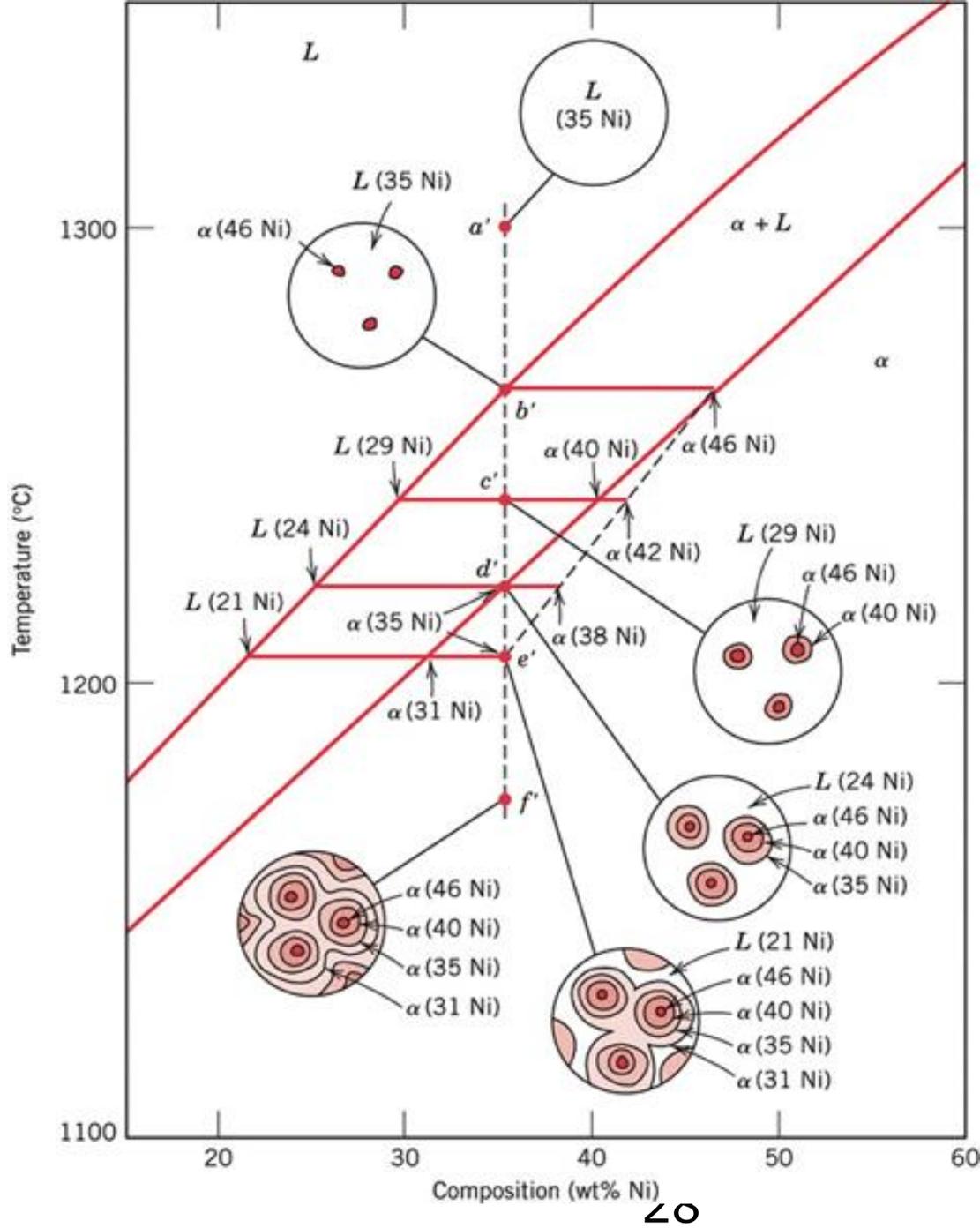


SOLIDIFICAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO

Alguns fenômenos podem ocorrer durante a solidificação com **maiores velocidades** (fora do equilíbrio):

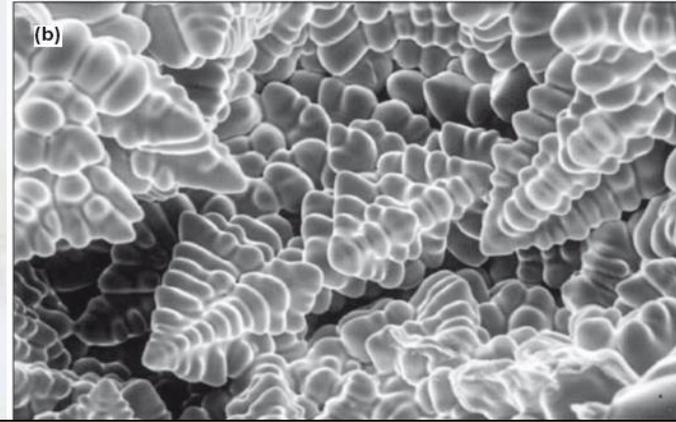
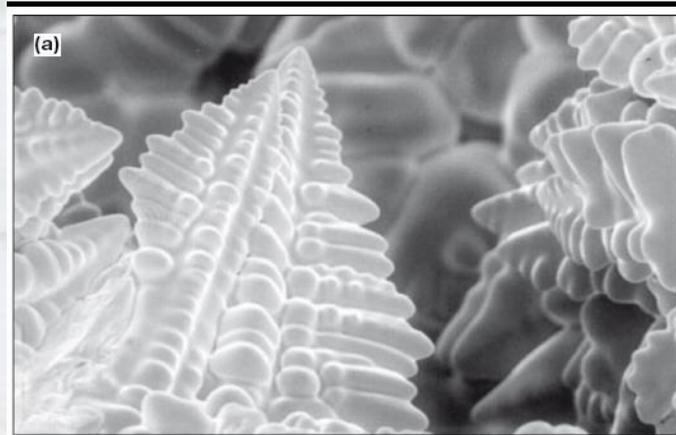
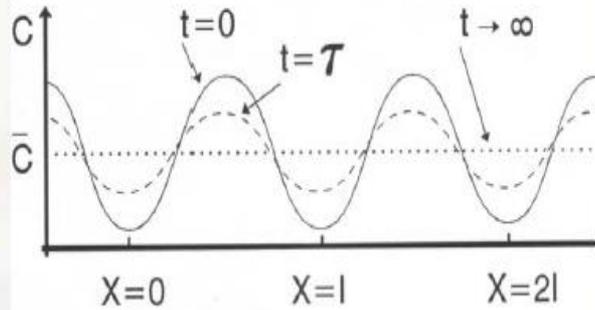
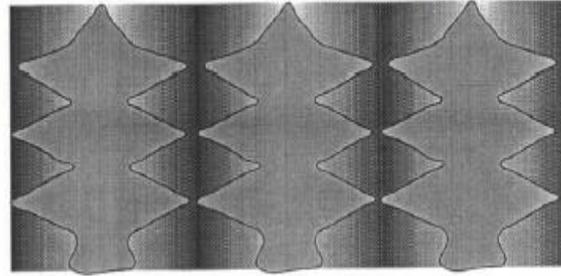
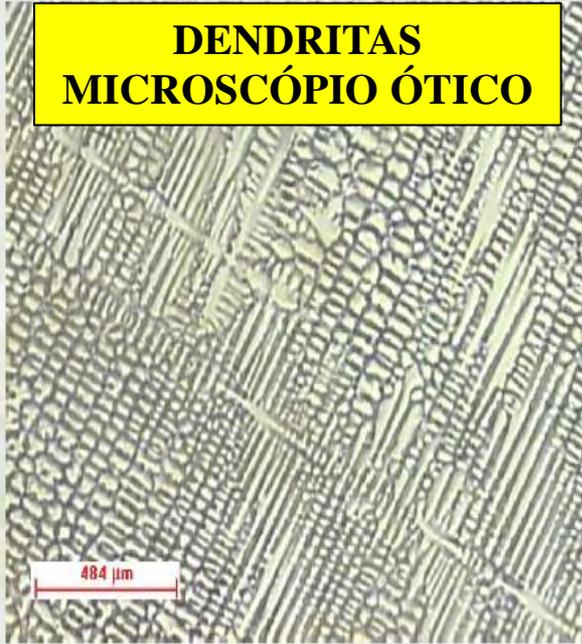
- **Segregação:** heterogeneidade de composição no material, devido à tempo insuficiente para difusão;
- **Microsegregação** ou **segregação dendrítica:** áreas microscópicas do material com diferentes composições. Quando acontece entre as “**dendritas**”: segregação dendrítica;
- **Macrosegregação:** heterogeneidade de composição em grandes áreas do material

Microestruturas formadas durante o resfriamento da liga **35%Ni-65%Cu**, fora do equilíbrio. Com velocidade de resfriamento maior, o **tempo para difusão do Ni, do sólido para o líquido é insuficiente: segregação.** Isto significa que as **linhas do diagrama, variam com a velocidade.**



SE EXISTE UMA VARIAÇÃO SENOIDAL DE SOLUTO, ONDE A CONCENTRAÇÃO MÉDIA É \bar{C} , HAVERÁ MOVIMENTO DE ÁTOMOS DE REGIÃO RICAS EM SOLUTO PARA POBRES EM SOLUTO.

**DENDRITAS
MICROSCÓPIO ÓTICO**



SOLUÇÃO DA LEI DE FICK

$$C(x,t) = \bar{C} + \beta \text{sen}\left(\frac{\pi x}{l}\right) \cdot e^{-\frac{Dt\pi^2}{l^2}}$$

**TRATAMENTO TÉRMICO DE
HOMOGENEIZAÇÃO**

DENDRITAS (IMAGEM DE MEV)-FLUTUAÇÃO SENOIDAL DE CONCENTRAÇÃO INTERDENDRÍTICA.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura



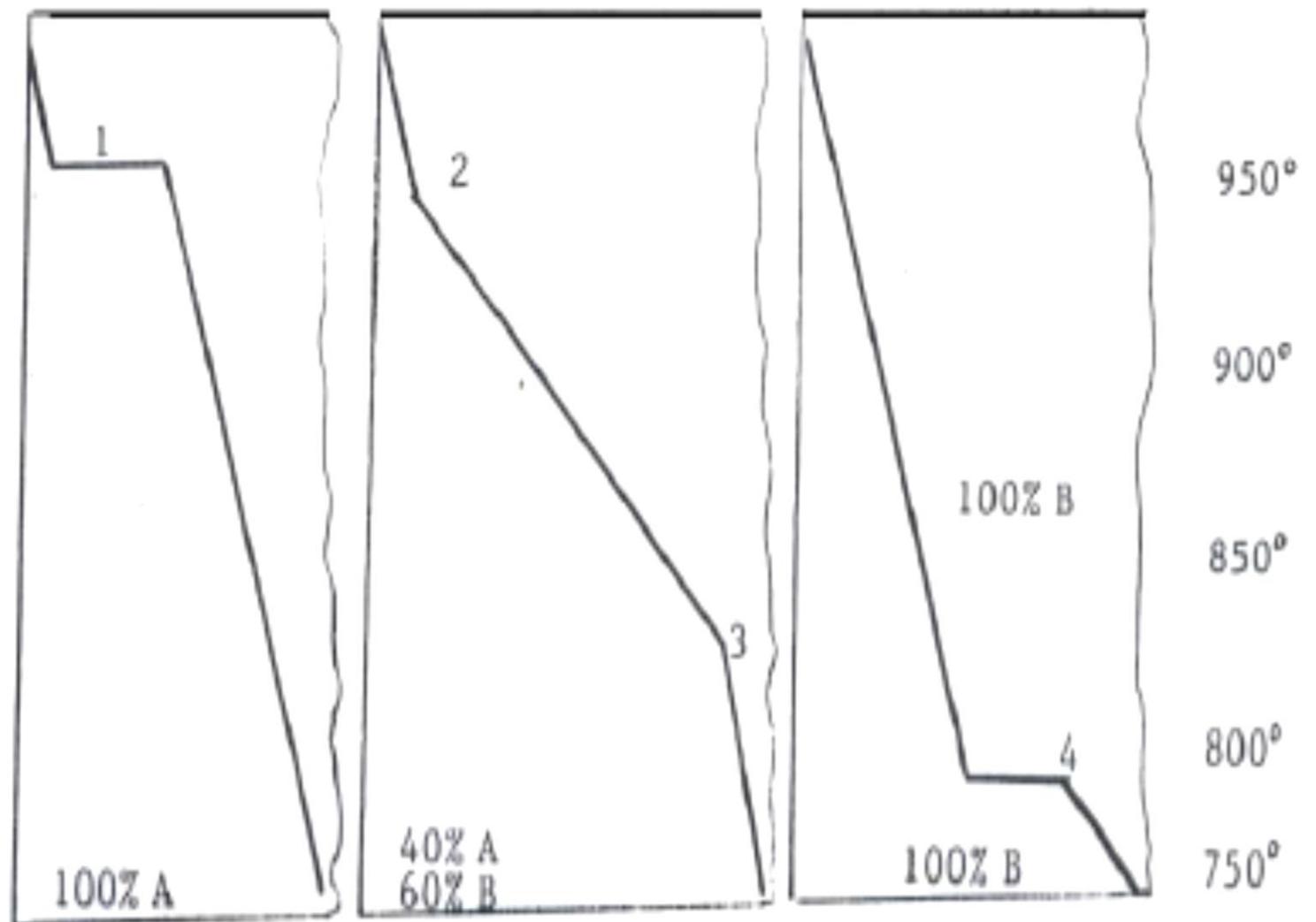
CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES

Por meio do **resfriamento** de ligas com teores diferentes, a **variação da temperatura** é marcada **em função do tempo**, com os pontos de **inflexão** (ai está ocorrendo a **transformação de fase**).

