

Diagrama de fases



Diagramas de fase

- Diagramas de fase são *mapas* que permitem prever a microestrutura de um material em função da temperatura e composição de cada componente.
- *Fase* é uma porção homogênea do material que tem propriedades físicas ou químicas uniformes:
 - **Ex: Mistura água/gelo - duas fases**
 - Quimicamente idênticas - H₂O
 - Fisicamente distintas - líquida/sólida
 - **Ex: Mistura água/açúcar com açúcar precipitado - duas**
 - Quimicamente distintas - solução H₂O/açúcar e açúcar puro
 - Fisicamente distintas - solução em fase líquida e fase sólida

Como exemplos de fases podemos citar:

-a água pode ser composta por três fases sólida, líquida e gasosa.

- o Fe, pode ser composto por quatro fases:

- acima de 3070°C gás
- $1530 - 3070^{\circ}\text{C}$ líquido
- $1400 - 1530^{\circ}\text{C}$ sólido (ferrita δ) - estrutura CCC**
- $910 - 1400^{\circ}\text{C}$ sólido (austenita γ) – estrutura CFC
- abaixo de 910°C sólido (ferrita α) – estrutura CCC**

**mesma fase



DIAGRAMAS DE FASES

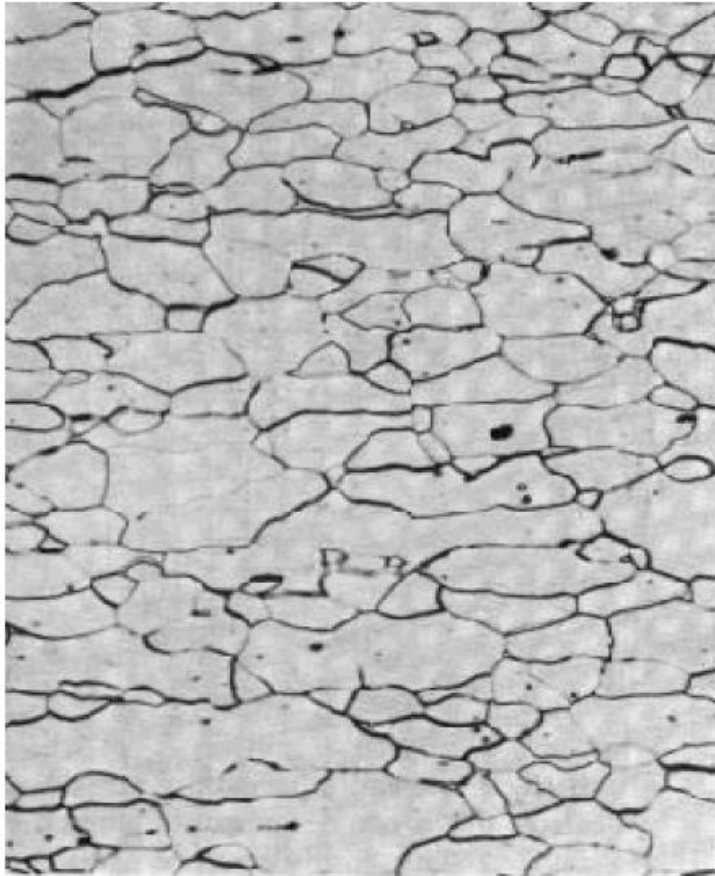
Representação gráfica de variáveis de estado associado com a microestrutura

Aplicação dos diagramas

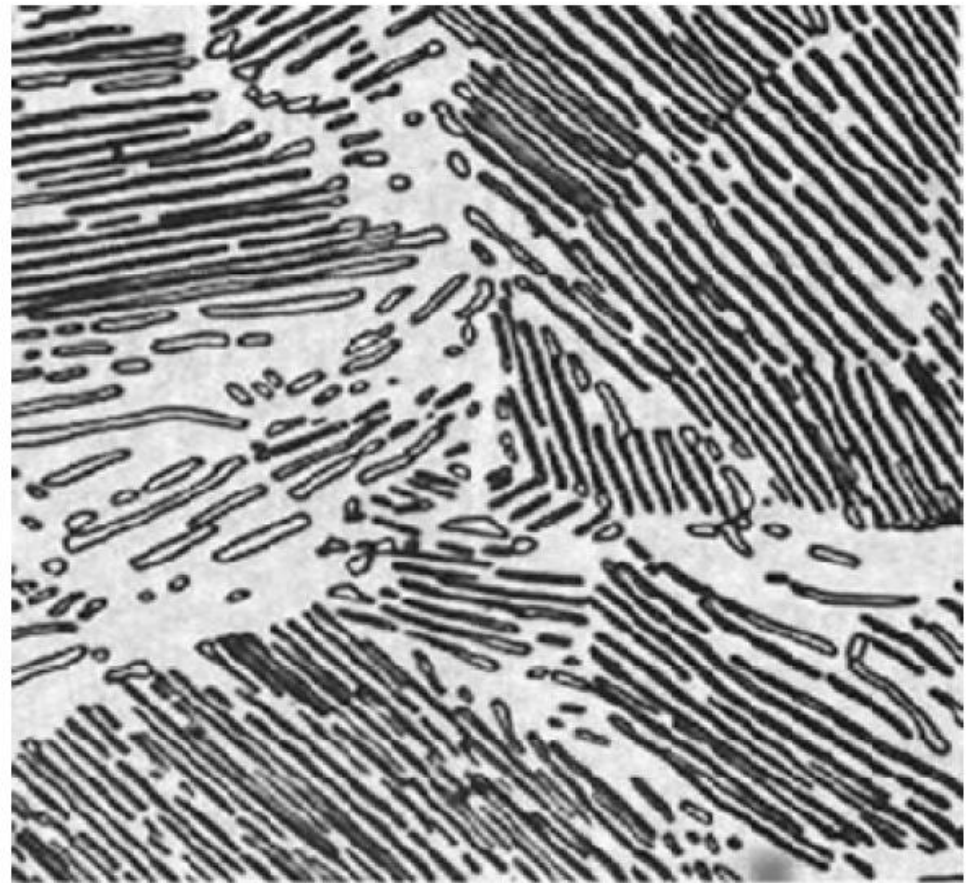
- prever quais fase se encontram em equilíbrio para uma dada composição a uma certa temperatura
- determinar a composição química de cada
- calcular a quantidade de cada fase
- calcular a temperatura inicial de formação do líquido
- determinar a solubilidade de um componente ou de uma fase em outra a diversas temperaturas



Exemplos



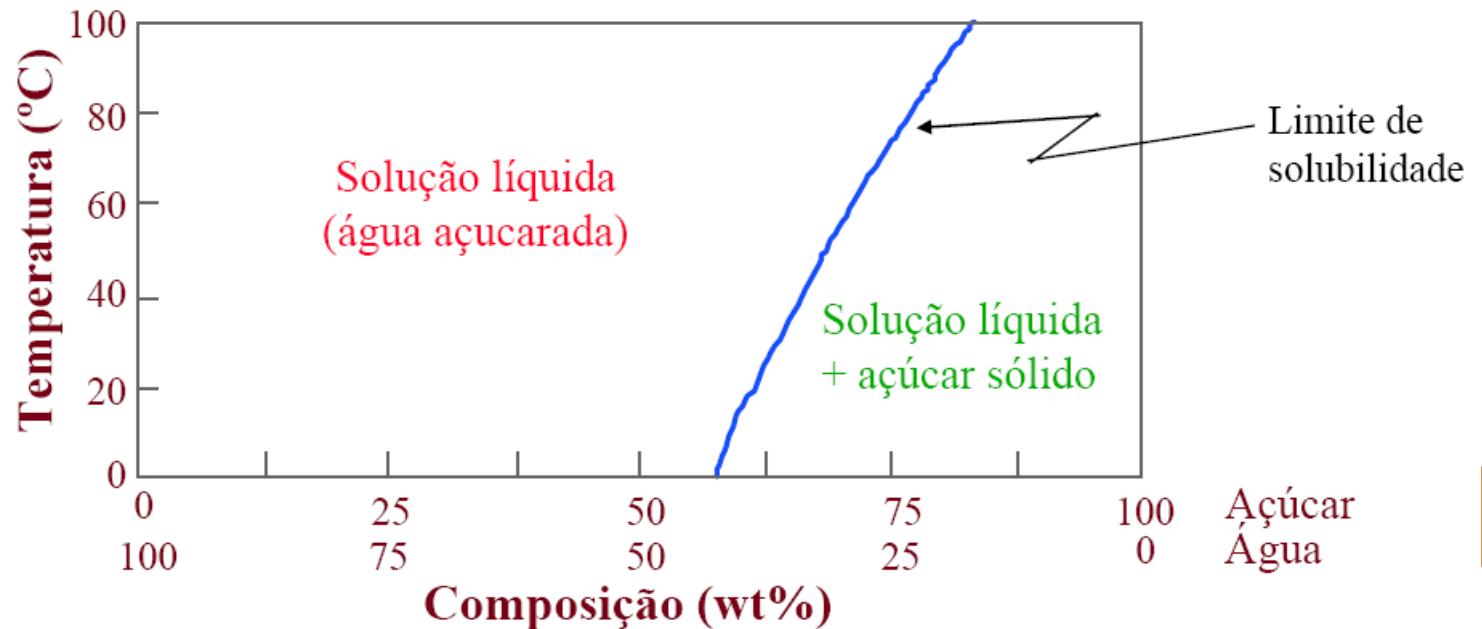
Material Poli-cristalino com fronteiras de grão aparentes.
Uma única fase



