

MATERIAL DE APOIO 1

ASSUNTO: Aula 1 e Aula 2

Na ciência dos materiais, o termo fase refere-se aos distintos tipos de ligação atômica e disposição dos elementos em um material de uma determinada composição química. A fase é um estado fisicamente homogênea de matéria com uma dada composição química e estrutura. Os exemplos mais simples são os três estados da matéria (sólido, líquido ou gás) de um metal puro. As três fases de um metal puro têm a mesma composição química, mas cada fase é obviamente diferente fisicamente devido a diferenças na ligação e arranjo dos átomos.

1. REGRA DAS FASES

A construção de diagramas de fase é bem facilitada por certas regras que vêm da termodinâmica. A primeira delas é regra das fases de Gibbs. Esta regra diz que o número máximo de fases, P , que podem coexistir num sistema químico, ou liga, mais o número de graus de liberdade, F , é igual à soma dos componentes, C , do sistema mais 2:

$$P + F = C + 2$$

As fases, P , possuem superfícies definidas e delimitadas, são as partes homogêneas de um sistema.

Os graus de liberdade, F , são as condições externas que controláveis, como: temperatura, pressão e composição. São variáveis independentemente e que devem ser especificadas a fim de definir completamente o estado de equilíbrio do sistema.

Os componentes, C , são os números de substâncias com composição variável e independente que compõem o sistema. Em sistemas envolvendo ligas, é geralmente suficiente apenas contar o número de elementos presentes. No caso de uma mistura de compostos estáveis, tais como sal e de água, o número de componentes pode ser tido como dois ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$), a menos que a mistura seja levada a um nível de

temperatura e pressão em que um ou ambos os compostos se decompõe, assim se torna necessário considerar quatro componentes (Na, Cl, H e O).

Um exemplo simples da regra das fases seria: suponhamos que se deseja determinar em que condições um metal puro pode existir com o gás, líquido, e fases sólidas, todos estão no estado de equilíbrio. Então, há três fases. Porque, apenas um metal está envolvido, o número de componentes é um. Aplica-se a regra de fase para encontrar o número de graus de liberdade:

$$\begin{aligned} F &= C + 2 - P \\ F &= 1 + 2 - 3 \\ F &= 0 \end{aligned}$$

Como dito antes, a regra das fases de Gibbs é aplicada para qualquer estado da matéria (sólido, líquido e gás), mas quando o efeito da pressão é constante, a regra se reduz a seguinte fórmula:

$$F + P = C + 1$$

2. SISTEMA DE CONVERSÃO

A composição de uma liga é normalmente expressa em percentagem peso, mas para certos tipos de trabalhos científicos podem ser preferidos na escala percentual atômica. Se desejado, a composição pode também ser dada em termos de percentagem em volume, mas este uso é raro na representação de sistemas metálicos.

A conversão de porcentagem peso (% em peso) para percentagem atômica (%at.) pode ser conseguida pela utilização das seguintes fórmulas:

$$\text{wt}\% A = \frac{\text{at.\% } A \times \text{at.wt of } A}{(\text{at.\% } A \times \text{at.wt of } A) + (\text{at.\% } B \times \text{at.wt of } B)} \times 100$$

$$\text{at. \% } A = \frac{\text{wt\% } A / \text{at. wt of } A}{(\text{at. \% } A / \text{at. wt of } A) + (\text{wt\% } B / \text{at. wt of } B)} \times 100$$

wt% = porcentagem peso

at% = porcentagem atômica

A equação para a conversão de porcentagem atômicas para porcentagem peso em sistemas de ordem superior é semelhante ao de sistemas binários, exceto que um termo adicional é adicionado ao denominador para cada componente adicional. Por exemplo, para os sistemas ternários:

$$\text{at. \% } A = \frac{\text{wt\% } A / \text{at. wt of } A}{(\text{at. \% } A / \text{at. wt of } A) + (\text{wt\% } B / \text{at. wt of } B) + (\text{wt\% } C / \text{at. wt of } C)} \times 100$$

$$\text{wt\% } A = \frac{\text{at. \% } A \times \text{at. wt of } A}{(\text{at. \% } A \times \text{at. wt of } A) + (\text{at. \% } B \times \text{at. wt of } B) + (\text{at. \% } C \times \text{at. wt of } C)} \times 100$$

Onde A, B, e C representam os metais na liga.