Quando a **temperatura não varia**, esse ponto é marcado e a **reação** é chamada de **invariante** (também ocorre **transformação de fase**).

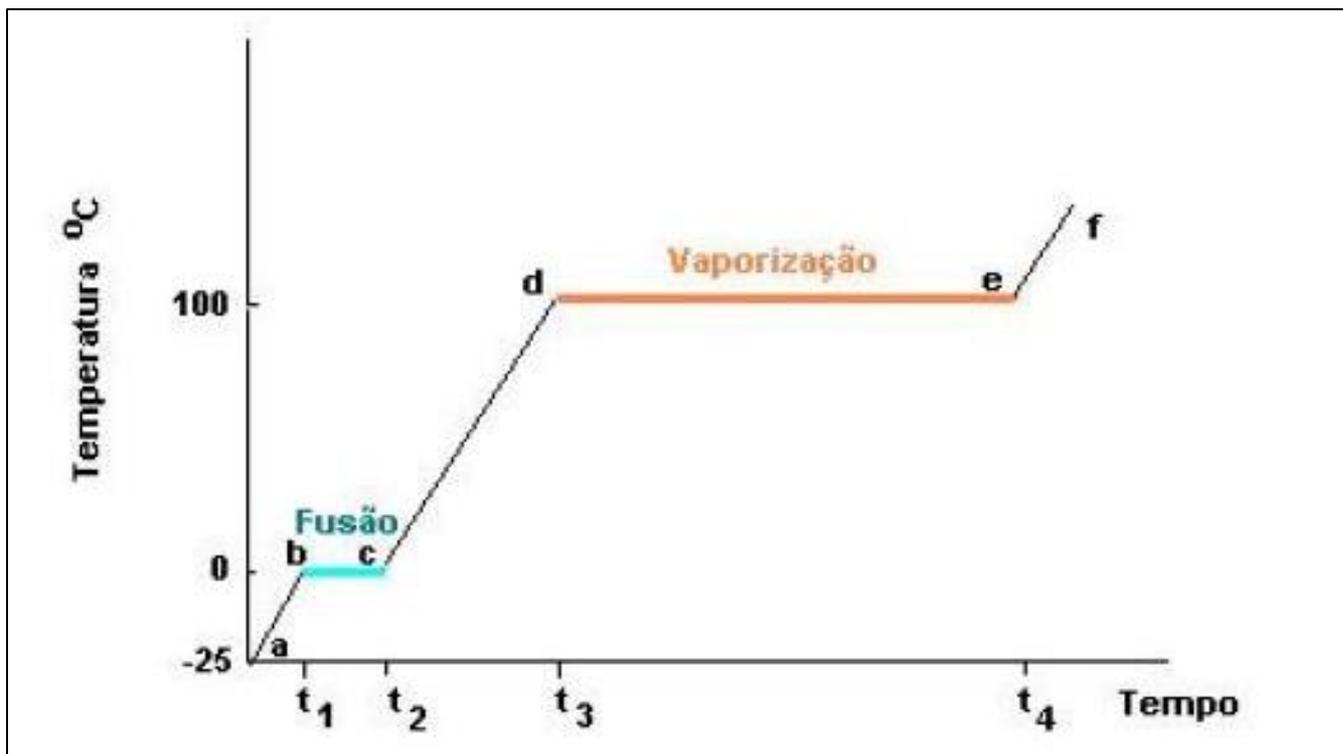
Na prática, a medida é feita com **termopares**. Existe uma **relação** entre **temperatura**, **diferença de potencial** (Seebeck) e **intensidade de corrente elétrica** (Peltier/Thompson).

TEMPERATURA



TEMPO

RECORDAÇÃO DA QUÍMICA



Os pontos nos quais não há alteração da temperatura, ocorre a mudança de fase de uma substância pura: calor latente, absorvido para a transformação de fase e não para mudança de temperatura (entalpia de Formação).



REAÇÕES INVARIANTES



FFSC • IISP

As cinco reações do tipo três –fases mais importantes em diagramas binários.

Eutectic	$L \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectic	$\alpha + L \rightarrow \beta$	
Monotectic	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	
Eutectoid	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectoid	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	

A FÍSICA DOS TERMOPARES



Deve-se a 3 físicos:

- **Seebeck (1822);**
- **Peltier (1834);**
- **Thomson (Lord Kelvin, 1851).**

Peltier's heat rate for the electric current I is:

$$dQ/dt = (\Pi_A - \Pi_B)I.$$

Peltier's coefficients calculated by the model are:

$$\Pi_A = kT \ln(n_L) \quad \Pi_B = kT \ln(n_R).$$

Seebeck's EMF of two junctions at different temperatures T_H and T_C is: $V = -S(T_H - T_C)$.

Seebeck's coefficient calculated by the model is:

$$S = k \ln(n_L/n_R).$$

Thomson's heat rate for the current density J is:

$$dq/dt = -K J \Delta T.$$

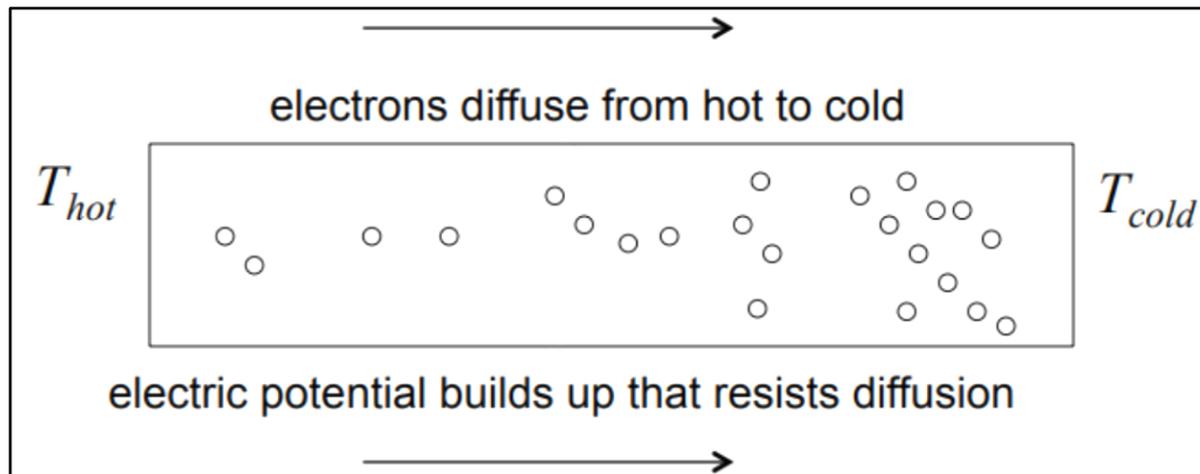
Thomson's coefficient calculated by the model is:

$$K = (3/2)k.$$

O efeito Seebeck e Peltier são processos termodinamicamente reversível.

A FÍSICA DOS TERMOPARES

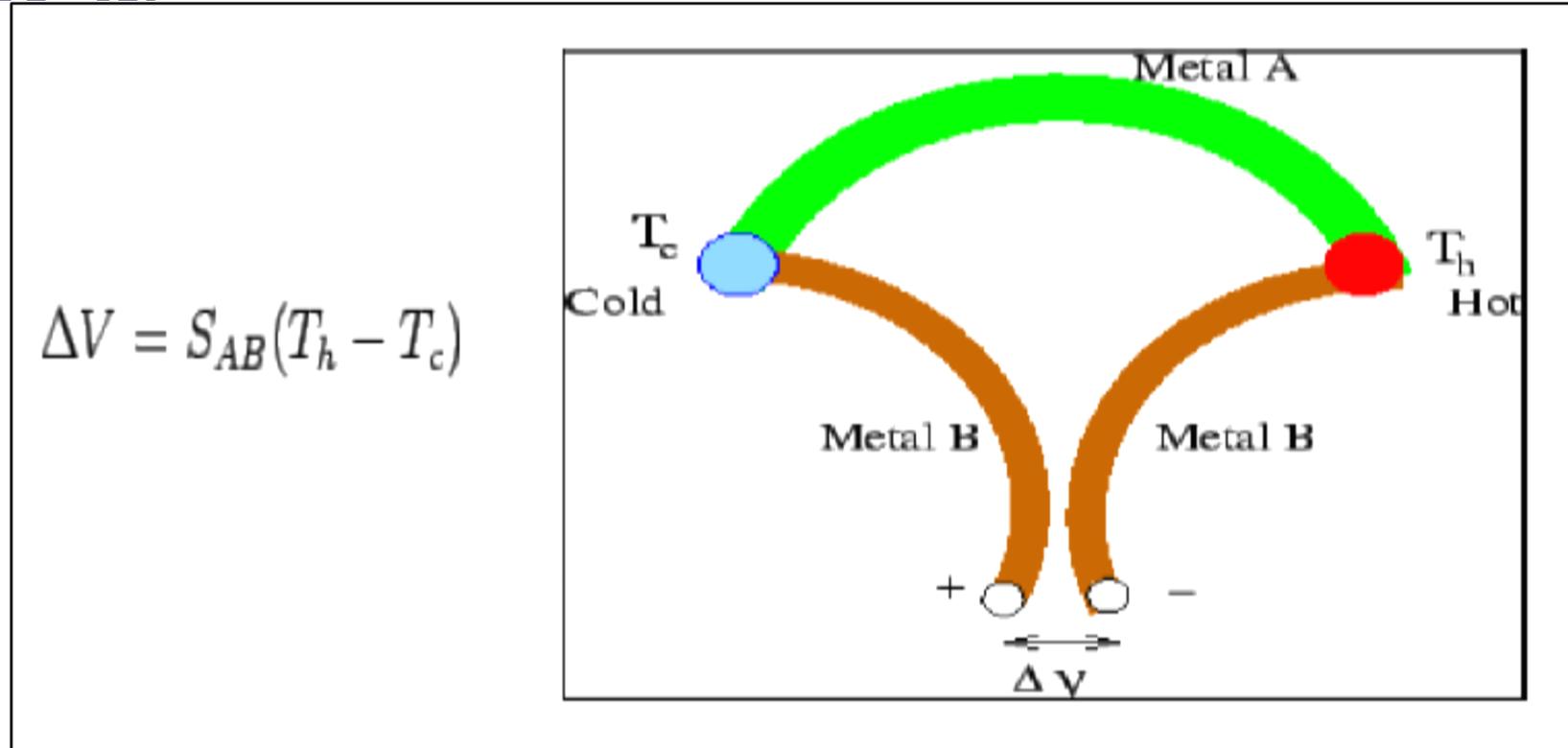
Descoberto acidentalmente pelo físico alemão **Thomas Johann Seebeck, 1822** : dois metais diferentes **conectados**, em que as junções se encontravam em **temperaturas diferentes**, **defletiam** uma agulha magnética (bússola): **campo induzido** por uma **corrente (DC)** da **extremidade mais quente para a mais fria**, gerada por **ddp** devido à **diferença de temperatura (Efeito Seebeck ou efeito termoelétrico)**.