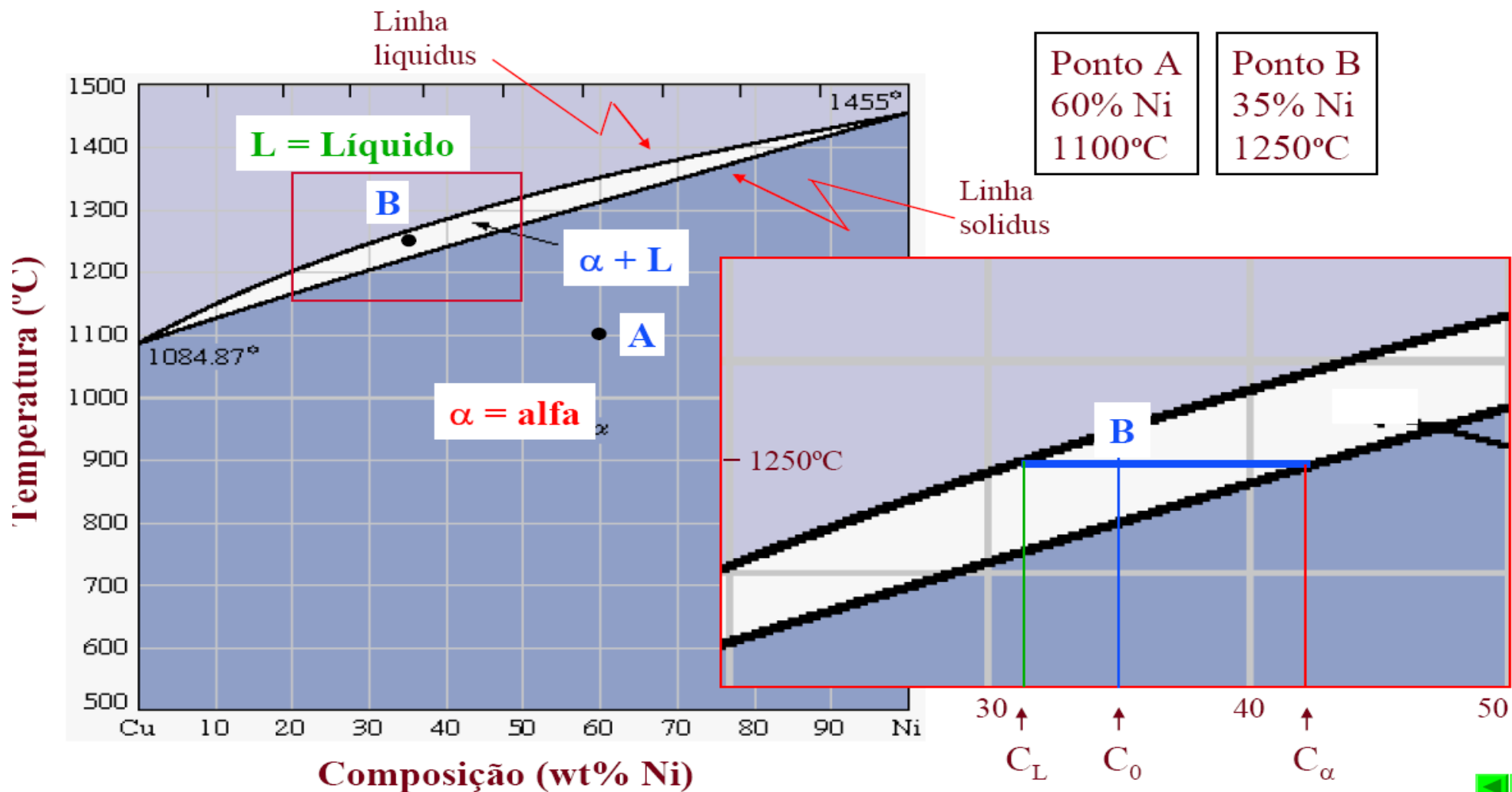
Micro-estrutura da perlita
Duas fases • Ferrita = α -Fe com Fe_3C
• Cementita = Fe_3C puro

Limite de solubilidade

- Corresponde a concentração máxima que se pode atingir de um soluto dentro de um solvente.
- O limite de solubilidade depende da temperatura. Em geral, cresce com a temperatura.



Diagramas binários

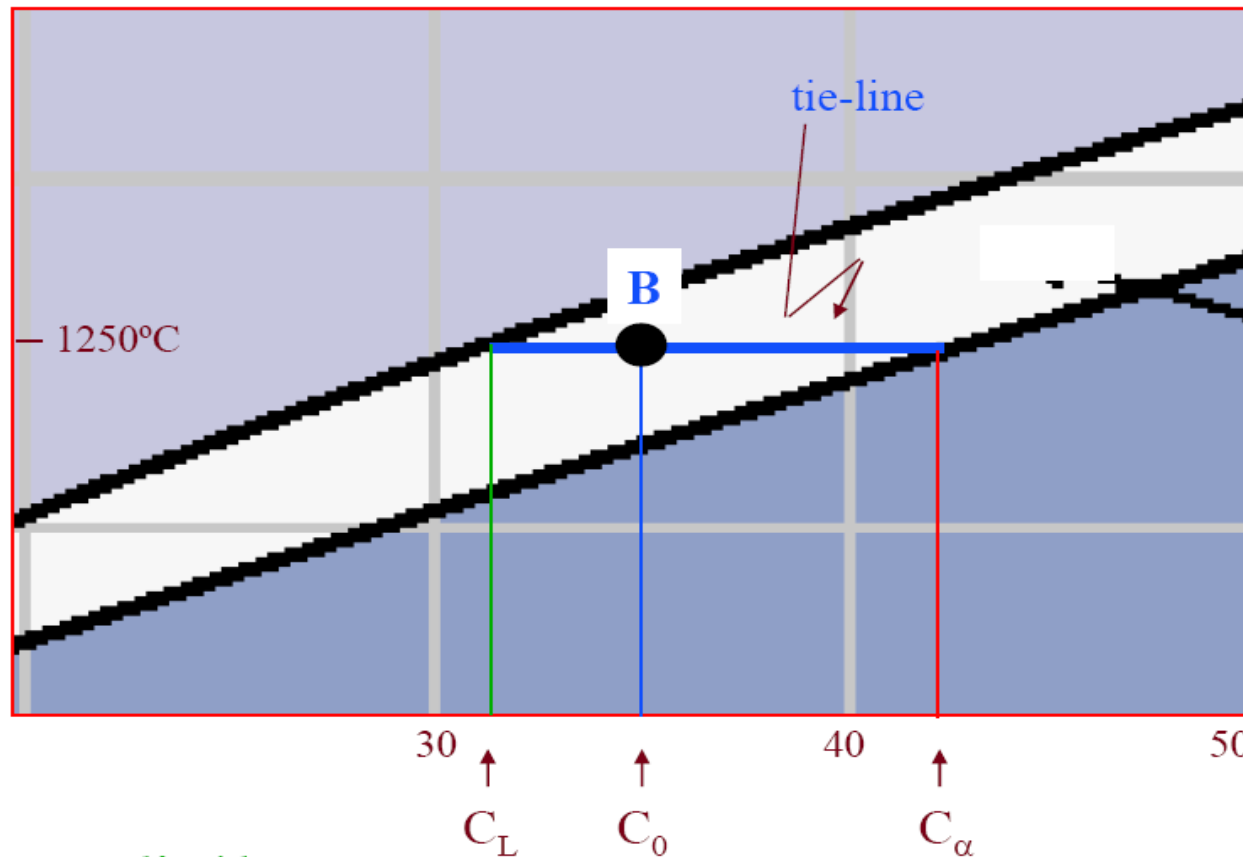


Interpretação dos diagramas

- Fases presentes
 - Para uma coordenada qualquer do diagrama, verifica-se quais fases estão presentes
 - Ponto A => apenas fase alfa
 - Ponto B => fase alfa e fase líquida
- Composição de cada fase
 - Para uma coordenada qualquer do diagrama, verifica-se quantas fases existem
 - Uma fase => trivial => composição lida direto do gráfico.
 - Duas fases => Usa-se o método da linha de conexão (tie-line)
 - A tie-line se estende de uma fronteira a outra
 - Marca-se as intersecções entre a tie-line e as fronteiras e verifica-se as concentrações correspondentes no eixo horizontal

Interpretação (cont.)

- Composição de cada fase (cont.)

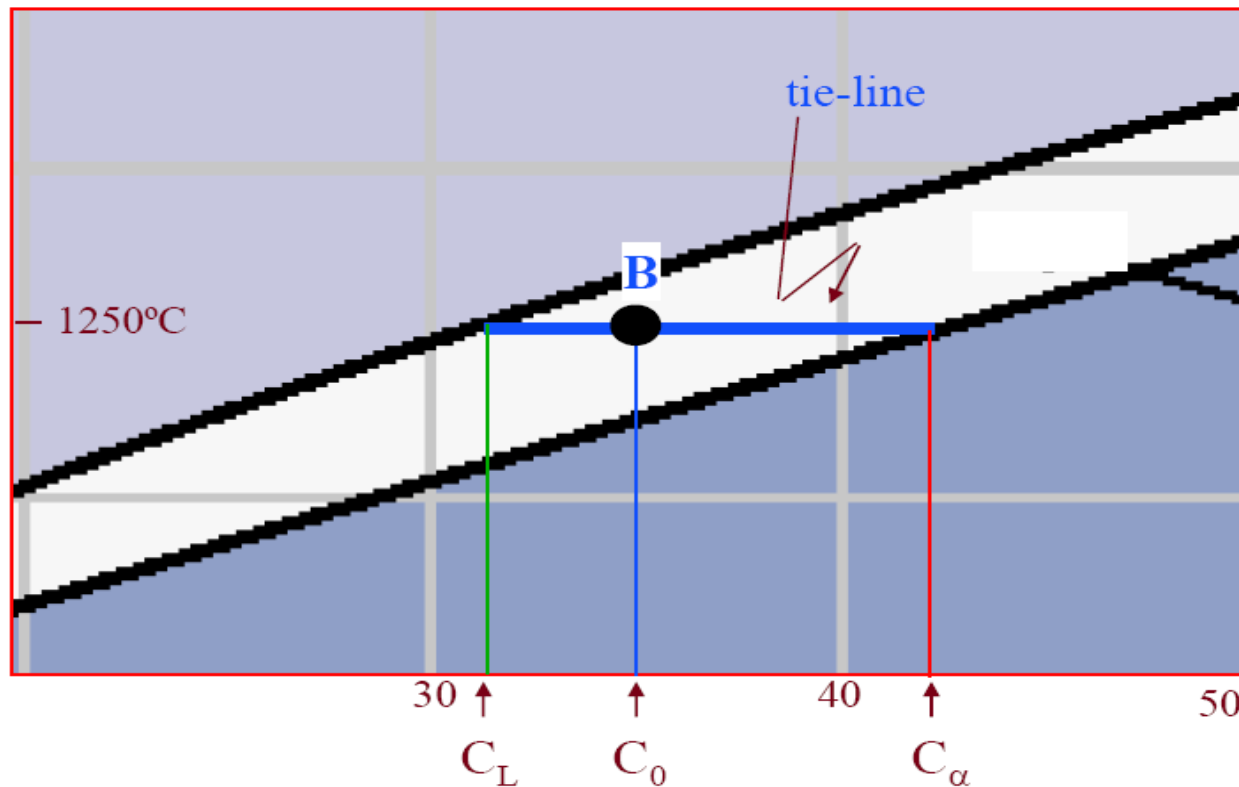


• Fase líquida
 $C_L = 32 \text{ wt\% Ni} - 68 \text{ wt\% Cu}$

• Fase alfa (solução sólida)
 $C_\alpha = 43 \text{ wt\% Ni} - 57 \text{ wt\% Cu}$

Interpretação (cont.)