3. EQUILÍBRIO

Os diagramas de fase descrevem as relações de fase sob condições de equilíbrio. Isto é necessário, pois as mudanças de fase observadas na prática, tendem a ocorrer a temperaturas diferentes, dependendo da velocidade a que o metal é aquecido ou resfriado. Com aquecimento rápido, qualquer mudança de fase, tal como fusão, ocorre a uma temperatura ligeiramente mais elevada do que com o aquecimento lento. Por outro lado, com resfriamento rápido, a alteração de fase ocorre a uma temperatura mais baixa do que com o resfriamento lento. Portanto, transformações observadas durante o aquecimento acontecem em temperaturas maiores do que as transformações reversas observadas durante o resfriamento, exceto no caso hipotético em que as taxas de aquecimento e resfriamento são infinitamente lentas, em que as duas temperaturas iriam coincidir com a temperatura de transformação de equilíbrio.

Os estados de equilíbrio que são representados em diagramas de fase são conhecidos como equilíbrios heterogêneos, porque se referem a coexistência de diferentes estados da matéria. No entanto, para duas ou mais fases para atingir o equilíbrio mútuo, é necessário que cada uma esteja inteiramente num estado homogêneo. Em geral, isto significa que cada fase deve estar no estado de menor energia livre possível de acordo com as restrições impostas pelo seu meio ambiente. Assim, a composição química deve ser idêntica em todos os lugares dentro da fase, as espécies moleculares e atômicas de que a fase é composta (se houver mais do que um) deve estar presente em proporções de equilíbrio, as fases cristalinas e deve estar livre de tensões internas.

Uma exceção à regra de que só os estados de equilíbrio são demonstrados em diagramas de fase é encontrado na representação dos chamados equilíbrios metaestáveis. Em aços de carbono, por exemplo, há uma fase sólida, um carboneto de ferro (Fe_3C) chamado cementita, que se decompõe em grafita e ferro em condições que são favoráveis para a realização do verdadeiro equilíbrio. No entanto, a taxa de decomposição do carboneto de ferro é extremamente lenta nas condições mais favoráveis, e é geralmente imperceptível sob condições normais. Devido à sua relutância a se decompor, esta fase é dita ser metastável, e está representado no diagrama de fase normal (metaestável) ferro-carbono. Evidentemente, metaestabilidade é um conceito de difícil definição, pois não há nenhum fundamento que diz que as substâncias que voltam para a forma estável em uma certa taxa de velocidade são metaestáveis, enquanto que aqueles que se decompõem mais rapidamente são instáveis. O reconhecimento de diagramas de fase metaestável é simplesmente um artifício prático que foi encontrado útil em certos casos, mesmo se violando os pressupostos básicos da regra de fases.

4. SISTEMA UNÁRIO

Como observado, existem metais puros em três estados de matéria, sólido, líquido e vapor, dependendo da combinação específica de temperatura e pressão. Cada um destes três estados é referido como uma fase; isto é, as fases sólidas, líquidas e gasosas. Considere um bloco sólido de metal em um recipiente no interior de um forno. Assumindo que a pressão atmosférica, se o metal é aquecido a uma

temperatura suficientemente alta, ele irá fundir e formar um líquido. E se for ainda mais aquecimento ele vai começar a ferver e átomos metálicos vai deixar o recipiente como um vapor ou gás. A matéria pode entrar ou sair do sistema, esta condição é conhecida como um sistema aberto. Para criar um sistema fechado, onde nenhuma matéria poder entrar ou sair do sistema, uma tampa que estanque o ar pode ser colocada em cima do recipiente. Se a pressão é aplicada no interior do recipiente, a fase gasosa é comprimida e o volume se torna menor. Em seguida, a pressão é libertada e a temperatura é reduzida de modo que o metal arrefece para o estado líquido. Na reaplicação de pressão, o volume de metal líquido permanece relativamente constante; isto é, metais líquidos são essencialmente incompressíveis. A mesma situação ocorre se o metal líquido for resfriado, irá restar apenas um sólido. Porque os átomos de metal são tão próximos um do outro no estado líquido como no estado sólido, não há quase nenhuma mudança em volume. Por conseguinte, durante o processamento de metais, os efeitos de pressão e variação de volume muitas vezes pode ser ignorado. Uma vez que a maioria dos processos metálicos são realizadas à pressão atmosférica, a pressão nos diagramas de fase é normalmente atribuída um valor de 1 atm e de volume são ignorados. Uma vez que o sistema considerado até agora só contém um metal puro, que é conhecido como um sistema unária.