EESC • USP

A FÍSICA DOS TERMOPARES



ΔV = Diferença de Potencial; S_{AB} = Coeficiente de Seebeck.



O físico francês, **Jean Charles Athanase Peltier**, em **1834**, descobriu que quando uma **corrente** passa por uma junta, ela gera **calor** que é **absorvido** pela outra junta;

O físico inglês **William Thomson (Lord Kelvin)**, em **1851**, percebeu que o **coeficiente de Seebeck** não é constante à temperatura, i.e., um gradiente **espacial de temperatura** leva a um **gradiente do coeficiente de Seebeck**. Esta teoria prevê uma taxa de geração de **calor por unidade de volume**

TIPOS DE TERMOPARES



Table 8-1 Standard thermocouples.

ANSI-ISA Thermocouple Designation	Positive Component	Negative Component	Nominal Temperature Range, ^a °C
Type S	Pt ₉₀ Rh ₁₀ (SP) ^b	Pt (SN)	-50 to 1767
Type R	Pt ₈₇ Rh ₁₃ (RP)	Pt (RN)	-50 to 1767
Type B	Pt ₇₀ Rh ₃₀ (BP)	Pt ₉₄ Rh ₆ (BN)	0 to 1820
Type J	"iron" (JP)	constantan ^c (JN)	-210 to 1200
Type K	<i>nickel-Cr</i> alloy (KP)	<i>nickel-Al</i> alloy (KN)	-270 to 1372
Type E	<i>nickel-Cr</i> alloy (EP)	constantan (EN)	-270 to 1000
Type T	copper (TP) ^d	constantan (TN)	-270 to 400
Type N	<i>nickel-Cr-Si</i> alloy (NP)	<i>nickel-Si</i> (NN)	-270 to 1260 ^e

^aTaken from Ref 8. These are not the ranges recommended by the ANSI/ISA specifications.

^bANSI-ISA Thermolement (thermocouple component) designation.

^cConstantan is a generic name for *copper-nickel* alloys.

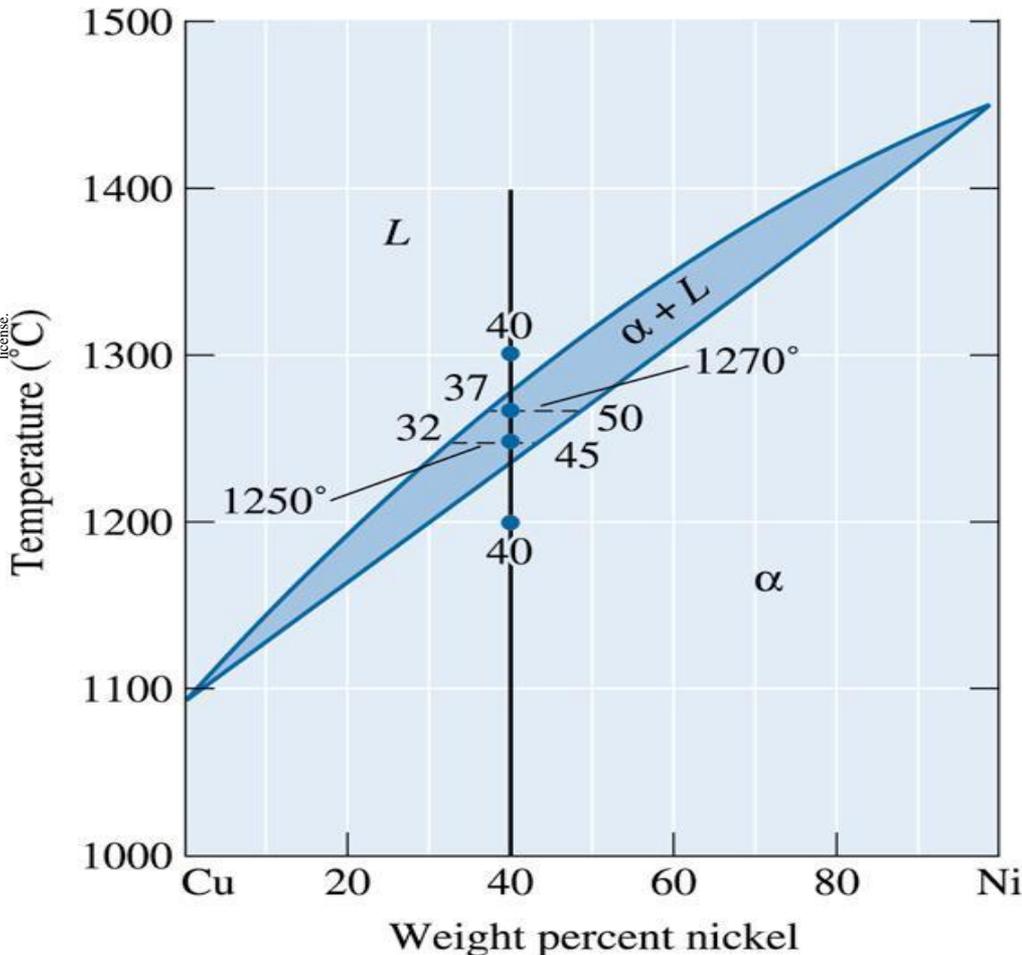
^dUsually electrolytic, tough-pitch copper.

^eTaken from Ref 16.

ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE FASES COMPOSIÇÃO E PERCENTUAL DAS FAES

Composição de fases em um sistema Cu-Ni

Determine a composição de cada fase na liga Cu-40% Ni nas temperaturas de 1300°C, 1270°C, 1250°C e 1200°C.



composição de fases para a liga Cu-40% Ni em diferentes temperaturas.

SOLUÇÃO:

A linha vertical em 40% Ni representa a composição média da liga:

- **1300°C**: somente o líquido está presente. O líquido deve conter **40% Ni**, a composição média da liga.

- **1270°C**: **2 fases** estão presentes. **O líquido** contém **37% Ni** e o **sólido** contém **50% Ni**.

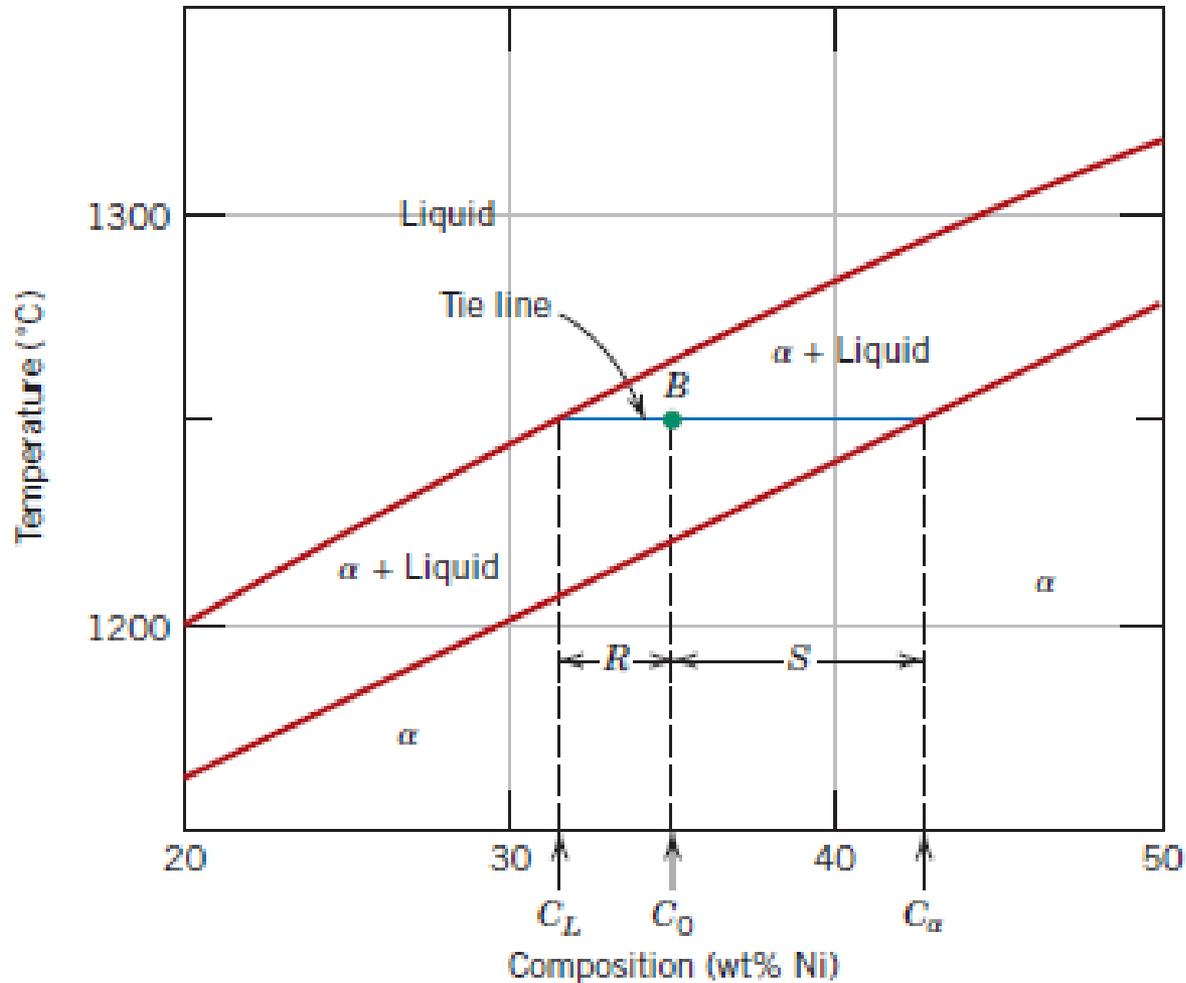
- **1250°C**: novamente **2 fases** estão presentes. Nesta temperatura o **líquido** contém **32% Ni** e o **sólido** contém **45% Ni**.

- **1200°C**: somente **um sólido (α)** está presente, assim ele deve conter **40% Ni**.

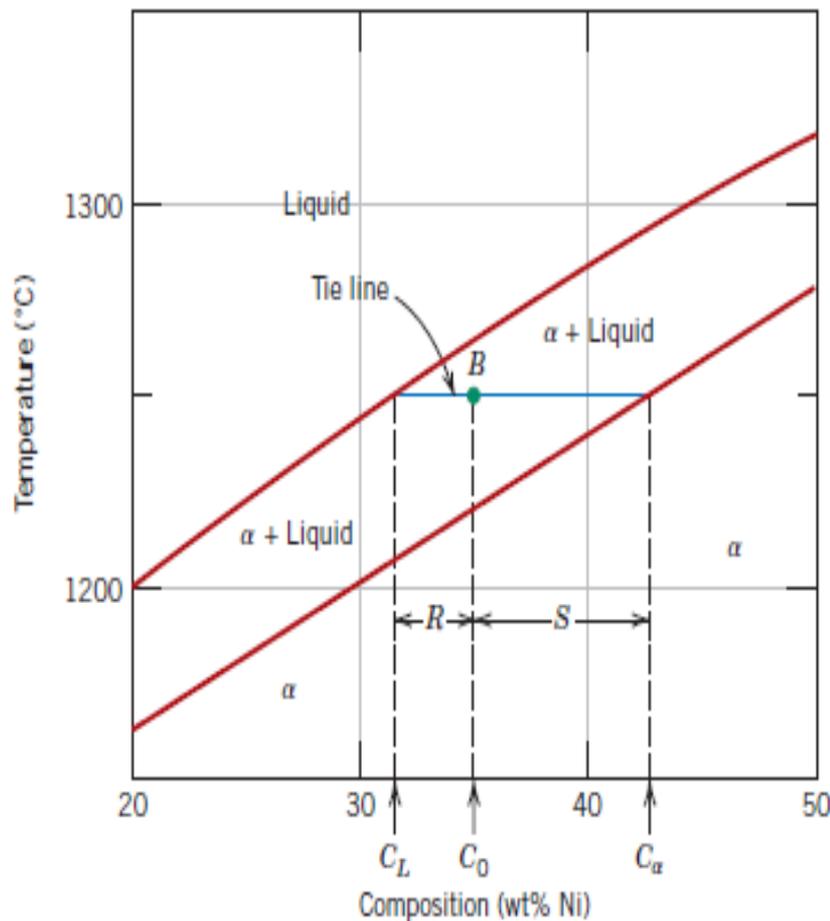
REGRA DA ALAVANCA



Utilizada para a determinação das quantidades das fases presentes



- Para saber a concentração de cada fase no ponto B é preciso traçar um linha reta até as linhas *liquidus* e *solidus*, e da extremidade destes pontos, linhas perpendiculares até o eixo da composição.