- Determinação das frações de cada fase
 - Uma fase => trivial => 100% da própria fase
 - Duas fases => **Regra da Alavanca** (lever rule)



$$W_L = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} = \frac{43 - 35}{43 - 32} = 0.73$$

$$W_\alpha = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} = \frac{35 - 32}{43 - 32} = 0.27$$

Lógica da regra da alavanca

- A regra da alavanca nada mais é do que a solução de duas equações simultâneas de balanço de massa
 - Com apenas duas fases presentes, a soma das suas frações tem que ser 1
 - $W_{\alpha} + W_L = 1$
 - A massa de um dos componentes (p.ex. Ni) que está presente em ambas as fases deve ser igual a massa deste componente na liga como um todo
 - $W_{\alpha}C_{\alpha} + W_L C_L = C_0$
- A regra da alavanca, na verdade, deveria ser chamada de regra da alavanca invertida.

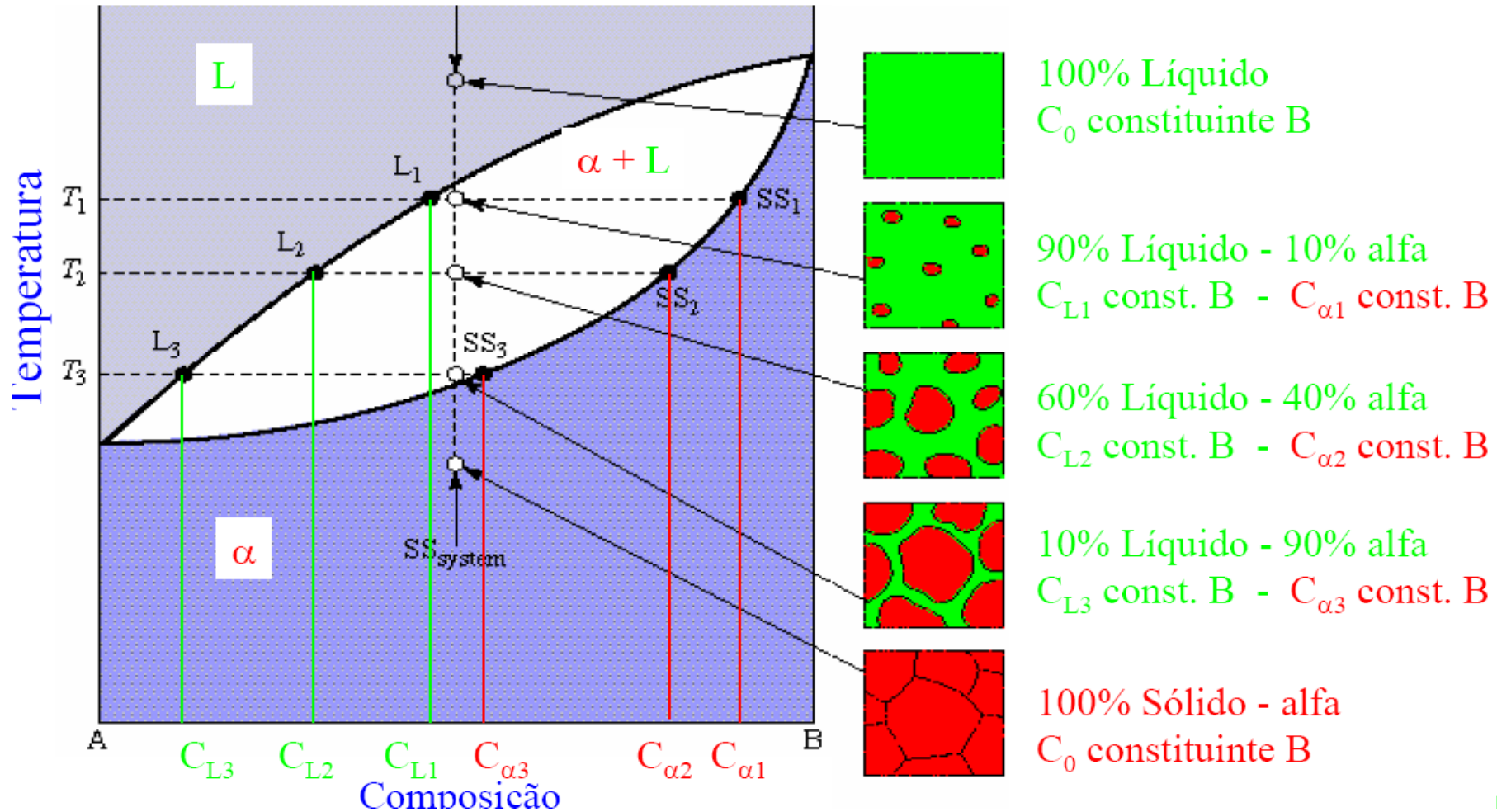
Diagramas de fase e microestrutura

- Até agora nós estudamos diagramas de fase isomorfos, nos quais existe uma faixa de temperaturas em que há completa miscibilidade de um constituinte no outro.
- Outra condição implicitamente utilizada até agora é de que os diagramas são de equilíbrio. Isto quer dizer que qualquer variação de temperatura ocorre lentamente o suficiente para permitir um rearranjo entre as fases através de processos difusionais. Também quer dizer que as fases presentes a uma dada temperatura são estáveis.




Diagramas de fase e microestrutura

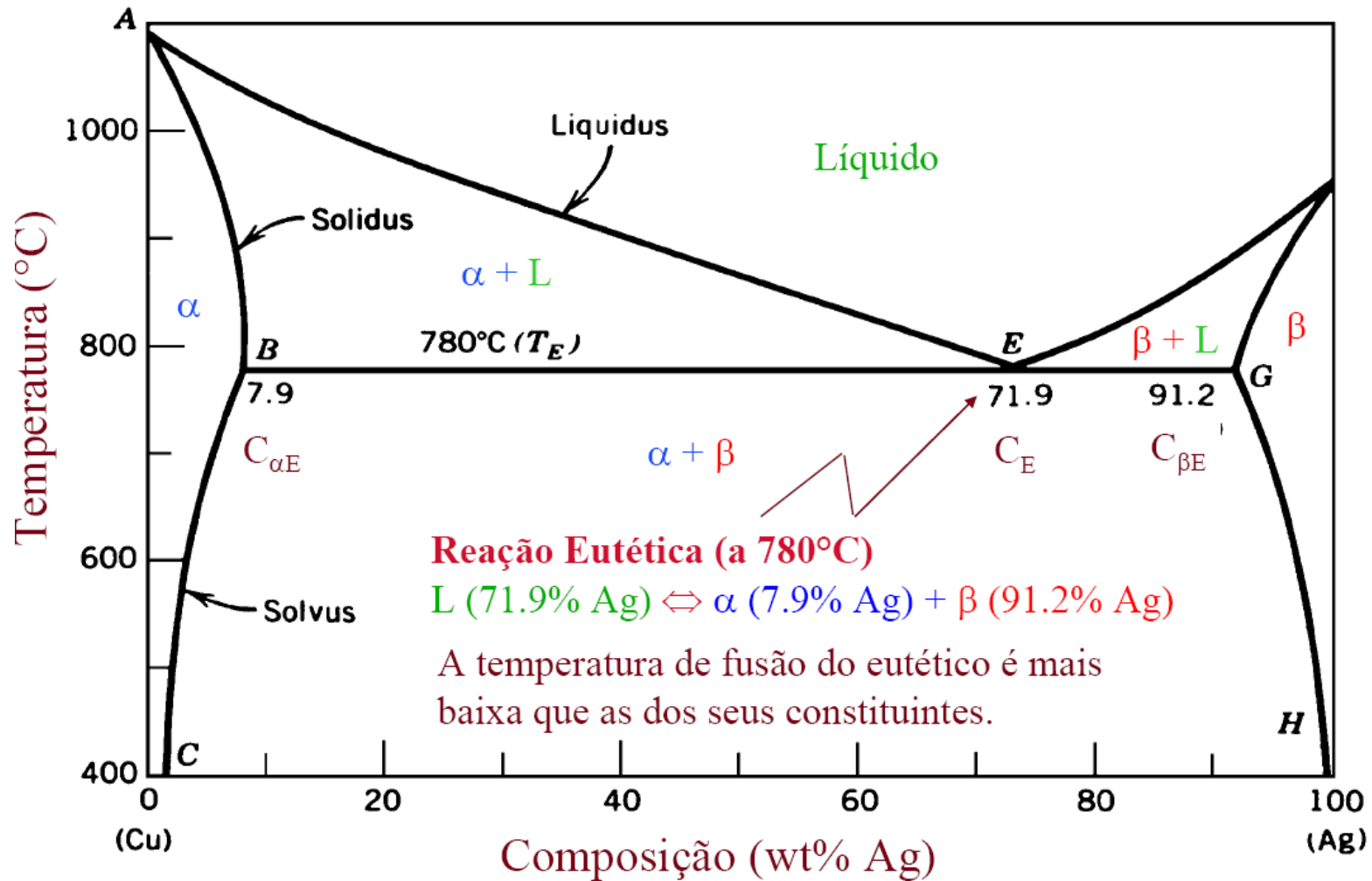
- Evolução microestrutural



Não-equilíbrio e segregação

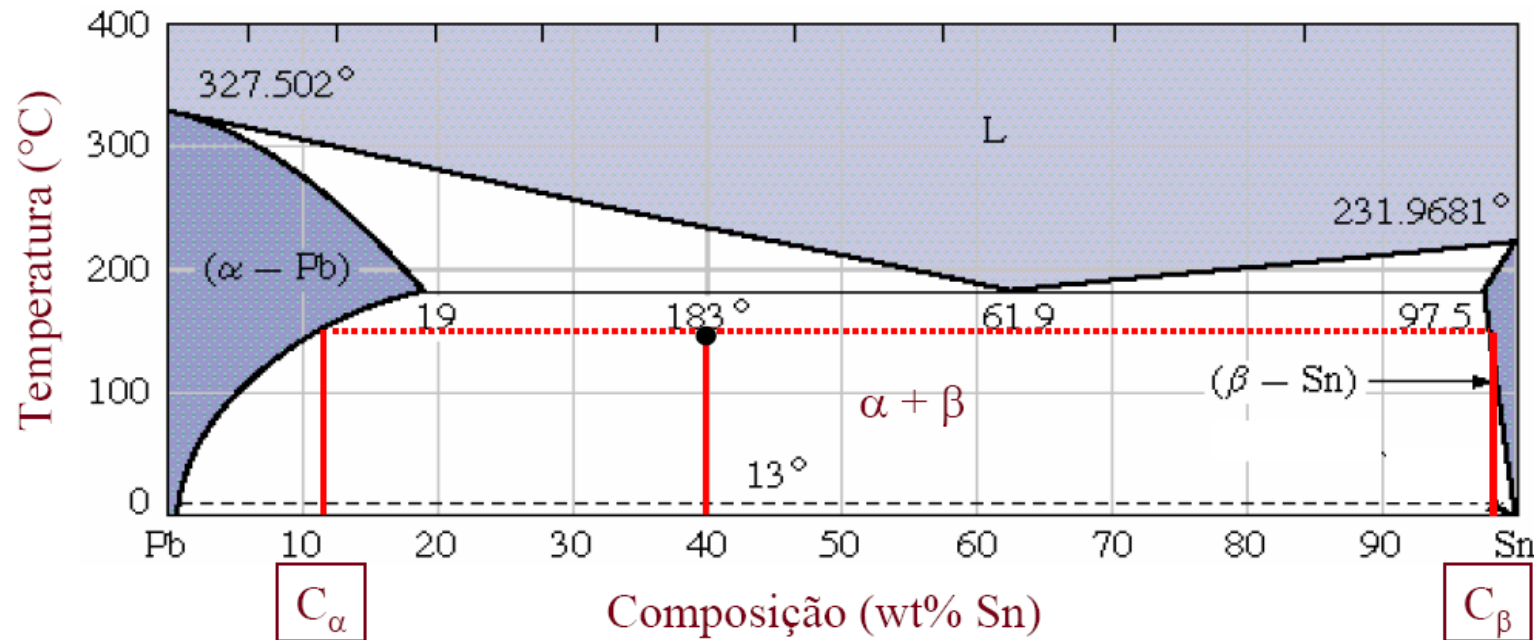
- Durante o resfriamento, ocorrem mudanças na composição das duas fases.
 - Estas mudanças dependem de difusão, que é um processo lento na solução sólida.
 - Na prática não vale a pena manter taxas tão lentas de resfriamento, o que implica que as estruturas obtidas não são exatamente as descritas até agora.
 - Assim, a região central de cada grão vai ser rica no constituinte de alto ponto de fusão. A concentração do outro constituinte aumenta em direção ao contorno de grão.
 - Isto implica em uma maior sensibilidade das fronteiras à temperatura. No aquecimento elas derreterão e o material se esfacelará.
- 

Sistemas binários eutéticos



Exemplo: Solda (Pb-Sn)

- Para uma liga de 40%wt Sn-60%wt Pb a 150°C
 - Quais são as fases presentes, suas composições e proporções ?



Fases Presentes:

α e β

Composições:

$C_\alpha \approx 11\%$ Sn

$C_\beta \approx 99\%$ Sn

Proporções:

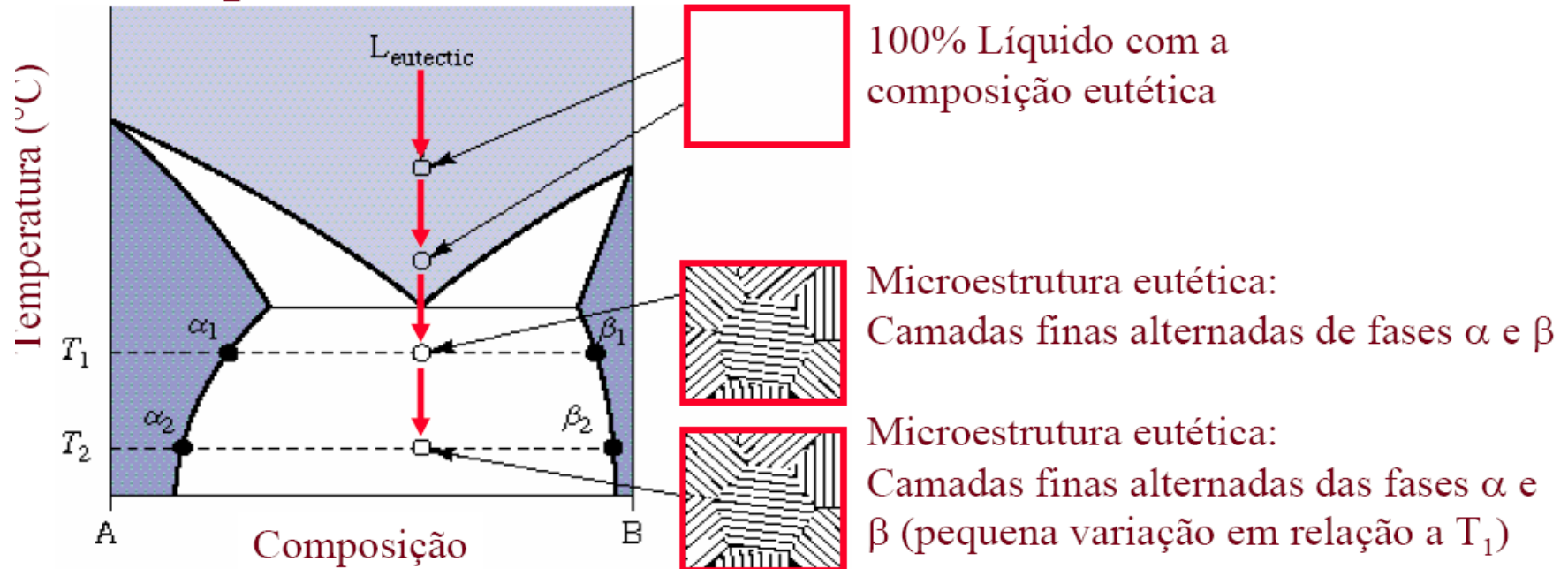
$$W_\alpha = (C_\beta - C_0) / (C_\beta - C_\alpha) = 0.67$$