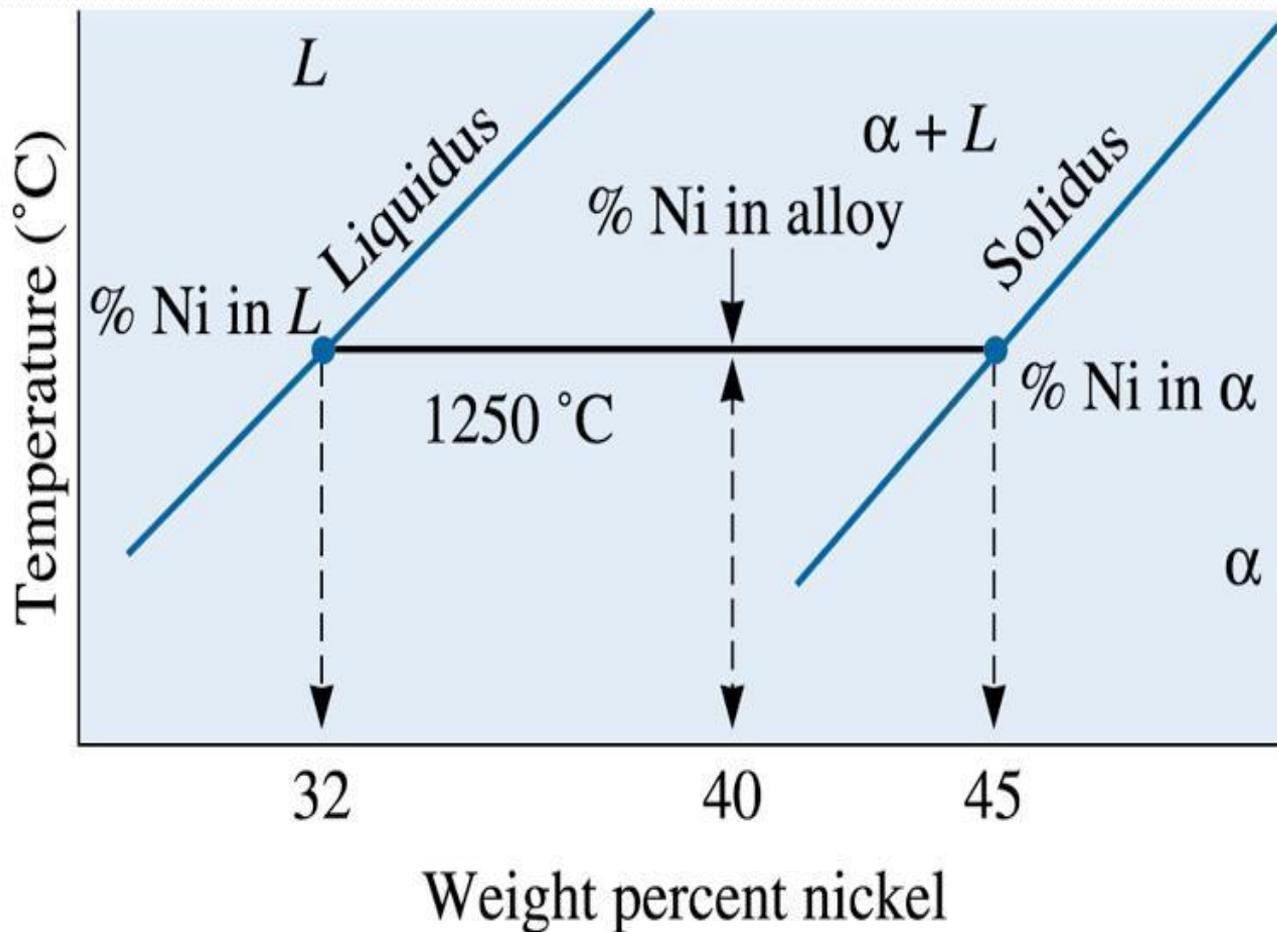


$$\alpha = \frac{C_o - C_l}{C_s - C_l} \times 100 = \frac{R}{R+S} \times 100$$

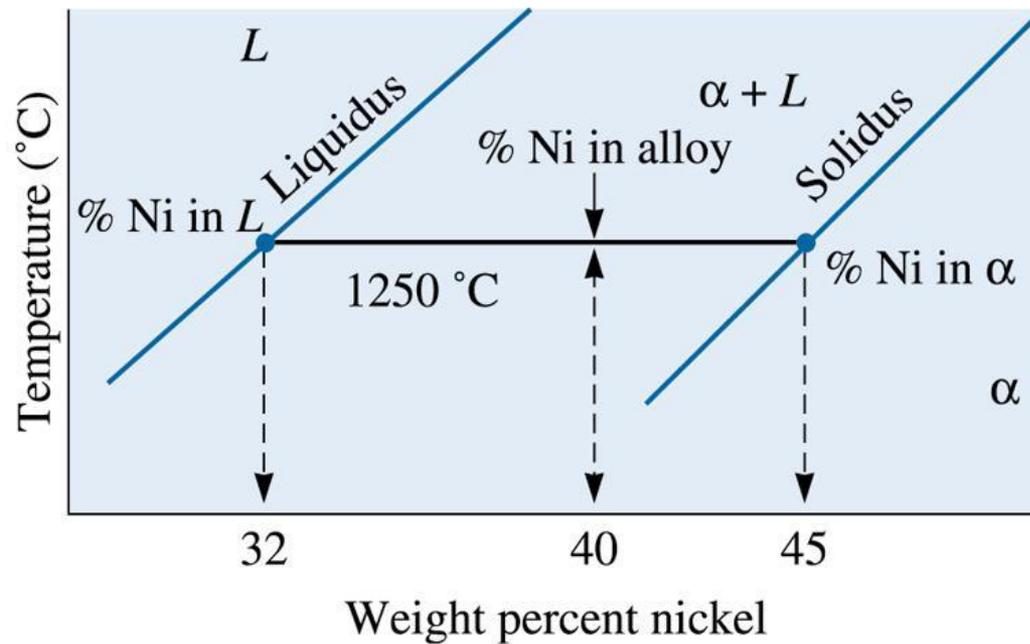
$$L = \frac{C_s - C_o}{C_s - C_l} \times 100 = \frac{S}{R+S} \times 100$$

Aplicação da regra da alavanca

Calcule a quantidade de α e de L em 1250°C na liga Cu-40% Ni como mostrado na figura.



Reta em 1250°C para encontrar a quantidade de cada fase.

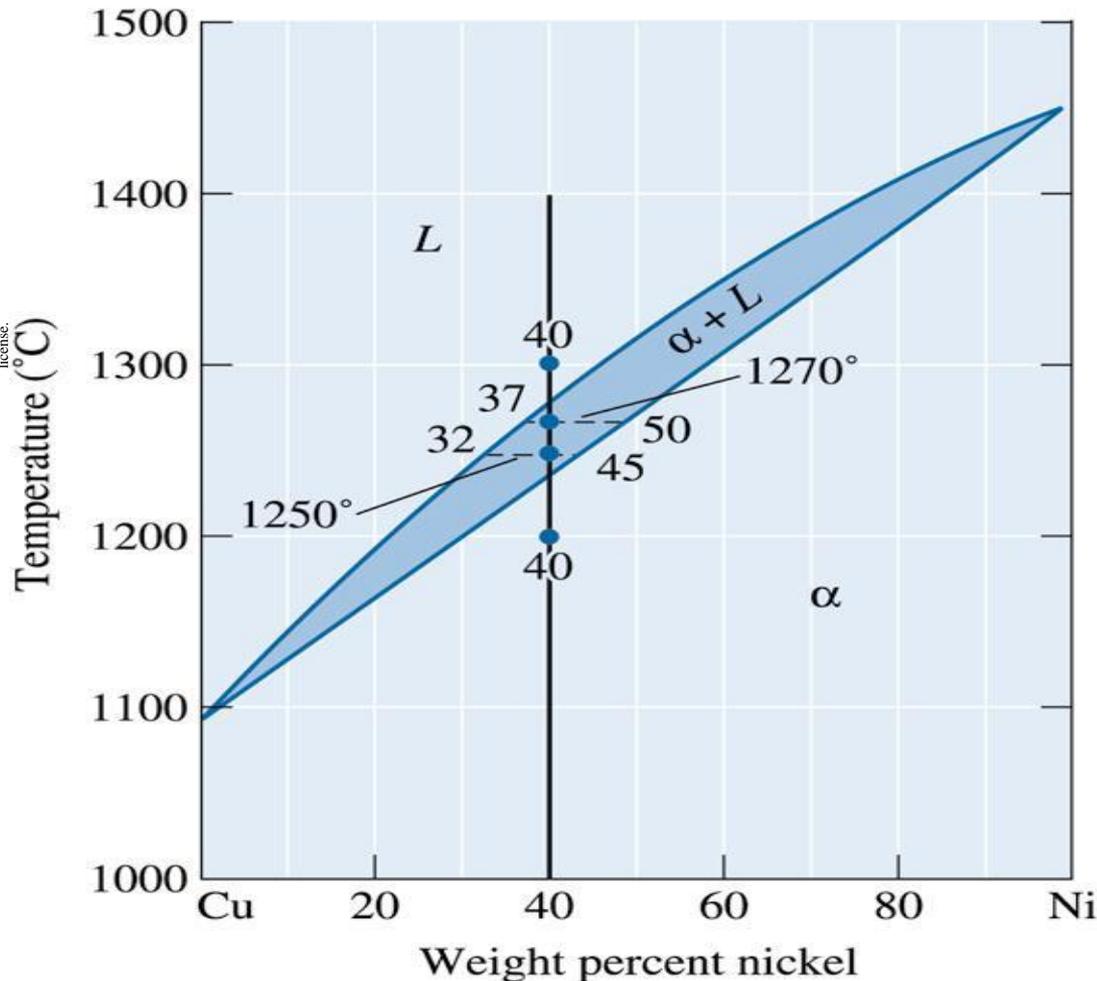


$$\%L = \frac{45 - 40}{45 - 32} \times 100 = 38\%$$

$$\%\alpha = \frac{40 - 32}{45 - 32} \times 100 = 62\%$$

Solidificação de uma liga com Cu-40% Ni

Determine a quantidade de cada fase na liga Cu-40% Ni mostrado na figura, nas temperaturas de 1300°C, 1270°C, 1250°C e 1200°C.