$$W_\beta = 1 - W_\alpha = 0.33$$



Microestrutura em eutéticos

- Composição eutética

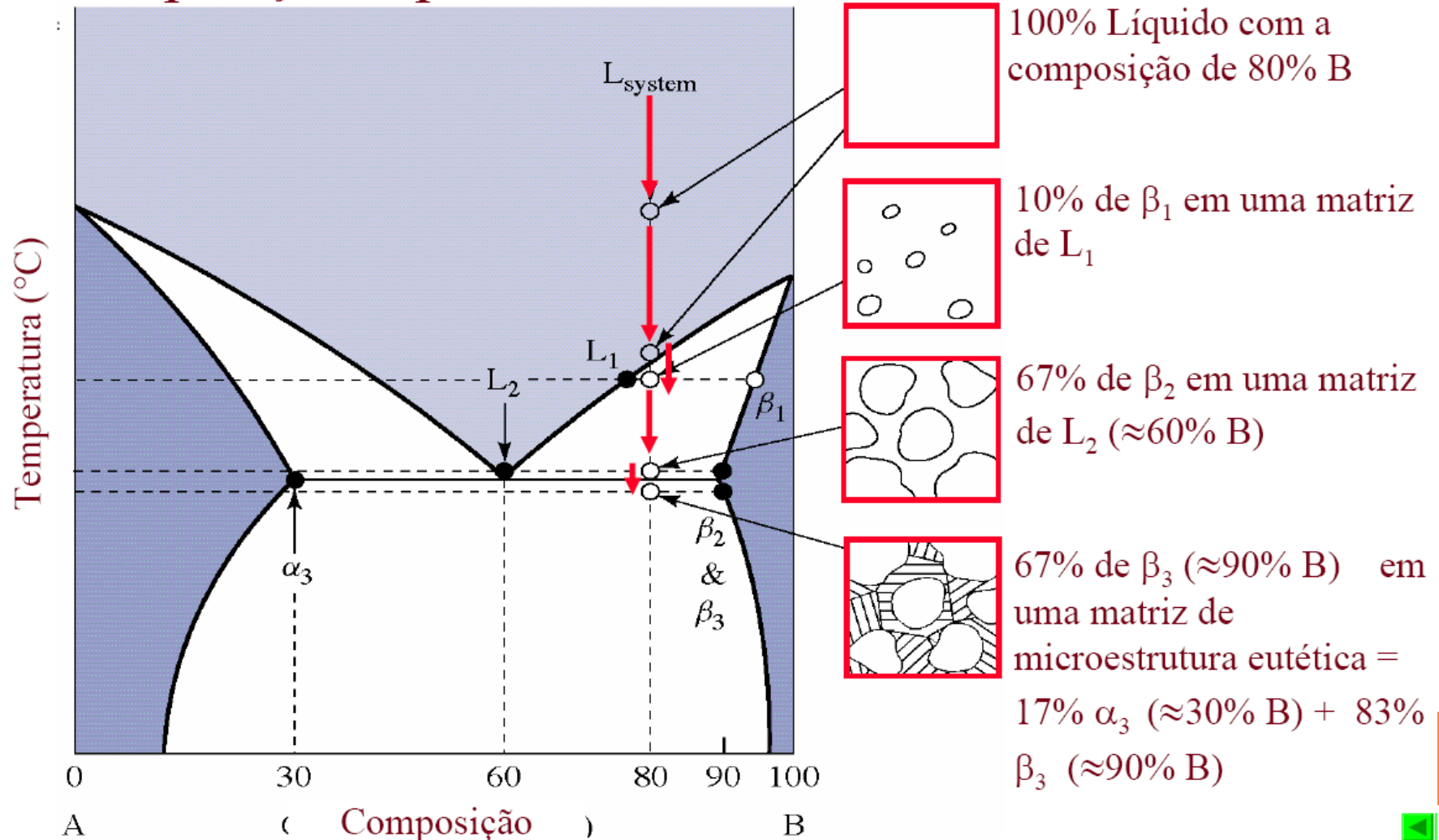


A transição eutética é rápida. Assim, não há tempo para ocorrer difusão substancial. A segregação de átomos de tipo A e B tem que se dar em pequena escala de distâncias.



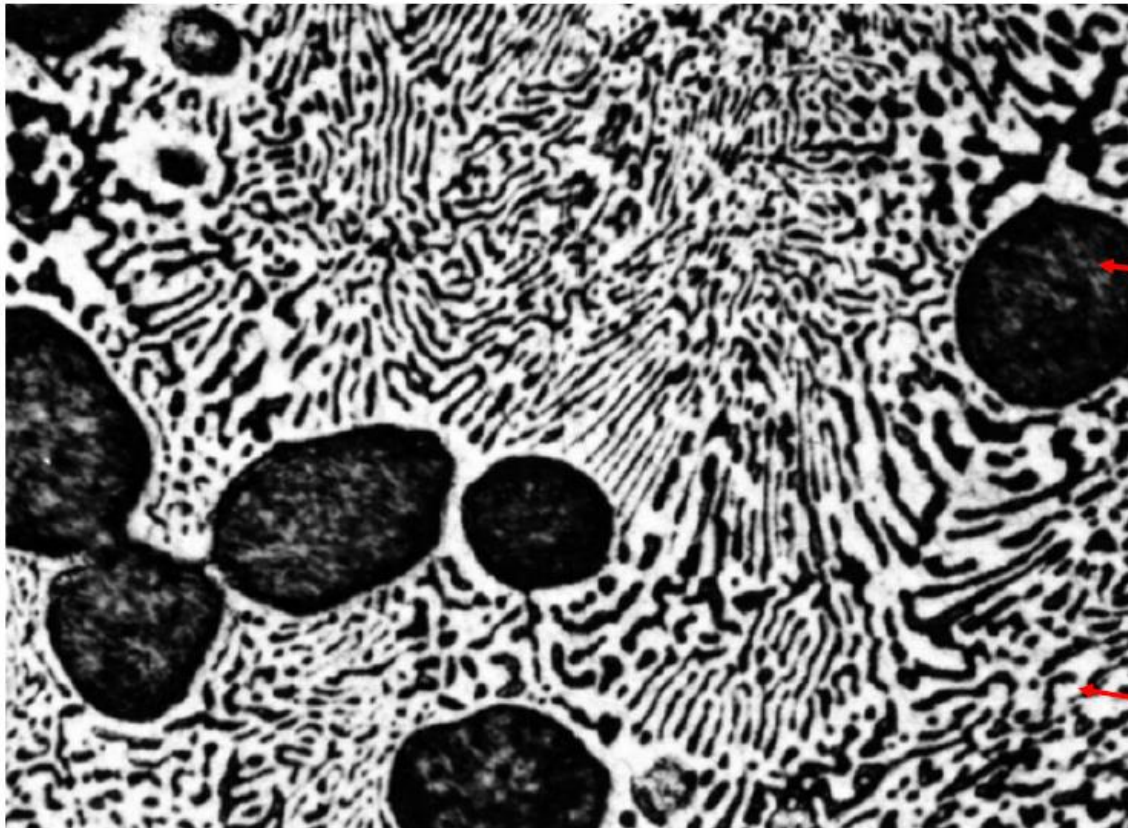
Microestrutura em eutéticos (cont.)

- Composição hipereutética



Microestrutura em eutéticos (cont.)

- A microestrutura para uma composição hipoeutética é simétrica à da hipereutética



Fase α (ou β) primária,
formada por solidificação
paulatina a partir da fase
líquida, acima da
temperatura eutética
(proeutética)

Estrutura eutética

Microestrutura em eutéticos (cont.)

- Composição abaixo da eutética

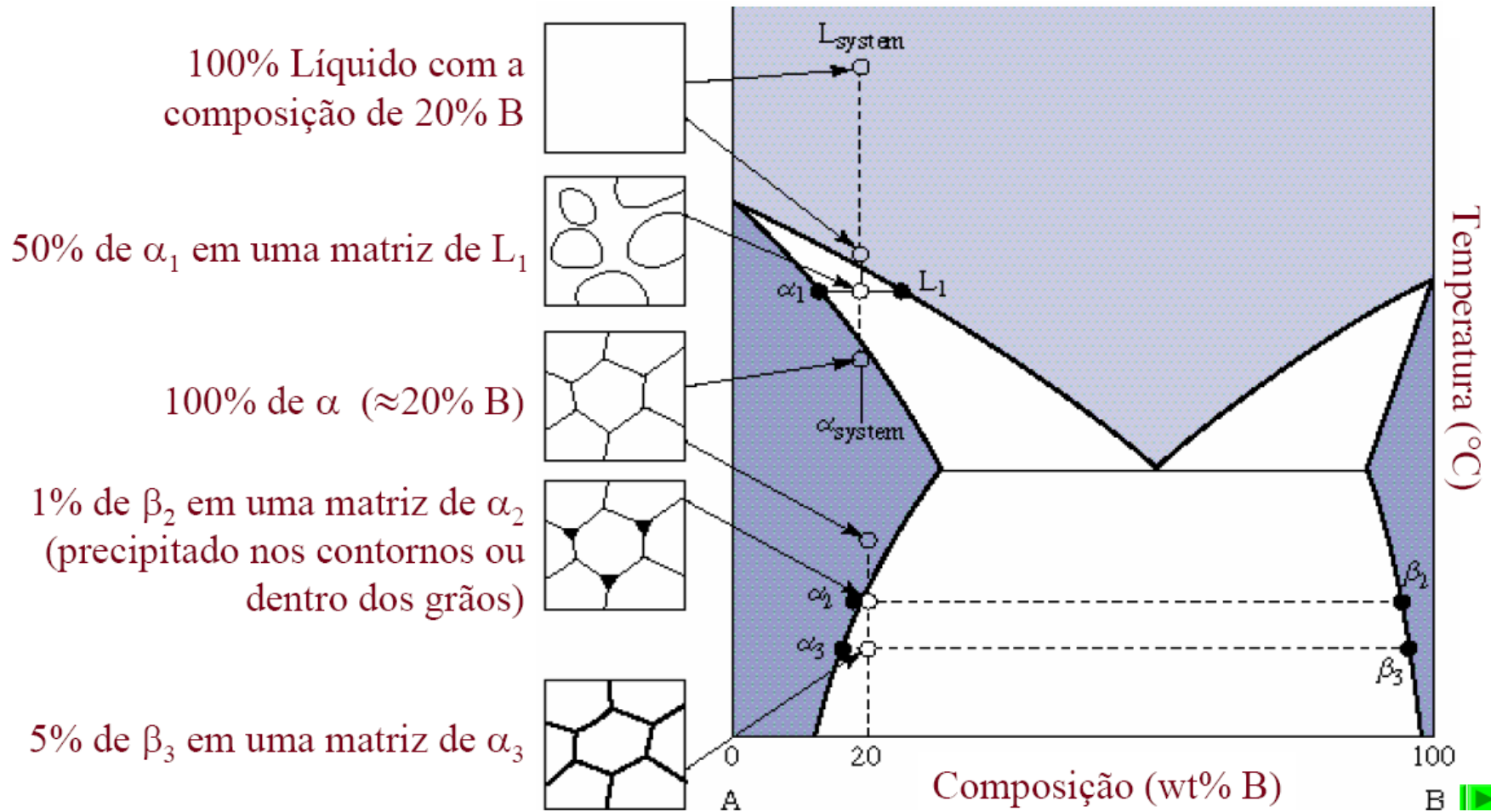
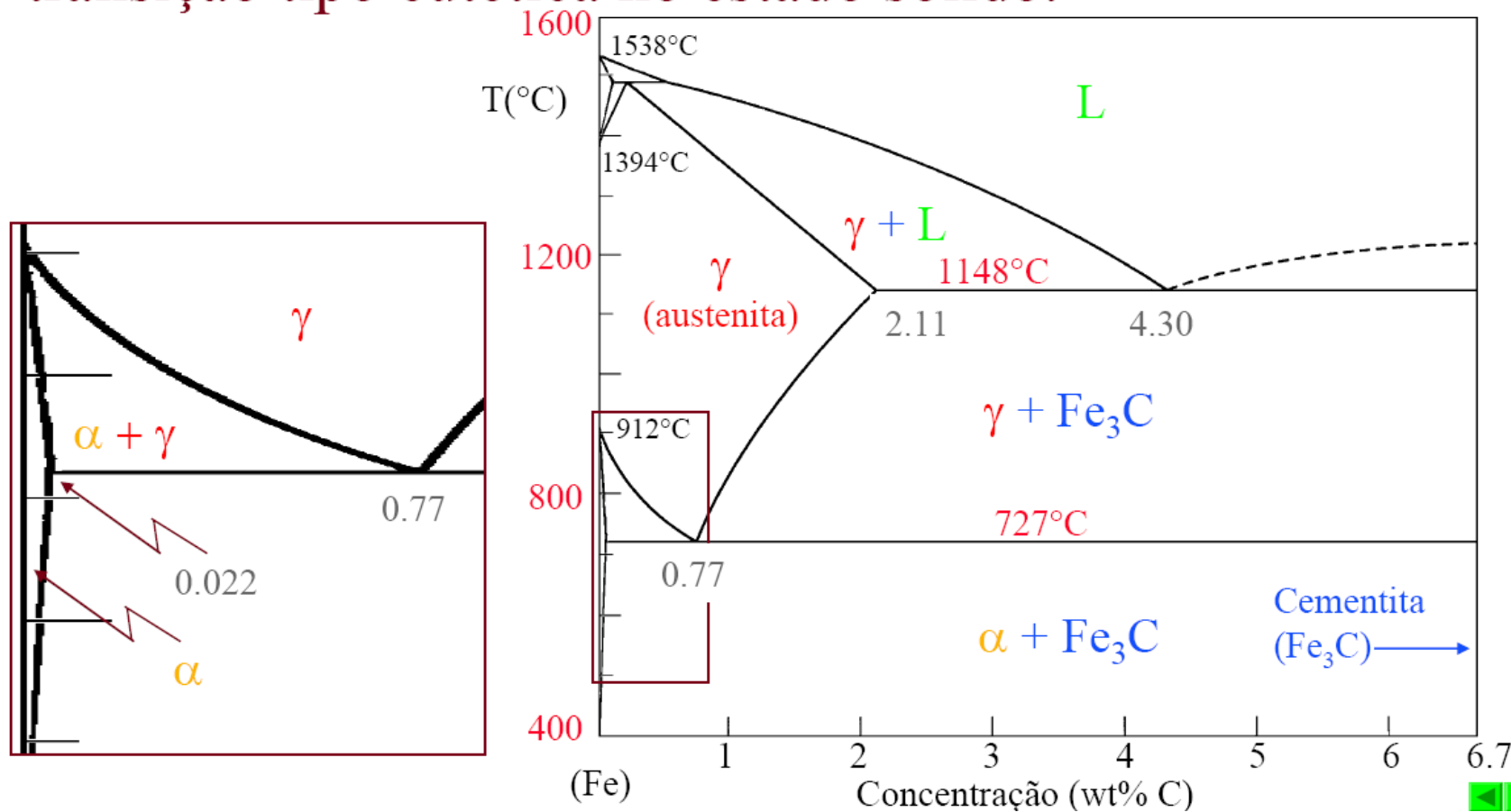