EESC • USP

SOLUÇÃO



– $1300^{\circ}C$: $100\% L$

– $1270^{\circ}C$: $\% L = \frac{50 - 40}{50 - 37} \times 100 = 77\%$

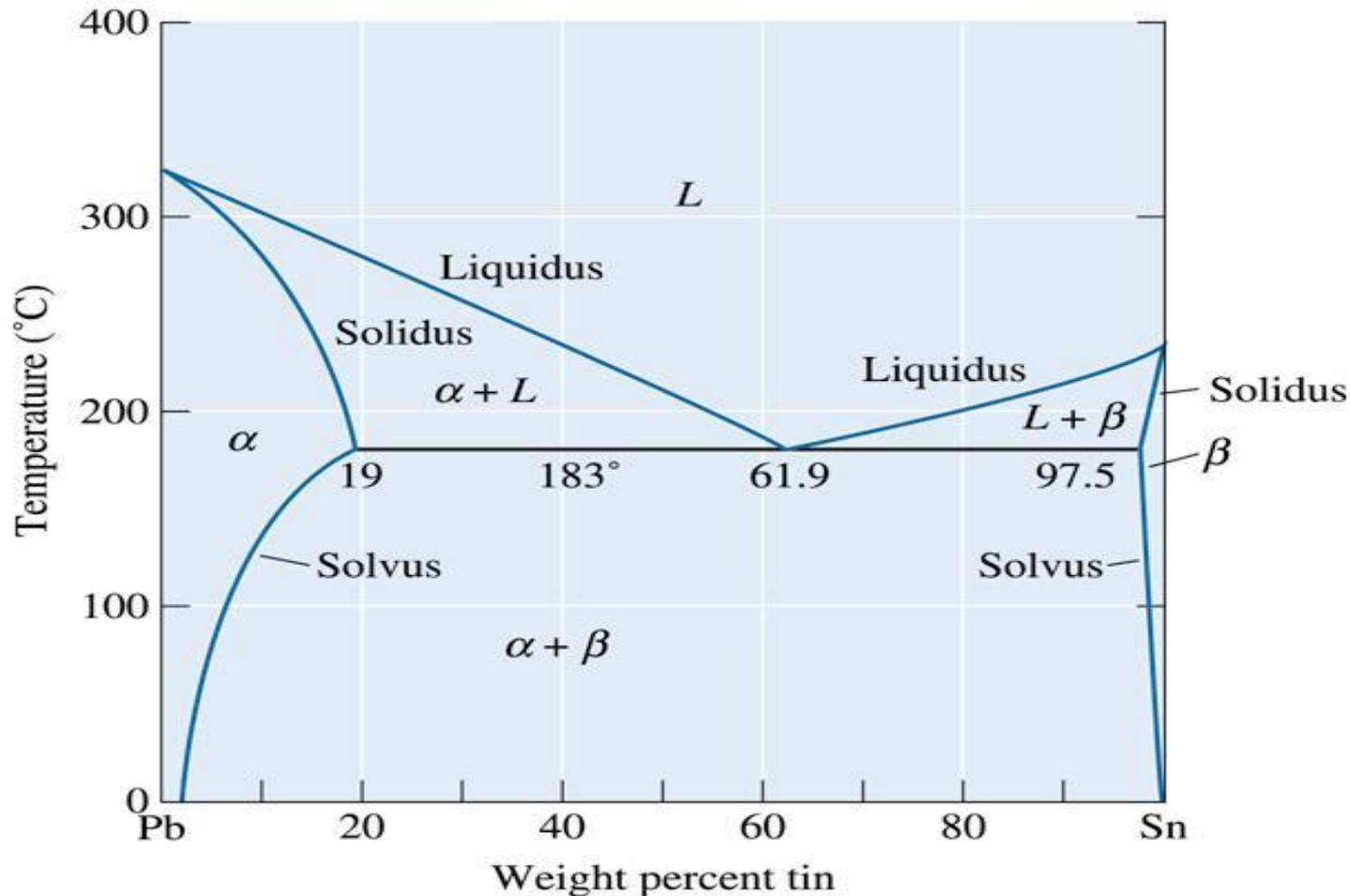
$\% \alpha = \frac{40 - 37}{50 - 37} \times 100 = 23\%$

– $1250^{\circ}C$: $\% L = \frac{45 - 40}{45 - 32} \times 100 = 38\%$

$\% \alpha = \frac{40 - 32}{45 - 32} \times 100 = 62\%$

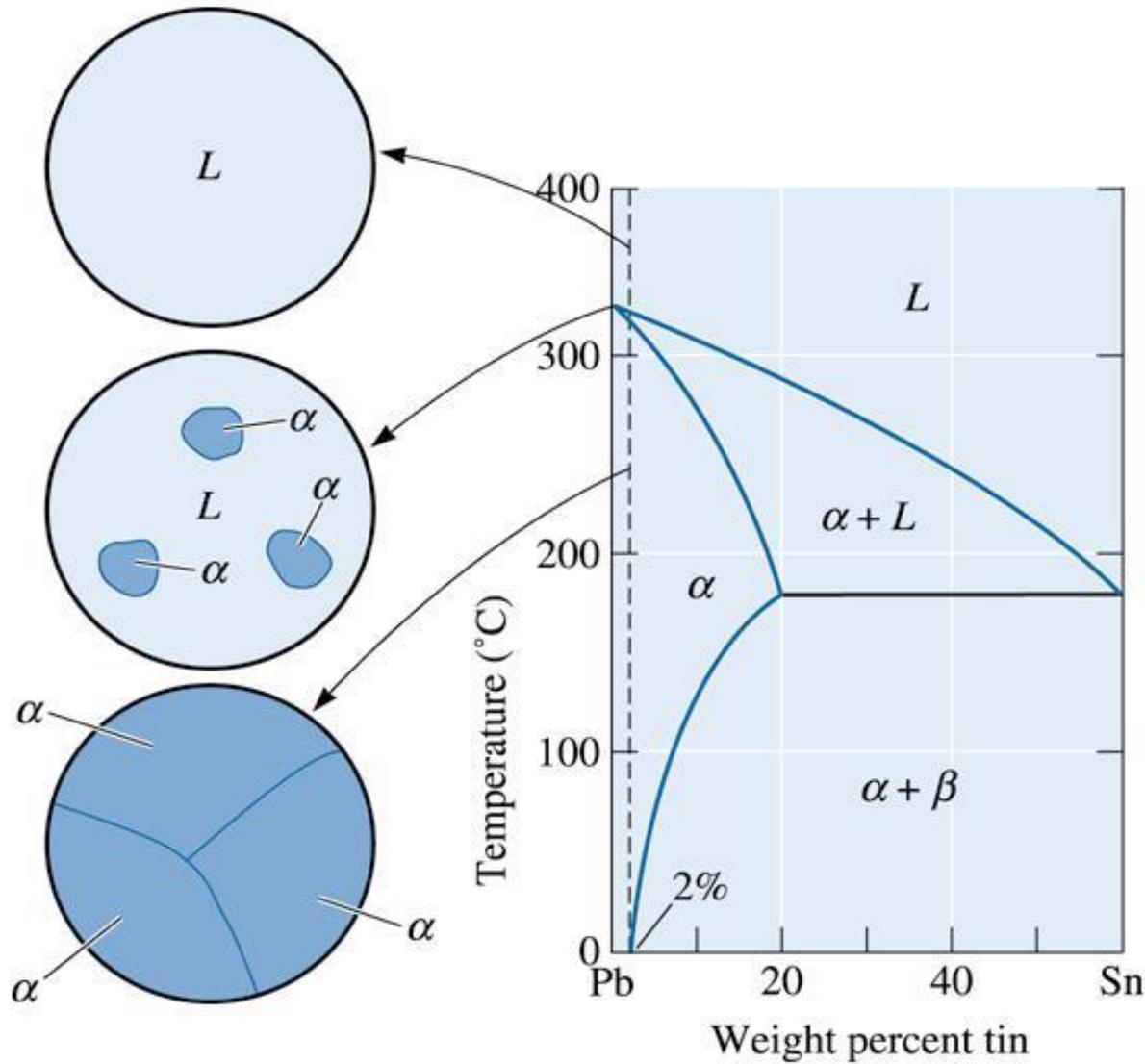
– $1200^{\circ}C$: $100\% \alpha$

Diagrama de Fases Eutético

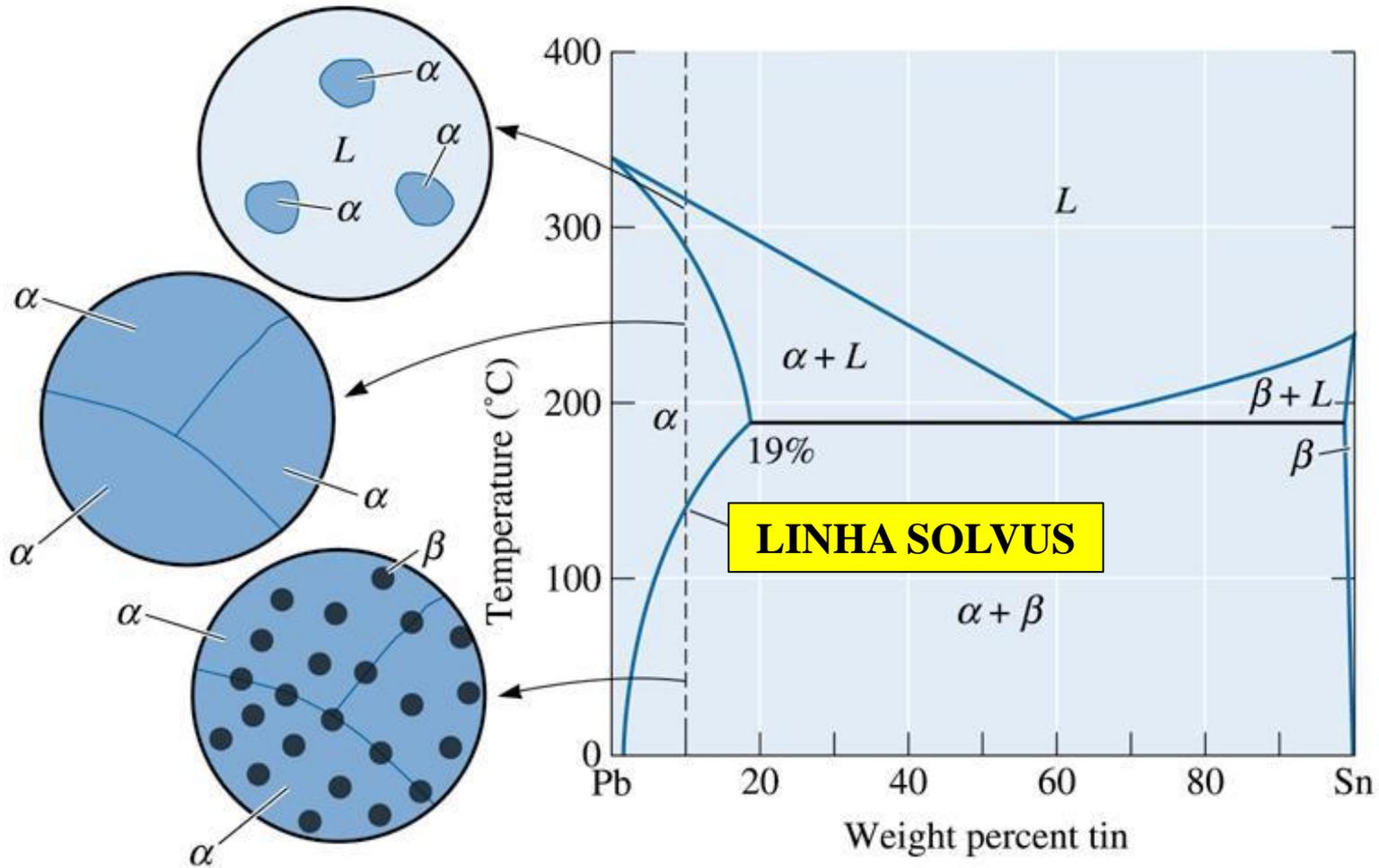


(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, Inc. is a trademark used herein under license.

Diagrama de fase Chumbo - Estanho.

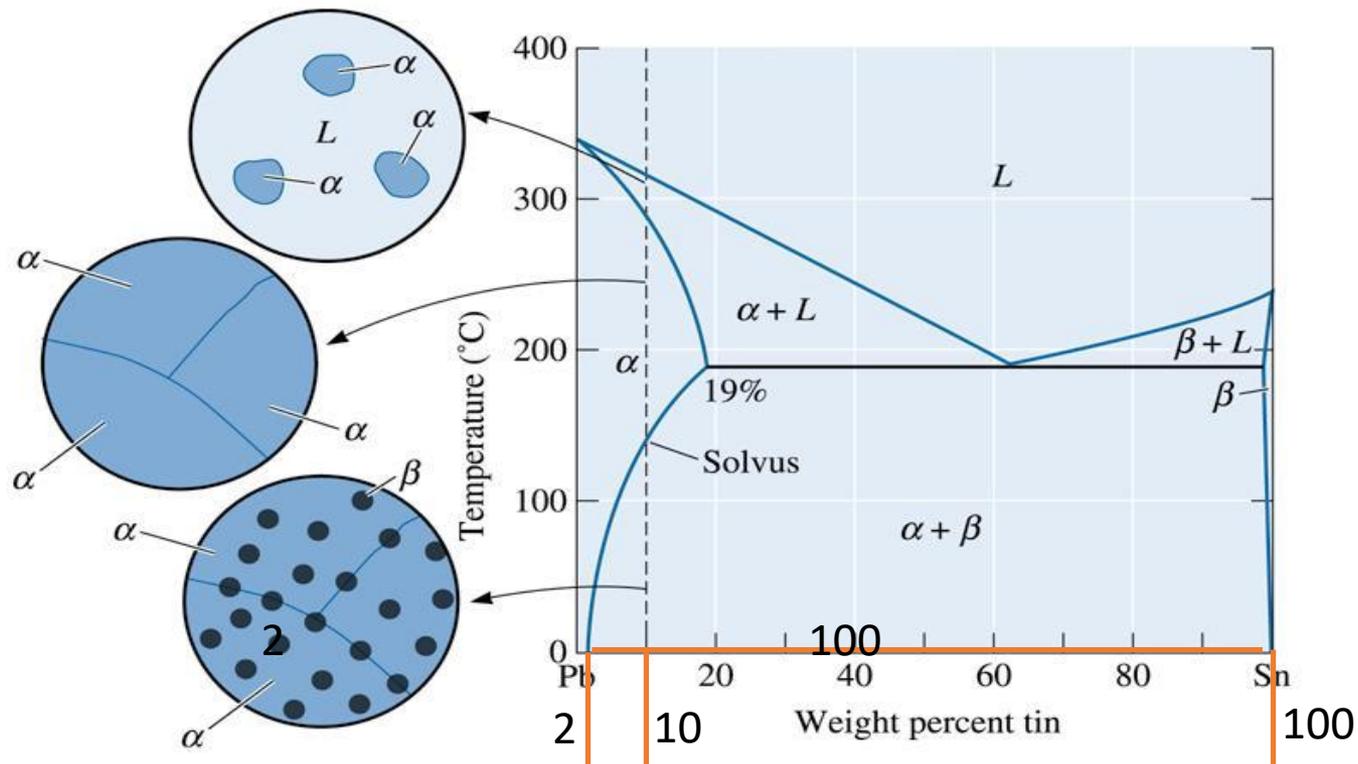


Solidificação e microestrutura de uma liga com Pb-2% Sn. A liga é uma solução sólida simples.