Diagrama Eutetóide

- Diagrama semelhante a um eutético, no qual ocorre uma transição tipo eutética no estado sólido.



SISTEMAS ANISOMORFOS

➤ SISTEMA EUTÉTICO

LÍQUIDO → FASE α + FASE β

➤ EUTETÓIDE

FASE β → FASE α + FASE γ

➤ SISTEMA PERITÉTICO

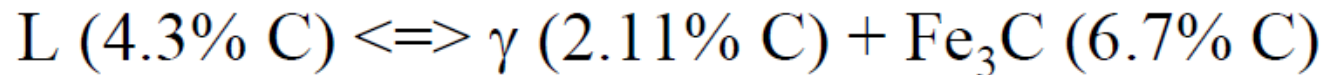
LÍQUIDO + FASE β → FASE α



Diag. Fe-C - Características básicas

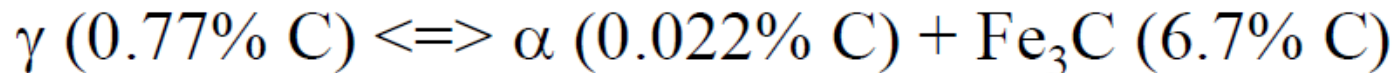
- Reação eutética

- A 1148°C ocorre a reação



- Reação eutetóide

- A 727°C ocorre a reação



que é extremamente importante no tratamento térmico de aços.

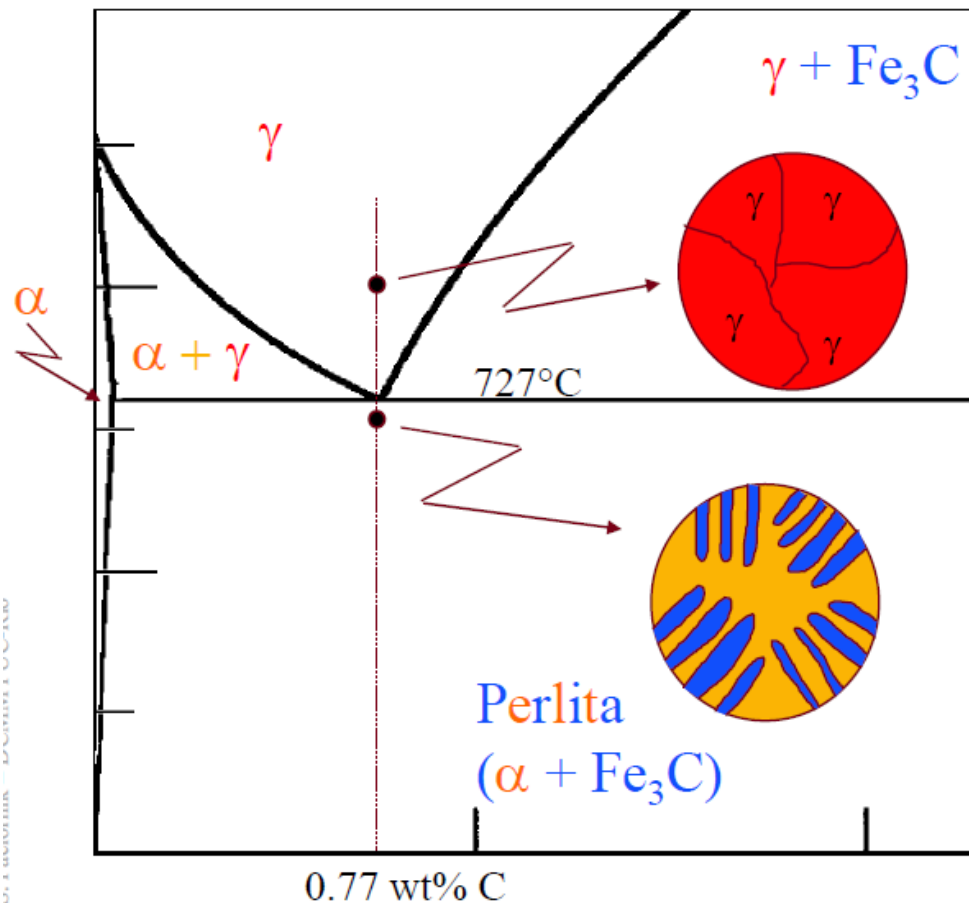
- Classificação de ligas ferrosas

- 0-0.008wt% C - Ferro puro
- 0.008-2.11wt% C - aços (na prática < 1.0 wt%)
- 2.11-6.7wt% C - ferros fundidos (na prática < 4.5wt%)



Evolução microestrutural

- Concentração eutetóide



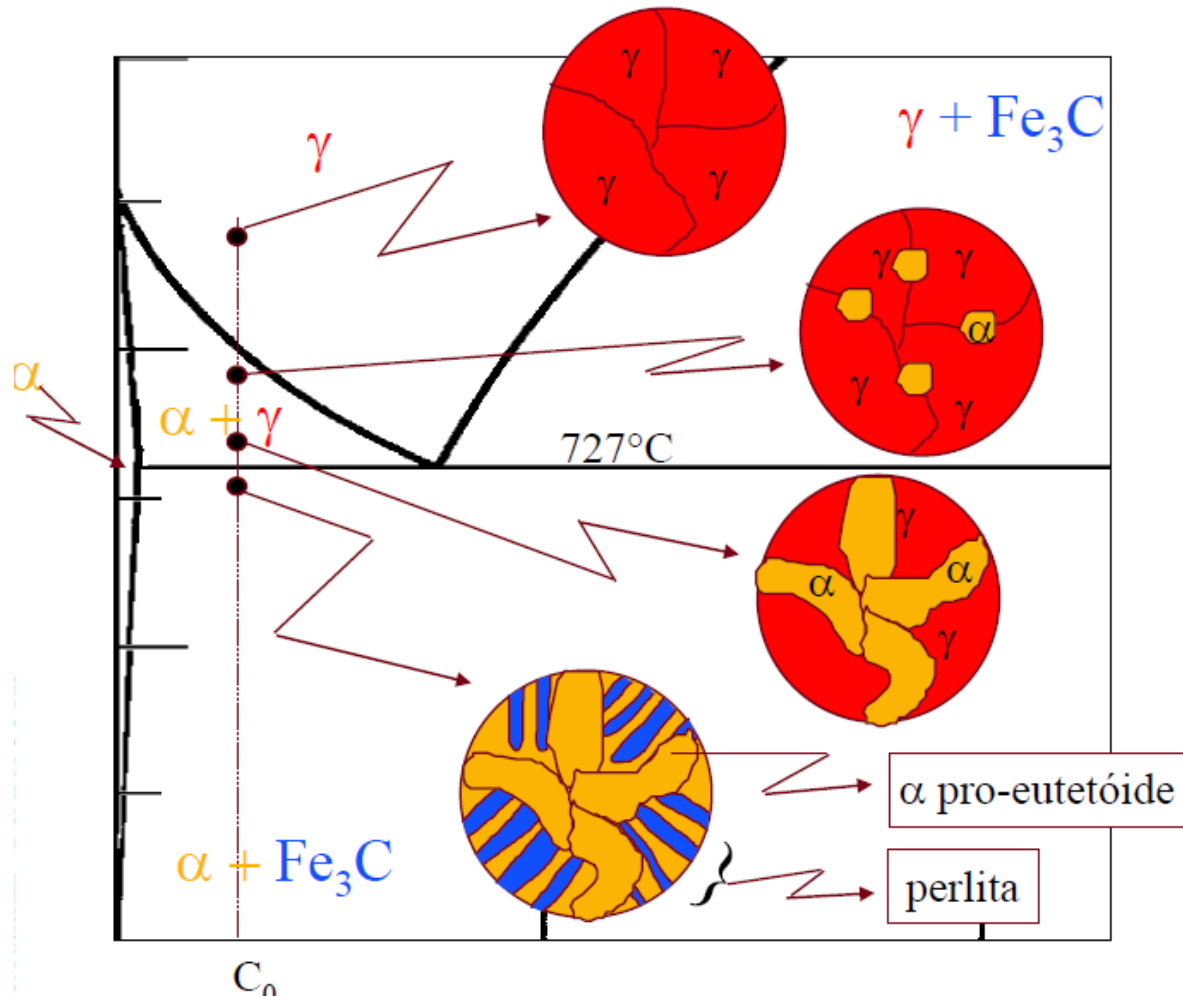
Inicialmente, temos apenas a fase γ .

A uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide toda a fase γ se transforma em perlita (ferrita + Fe_3C) de acordo com a reação eutetóide. Estas duas fases têm concentrações de carbono muito diferentes. Esta reação é rápida. Não há tempo para haver grande difusão de carbono. As fases se organizam como lamelas alternadas de ferrita e cementita.



Evolução microestrutural (cont.)

- Concentração hipo-eutetóide



Inicialmente, temos apenas a fase γ .

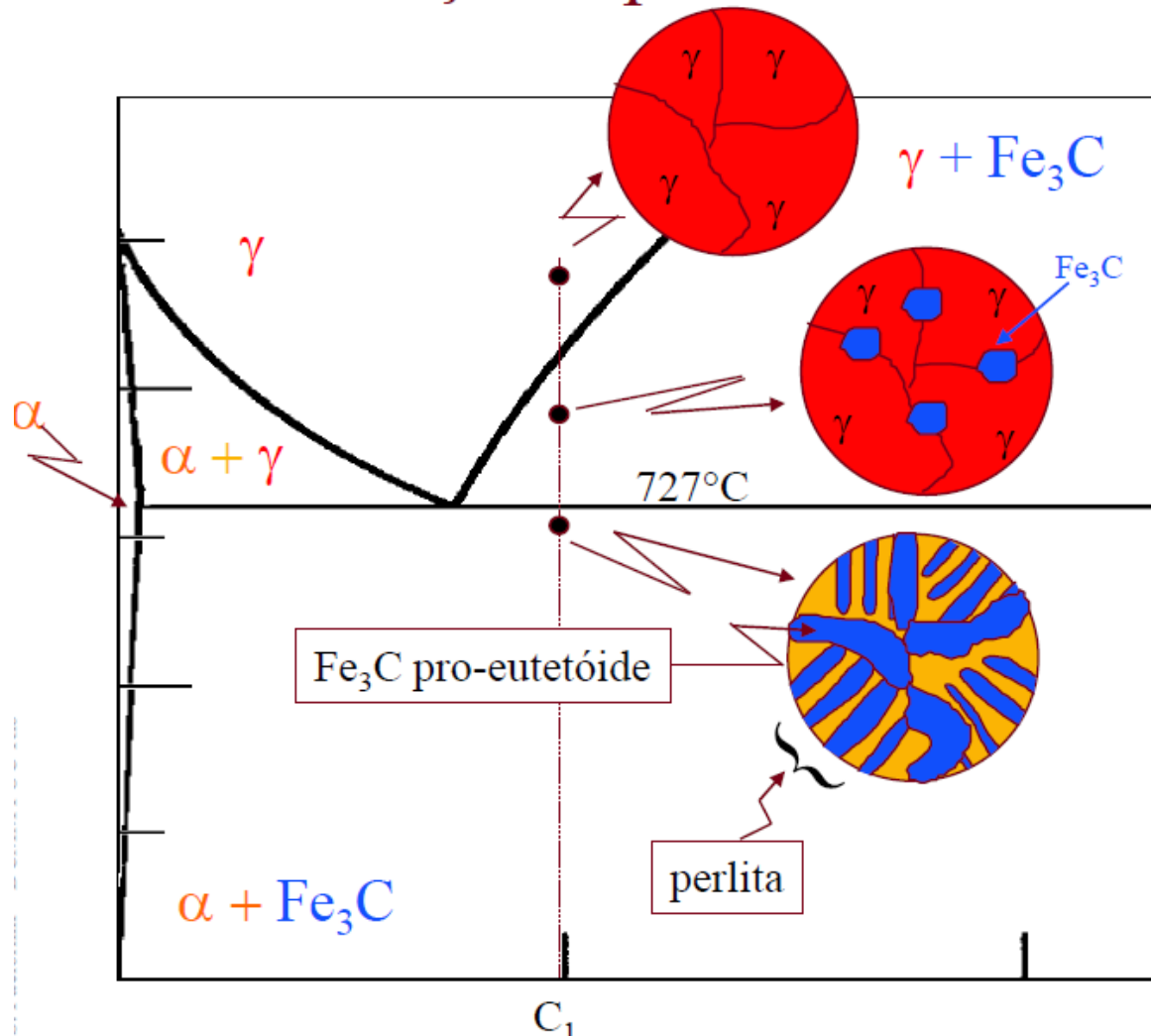
Em seguida começa a surgir fase α nas fronteiras de grão da fase γ .

A uma temperatura imediatamente acima da eutetóide a fase α já cresceu, ocupando completamente as fronteiras da fase γ . A concentração da fase α é 0.022 wt% C. **A concentração da fase γ é 0.77 wt% C, eutetóide.**

A uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide toda a fase γ se transforma em perlita (ferrita eutetóide + Fe_3C). A fase α , que não muda, é denominada **ferrita pro-eutetóide.**

Evolução microestrutural (cont.)

- Concentração hiper-eutetóide

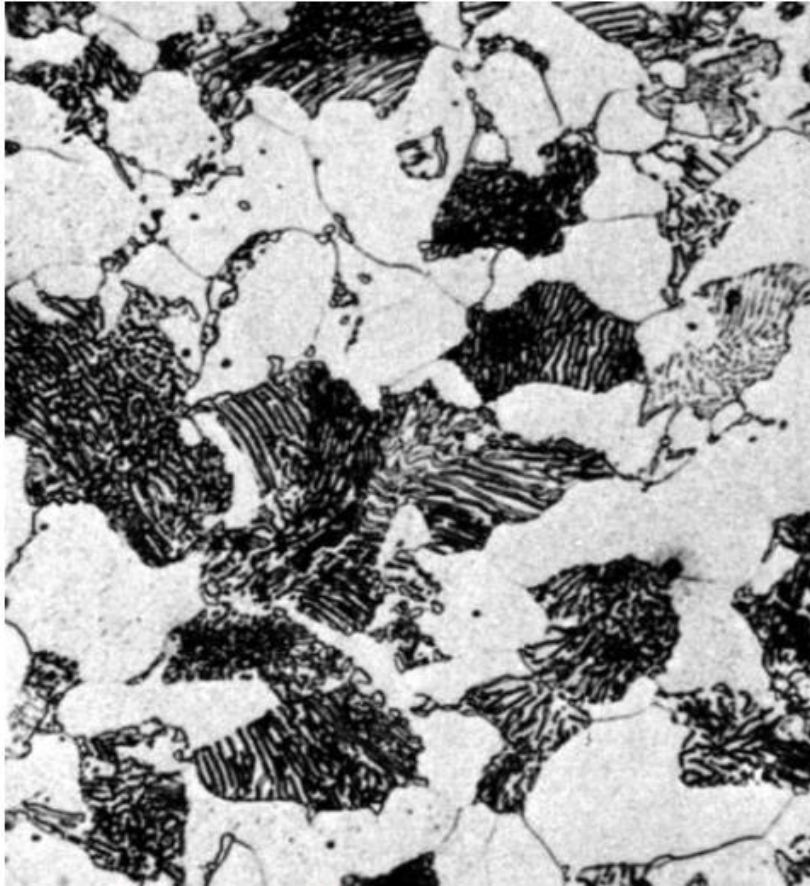


Inicialmente, temos apenas a fase γ .

Em seguida começa a surgir fase Fe_3C nas fronteiras de grão da fase γ . A concentração da Fe_3C é constante igual a 6,7 wt% C. A concentração da austenita cai com a temperatura seguindo a linha que separa o campo $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ do campo γ . A uma temperatura imediatamente acima da eutetóide a **concentração da fase γ é 0,77 wt% C, eutetóide.**

A uma temperatura imediatamente abaixo da eutetóide toda a fase γ se transforma em perlita. A fase Fe_3C , que não muda, é denominada **cementita pro-eutetóide.**

Exemplos de microestruturas



Aço hipo-eutetóide com 0.38 wt% C, composto por ferrita pro-eutetóide (fase clara) e perlita [fase com lamelas claras (ferrita) e escuras (cementita)]. 635x.



Aço hiper-eutetóide com 1.40 wt% C, composto por cementita pro-eutetóide (fase clara) e perlita. 1000x.

AÇOS

- Aços são ligas Fe-C que podem conter outros elementos.
 - Propriedades mecânicas dependem da %C.
 - $\%C < 0.25\%$ \Rightarrow baixo carbono
 - $0.25\% < \%C < 0.60\%$ \Rightarrow médio carbono
 - $0.60\% < \%C < 1.4\%$ \Rightarrow alto carbono
- Aços carbono
 - Baixíssima concentração de outros elementos.
- Aços liga
 - Outros elementos em concentração apreciável.