(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[™] is a trademark used herein under license.

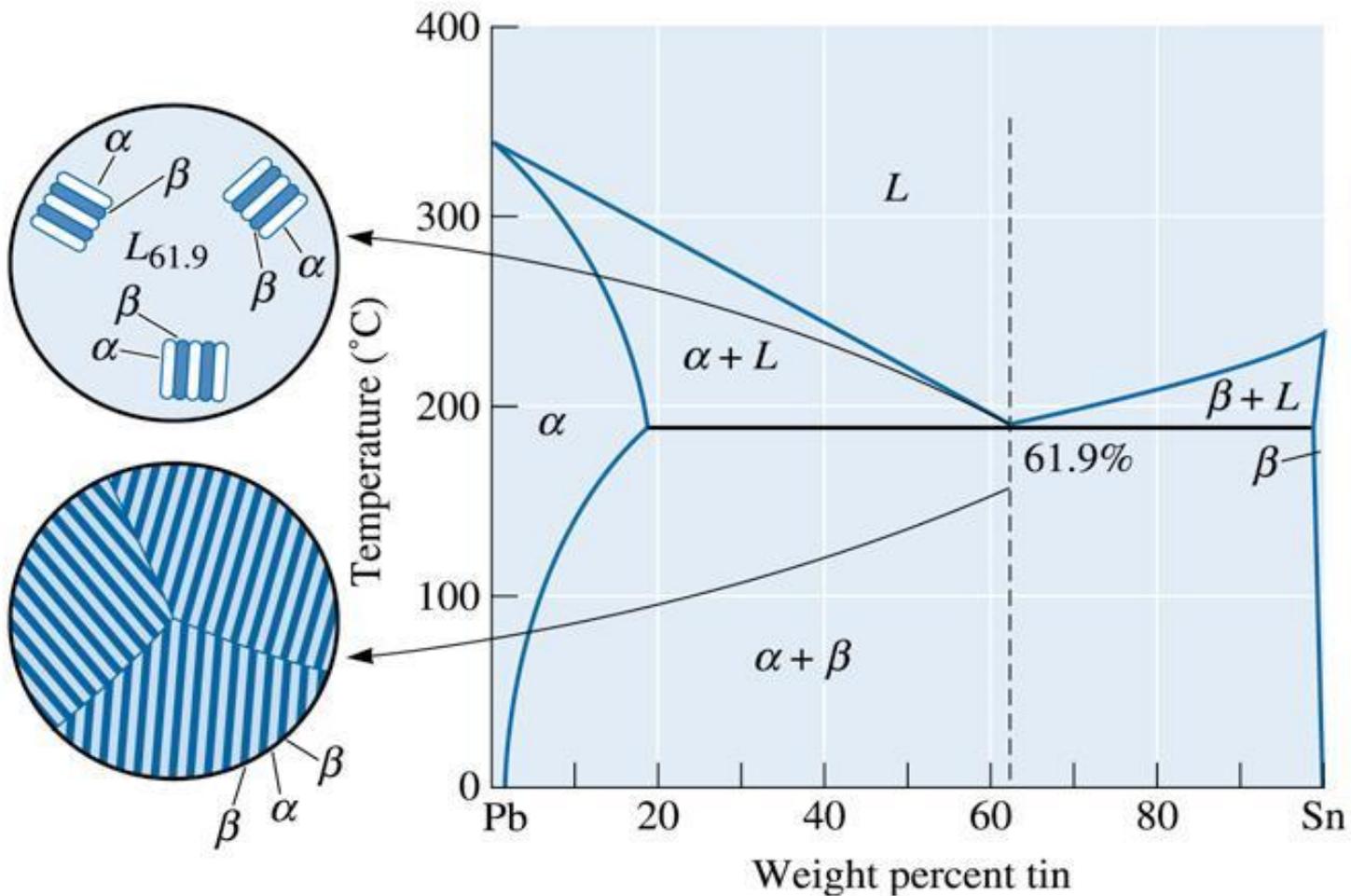
Solidificação, precipitação e microestrutura de uma liga Pb-10% Sn. Algum endurecimento por dispersão ocorre quando β precipita.



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

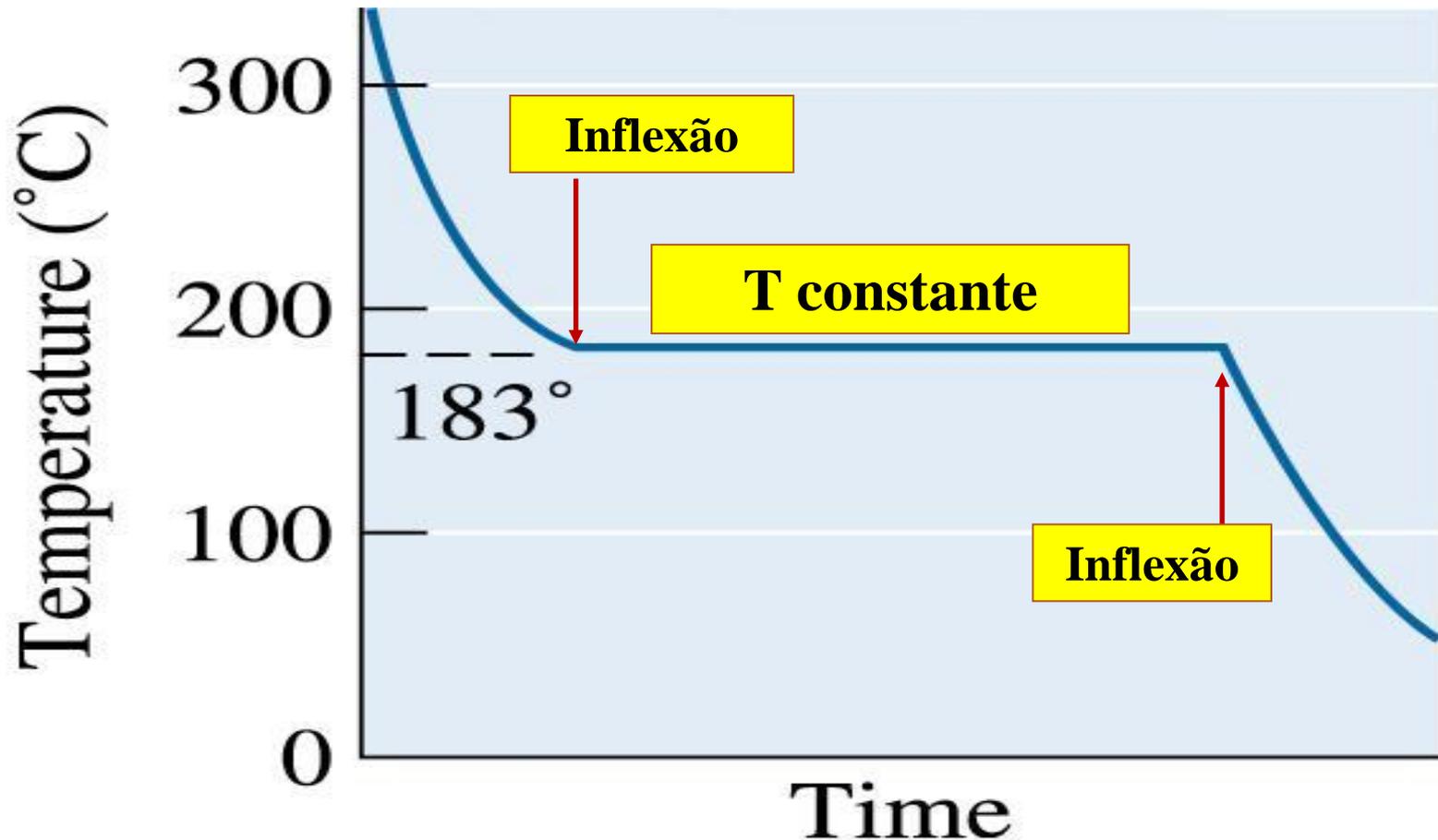
Em 0°C, a liga com 10% Sn possui as fases $\alpha + \beta$. Pela aplicação da regra da alavanca determine a porcentagem da fase β .

$$\% \beta = \frac{10 - 2}{100 - 2} \times 100 = 8.2\%$$



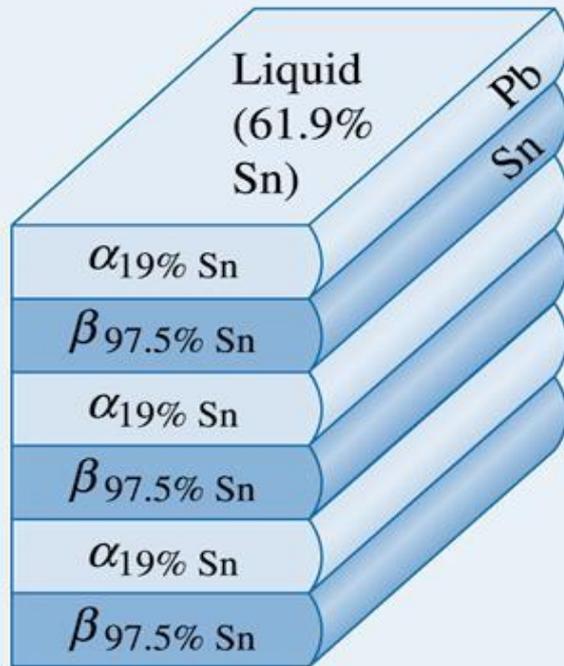
(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

A solidificação e microestrutura da liga eutética Pb-61.9% Sn.

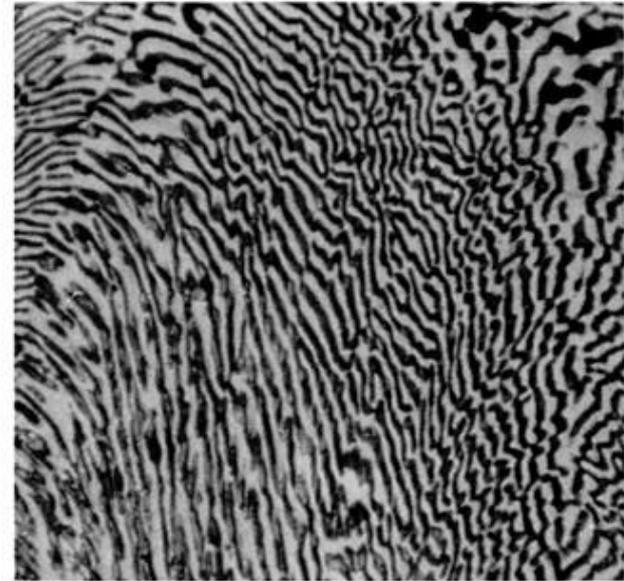


(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learningsm is a trademark used herein under license.

Curva de resfriamento para a liga eutética. Esta solidifica ou funde em um patamar de temperature (reação invariante: similar à substância pura.