Aços Baixo Carbono

- **Aços Carbono**
 - Microestrutura de ferrita e perlita
 - Macios e pouco resistentes, muito dúcteis e tenazes
 - Insensíveis a tratamentos térmicos
 - Custo mais baixo de produção
 - Usos em painéis de carros, tubos, pregos, arame...
- **Alta Resistência Baixa Liga (High Strength Low Alloy)**
 - Contém outros elementos tais como Cu, Va, Ni e Mo
 - Mais resistentes e mais resistentes à corrosão
 - Aceitam tratamentos térmicos
 - Usos em estruturas para baixas temperaturas, chassis de caminhões, vagões...

Aços Médio Carbono

- Aços Carbono
 - Utilizados na forma de martensita (fase extremamente dura mas frágil) temperada (tratamento térmico para aumentar tenacidade da martensita).
 - Usos em facas, martelos, talhadeiras, serras de metal...
- Tratáveis termicamente
 - A presença de impurezas aumenta a resposta a tratamentos térmicos.
 - Se tornam mais resistentes mas menos dúcteis e tenazes.
 - Usos em molas, pistões, engrenagens...



Aços Alto Carbono

- Aços Carbono e Ferramenta
 - Extremamente duros e fortes, pouco dúcteis.
 - Resistentes ao desgaste e mantém o fio.
 - Se combinam com Cr, V e W para formar carbeto (Cr_{23}C_6 , V_4C_3 e WC) que são extremamente duros e resistentes.
 - Usos em moldes, facas, lâminas de barbear, molas...



Aços Inox

- Estrutura e Propriedades
 - Impureza predominante - Cr > 11wt%
 - Pode incluir Ni e Mo
 - Tres classes em função da microestrutura
 - martensítico => tratável termicamente, magnético
 - ferrítico => não tratável termicamente, magnético
 - austenítico => mais resistente à corrosão, não magnético
 - Resistentes a corrosão a temperaturas de até 1000°C.

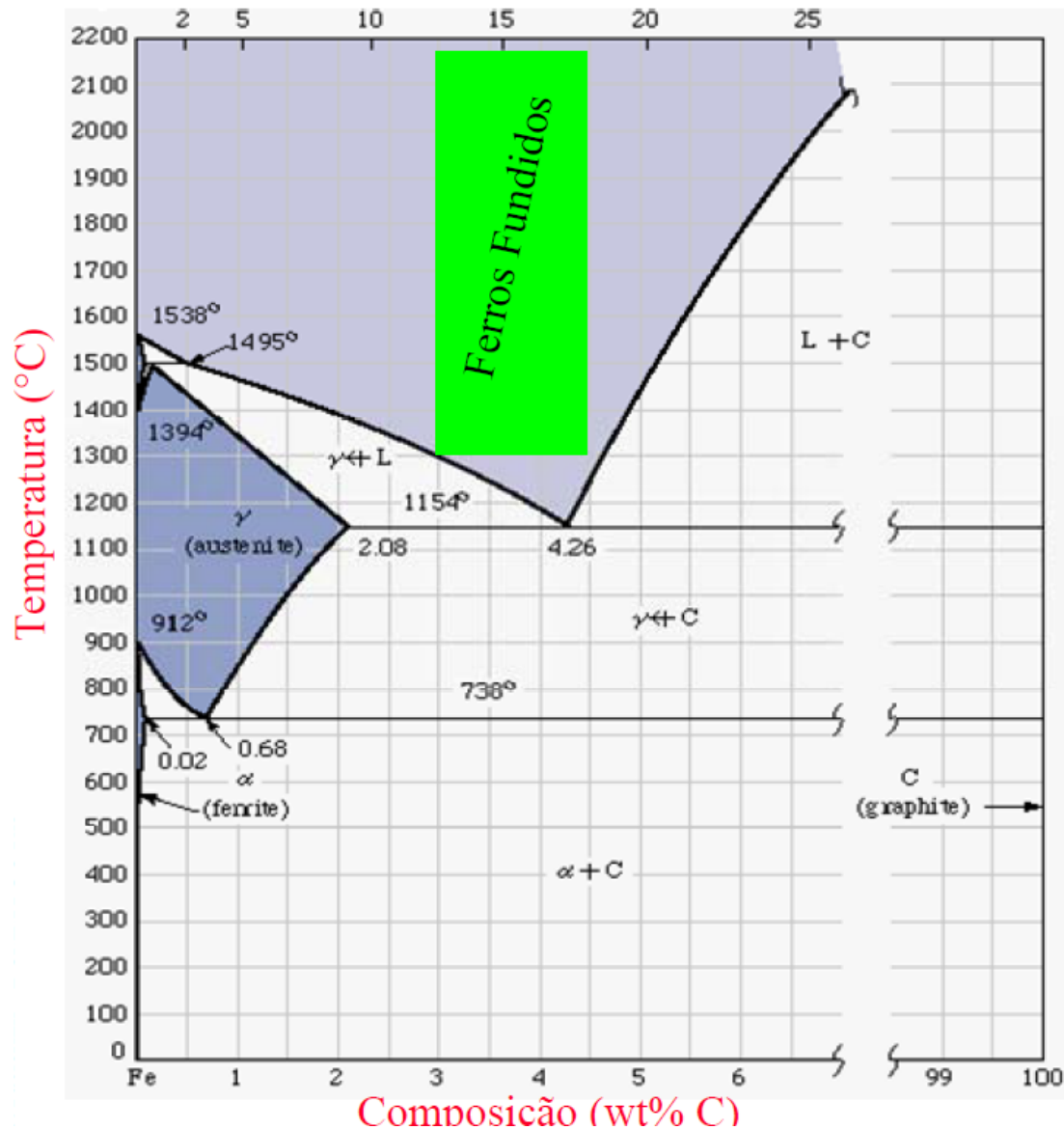


Ferros Fundidos

- Ferros fundidos são ligas Fe-C com concentração acima de 2.1 wt% C (tipicamente entre 3 e 4.5%).
- Nesta faixa de concentrações, a temperatura de fusão é substancialmente mais baixa do que a dos aços. Isto facilita o processo de fundição e moldagem.
- Suas propriedades mudam radicalmente em função da concentração de C e outras impurezas (Si, Mg, Ce) e do tratamento térmico.



Diagrama Fe-C verdadeiro



- A reação básica que está em jogo é a da decomposição da cementita em ferrita e grafite
 - $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow 3\text{Fe}(\alpha) + \text{C}(\text{grafite})$
- A formação de grafite depende da composição, da taxa de resfriamento e da presença de impurezas.
- A presença de Si privilegia a formação de grafite.
- Tudo isso influenciará fortemente as propriedades mecânicas.

Ferros fundidos, propriedades

▸ Ferro cinzento

- wt%C entre 2.5 e 4.0, wt%Si entre 1.0 e 3.0
- Grafite em forma de veios cercados por ferrita/perlita.
- O nome vem da cor típica de uma superfície de fratura.
- Fraco e quebradiço sob tração.
 - Os veios funcionam como pontos de concentração de tensão e iniciam fratura sob tração.
- Mais resistente e dúctil sob compressão.
- Ótimo amortecedor de vibrações.
- Resistente ao desgaste, baixa viscosidade quando fundidos, permitindo moldar peças complexas.
- Mais barato de todas os materiais metálicos.



Ferros fundidos, propriedades

- Ferro Dúctil ou nodular
 - A adição de Magnésio ou Cério ao Ferro cinza faz com que o grafite se forme em nódulos esféricos e não em veios.
 - Esta microestrutura leva a muito maior ductilidade e resistência, se aproximando das propriedades dos aços.
 - Esta microestrutura lembra a de um material compósito. Neste caso, o grafite em nódulos dá resistência e a matriz de perlita ou ferrita dá ductilidade.
 - Usado em válvulas, corpos de bombas, engrenagens,...

Ferros fundidos, propriedades

- Ferro branco e ferro maleável
 - Para concentrações de Si abaixo de 1% e taxas rápidas de resfriamento a maior parte do carbono se mantém na forma de Cementita.
 - A superfície de fratura neste caso é branca.
 - Muito duro e muito frágil, sendo praticamente intratável mecânicamente.
 - Se reaquecido a $\approx 800^{\circ}\text{C}$ por dezenas de horas (em atmosfera neutra para evitar oxidação) a cementita se decompõe formando grafite em pequenas regiões (rosetas), análogo ao ferro nodular.

Ligas não-ferrosas

- **Porque ?**
 - Apesar da diversidade de propriedades das ligas ferrosas, facilidade de produção e baixo custo, elas ainda apresentam limitações:
 - Alta densidade, baixa condutividade elétrica, corrosão.
- **Diversidade**
 - Existem ligas de uma enorme variedade de metais.
 - Nós vamos descrever algumas apenas
 - Cobre, Alumínio, Magnésio, Titânio, refratários, super-ligas, metais preciosos.

Ligas não-ferrosas

- Ligas de cobre
 - Cobre puro é extremamente macio, dúctil e deformável a frio. Resistente à corrosão.
 - Ligas não são tratáveis termicamente. A melhora das propriedades mecânicas deve ser obtida por trabalho a frio ou solução sólida.
 - As ligas mais comuns são os latões, com Zn, com propriedades que dependem da concentração de Zn, em função das fases formadas e suas estruturas cristalinas (vide Callister sec.12.7)
 - Os bronzes incluem Sn, Al, Si e Ni. Mas fortes do que os latões.



Ligas não-ferrosas

- Ligas de Alumínio

- Alumínio é pouco denso (2.7g/cm^3 , $1/3$ da densidade de aço), ótimo condutor de temperatura e eletricidade, resistente à corrosão. Possui alta ductilidade em função de sua estrutura cfc. A maior limitação é a baixa temperatura de fusão (660°C).
- A resistência mecânica pode ser aumentada através de ligas com Cu, Mg, Si, Mn e Zn.
- Novas ligas com Mg e Ti tem aplicação na indústria automobilística, reduzindo o consumo a partir de redução do peso.
 - De 1976 a 1986 o peso médio dos automóveis caiu cerca de 16% devido à redução de 29% do uso de aços, ao aumento de 63% no uso de ligas de Al e de 33% no uso de polímeros e compósitos.