(a)



(b)

(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

Redistribuição atômica durante o crescimento lamelar do eutético Pb – Sn (crescimento cooperativo).



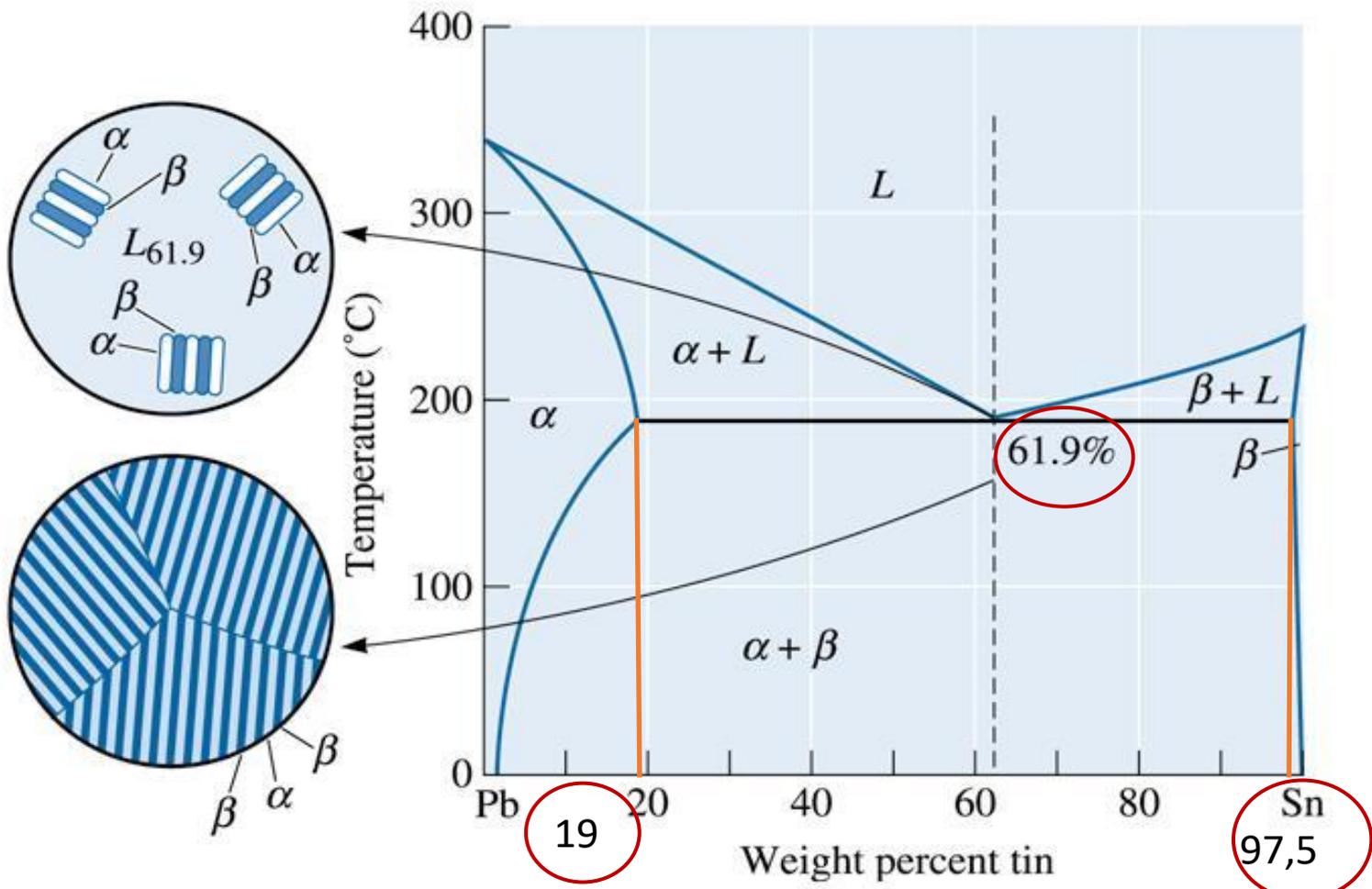
Exemplo



(a) Determine a **quantidade e composição** de cada fase na liga Pb – Sn na composição eutética, sendo que a **liga eutética contém 61,9% Sn**;

$$\alpha : (Pb - 19\% Sn) \quad \% \alpha = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19.0} \times 100 = 45.35\%$$

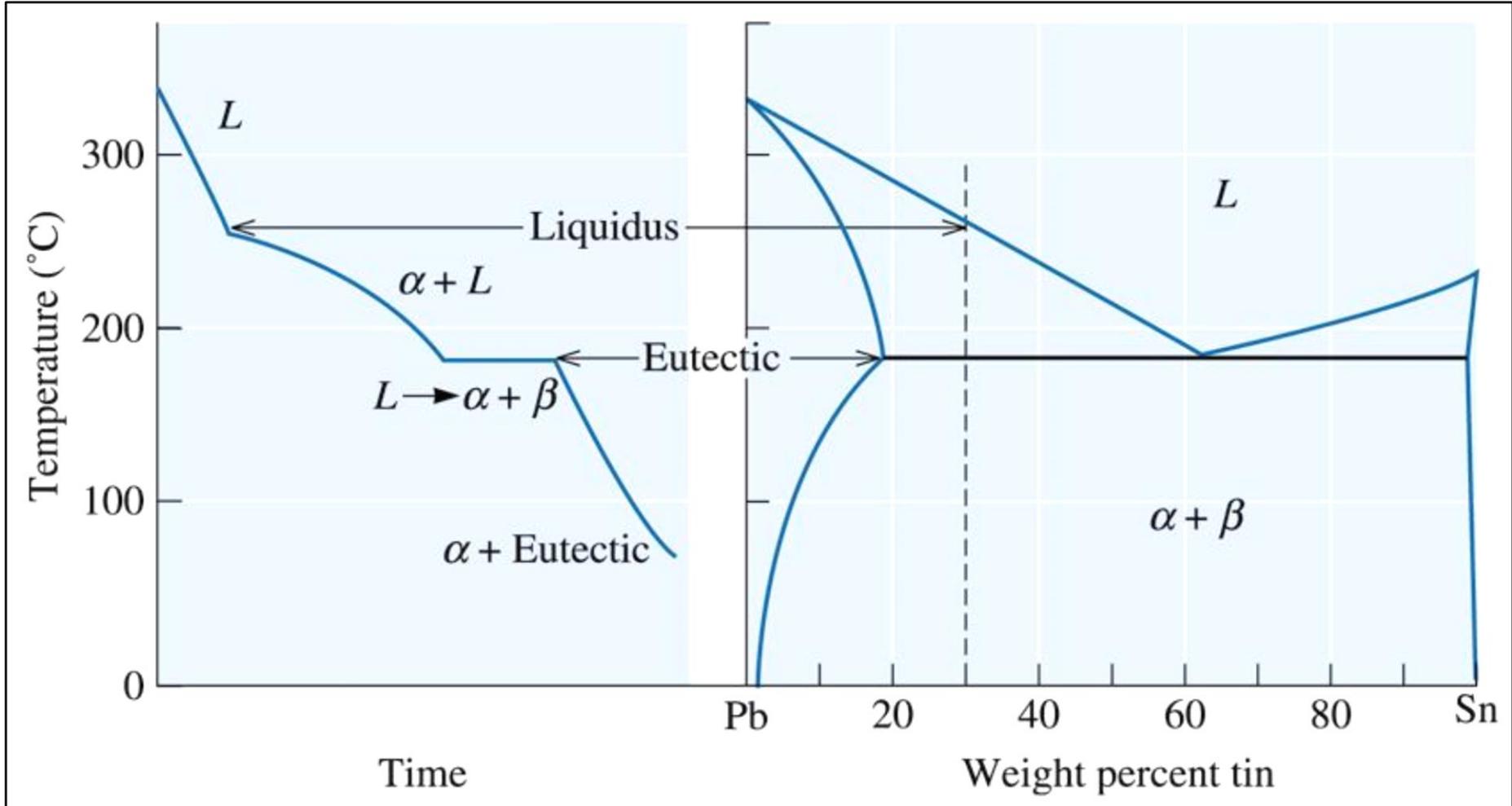
$$\beta : (Pb - 97.5\% Sn) \quad \% \beta = \frac{61.9 - 19.0}{97.5 - 19.0} \times 100 = 54.65\%$$

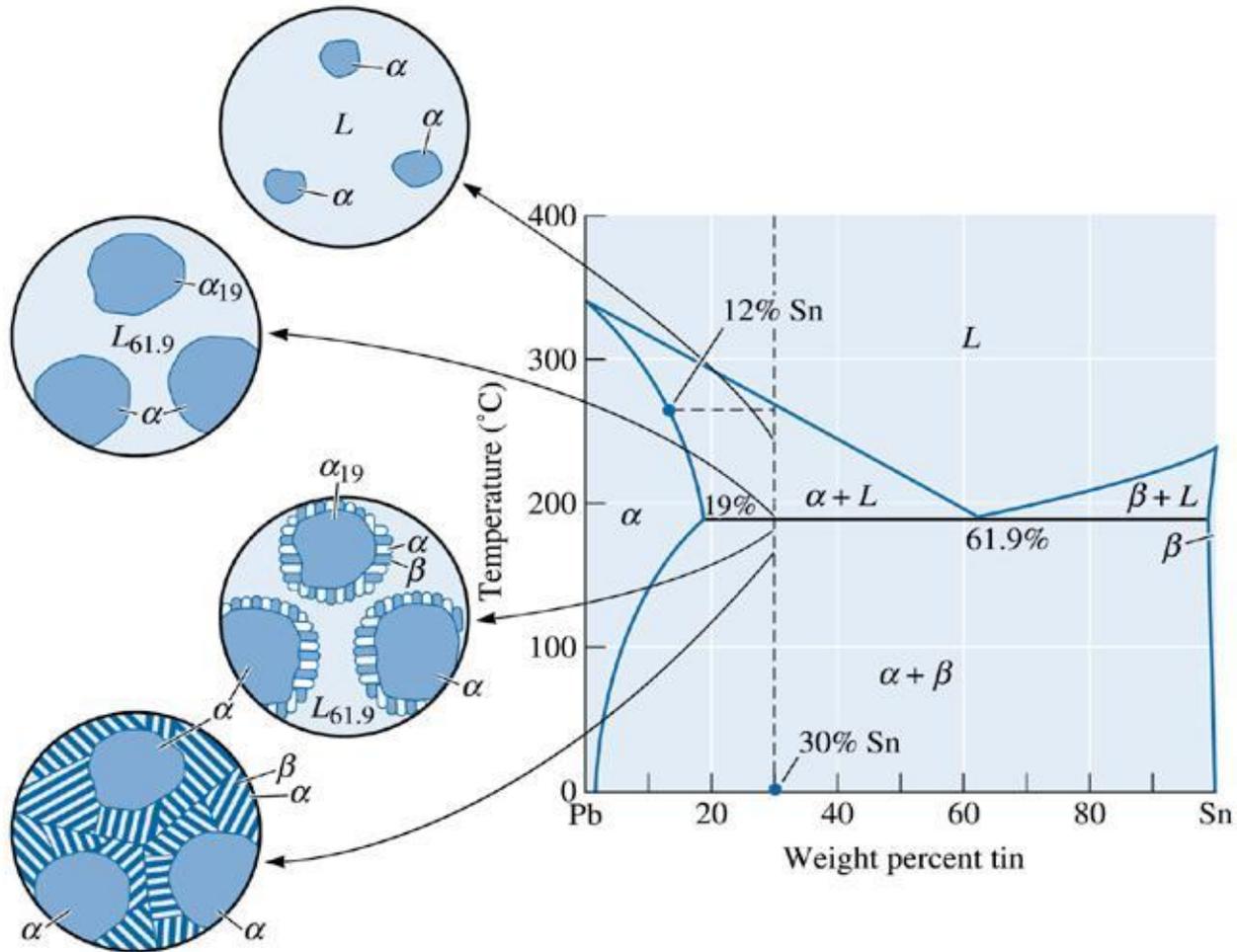


(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.

A solidificação e microestrutura da liga eutética Pb-61.9% Sn.

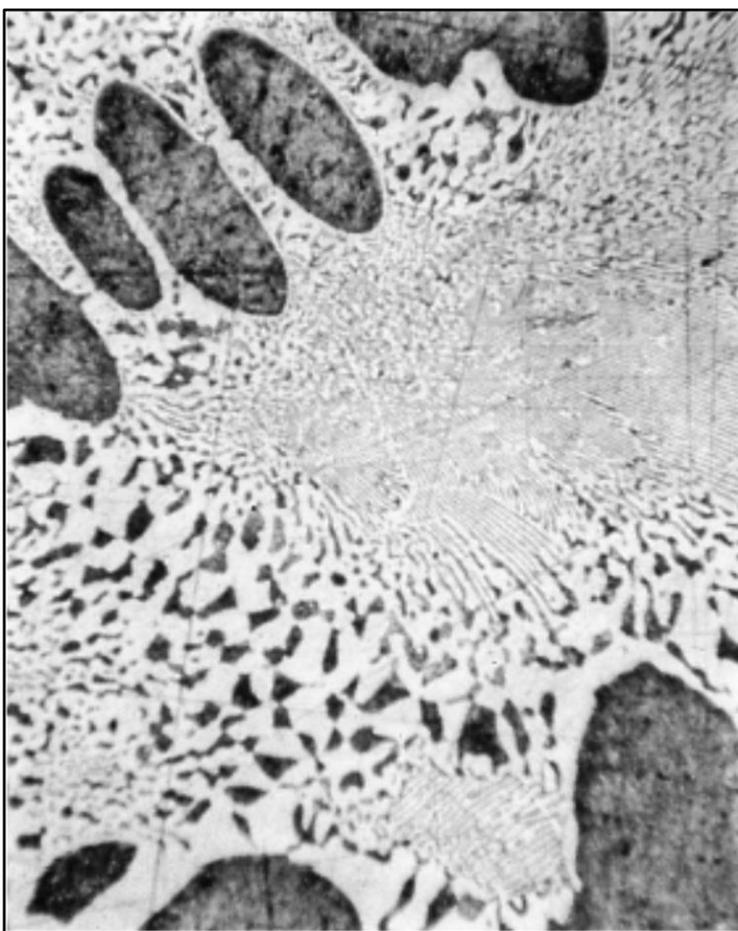
Ligas Hipoeutéticas



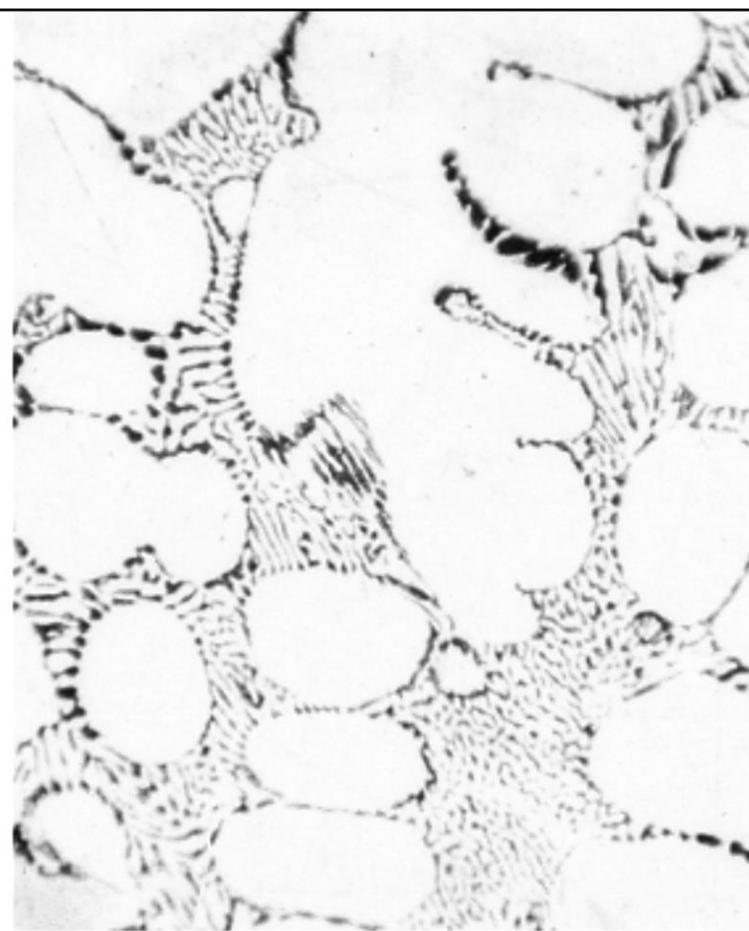


(c)2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning[®] is a trademark used herein under license.

Solidificação e microestrutura de uma liga hipoeutética (Pb-30% Sn).



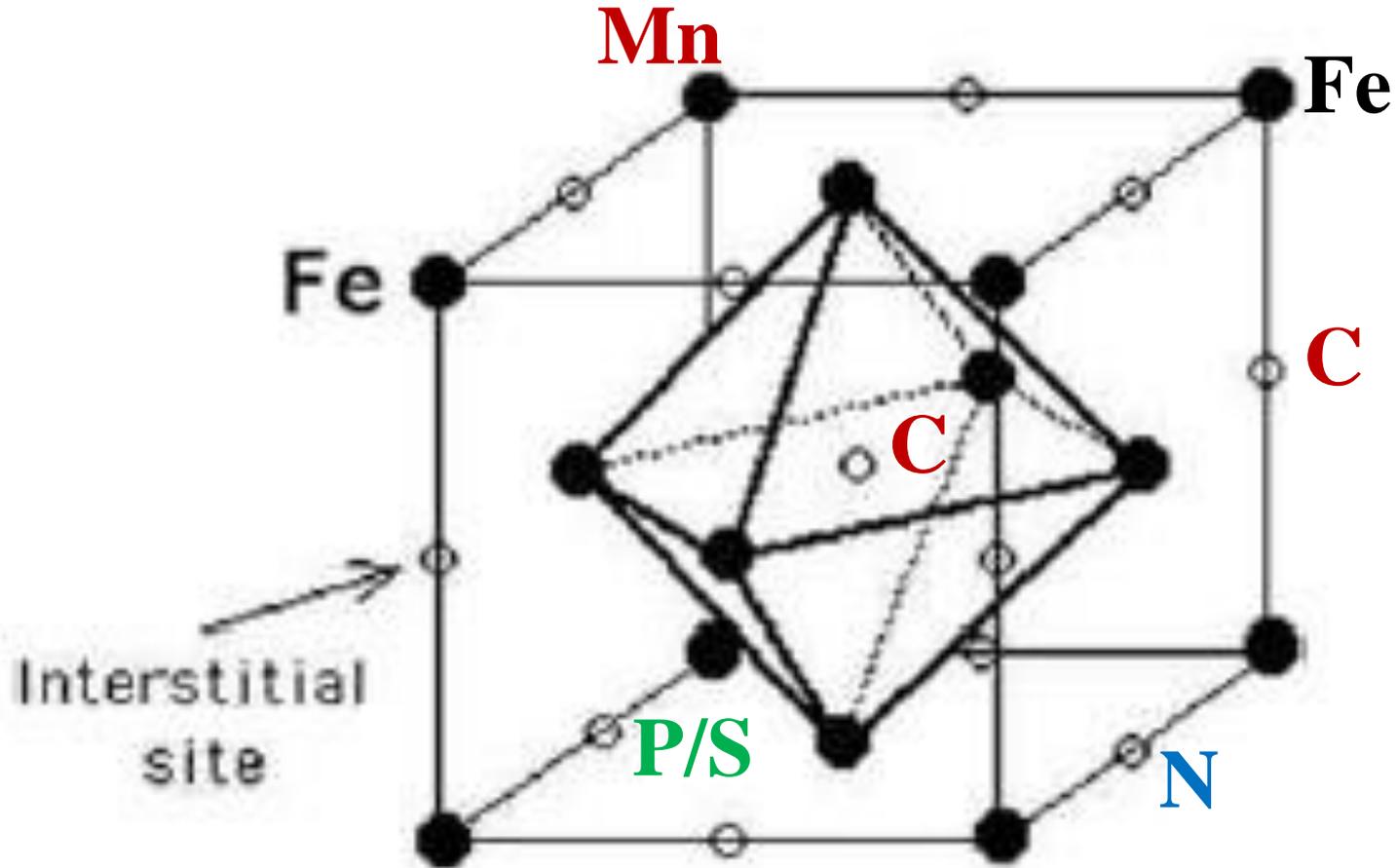
(a)



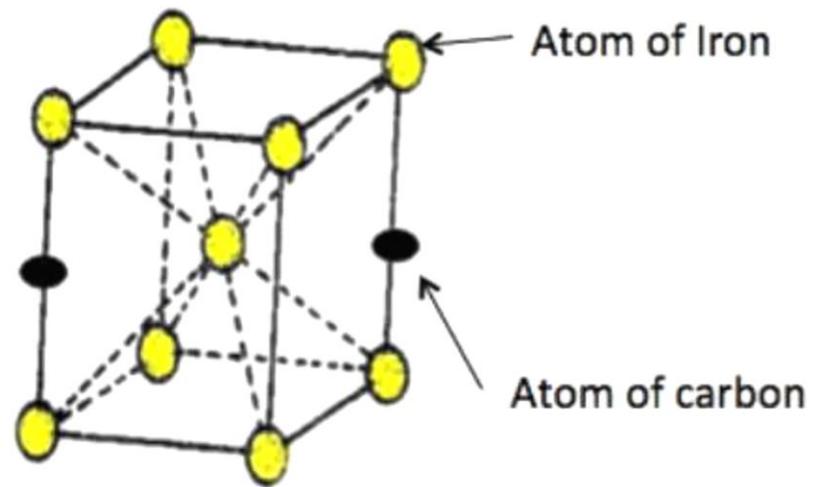
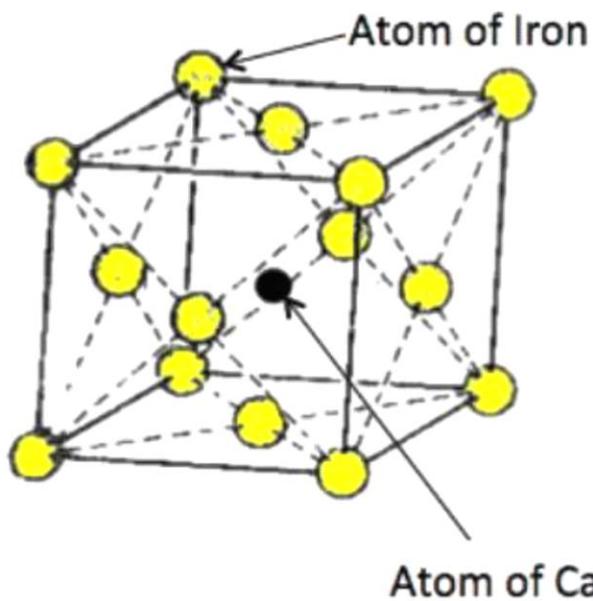
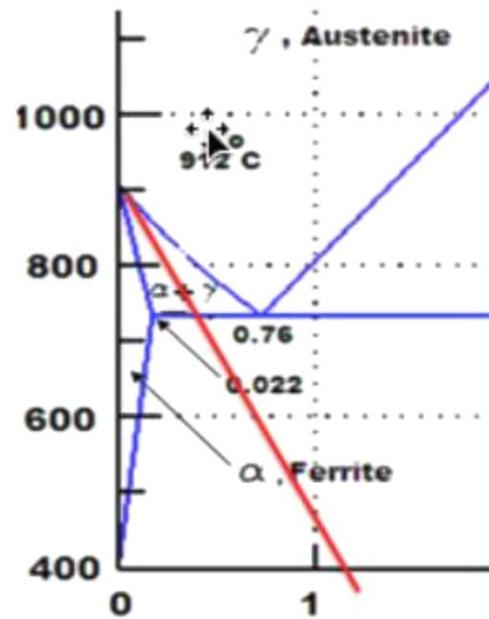
(b)

(a) Microestrutura de uma liga Pb – Sn hipoeutética . (b) Microestrutura de uma liga Pb – Sn hipereutética . O microconstituente escuro é rico em Pb, fase α , o microconstituente claro é rico em Sn, fase β , e a estrutura lamelar fina é o eutético .

O QUE É AÇO?



Fe~ 80/90%p, C: 0,008-2,00%p, Mn: 0,30-0,90%p, Pmáx: 0,05%p e Smáx: 0,05%p



FABRICAÇÃO DO AÇO E SUA CLASSIFICAÇÃO



FIM