5. SISTEMA BINÁRIO

Agora, considere a adição de um segundo metal, por exemplo, uma liga de níquel e de cobre. O diagrama de fase para este sistema é mostrado na Figura 1. Isto é conhecido como um diagrama de fases isomorfo, porque as ligas são completamente miscíveis um no outro no estado sólido. Níquel e cobre têm a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e os átomos são de tamanho semelhante. As ligas de metais que contenham metais com diferentes estruturas cristalinas terão diagramas um pouco mais complexo.

O diagrama mostra as fases presentes em todos os tipos possíveis de ligas dos dois metais níquel (Ni) e cobre (Cu), em todas as temperaturas de 500°C a 1500°C. A composição da liga é traçada na escala horizontal, ao longo da base do diagrama, onde a percentagem em peso de cobre é lida diretamente, sendo o restante níquel. A temperatura é lida na vertical, a partir da escala centígrados à esquerda. Duas curvas

atravessam o diagrama do ponto de fusão de níquel em 1452°C até ao ponto de fusão cobre a 1083°C. A curva superior, chamada de liquidus, indica para cada composição da liga possível a temperatura à qual começa a solidificação durante o resfriamento ou, de modo equivalente, no qual fusão é completa durante o aquecimento. A curva inferior, chamado de solidus, indica as temperaturas em que a fusão se inicia durante aquecimento, ou quando a solidificação é completa durante o resfriamento. Acima do liquidus toda liga é fundida, nesta região do diagrama é por conformidade marcada a letra “L” referente a fase líquida ou solução líquida.

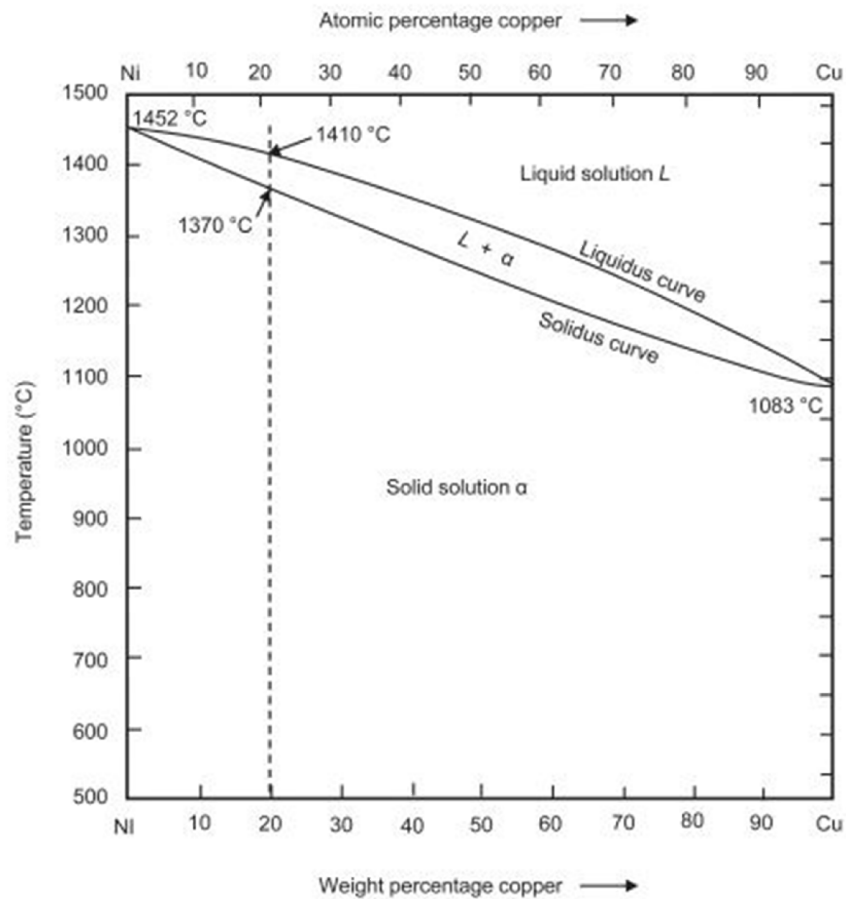


Figura 1

Abaixo da linha solidus todas as ligas são sólidas, nesta região é chamada de “α” porque é costume usar uma letra grega para a designação de uma fase sólida que é

também uma solução sólida. A temperaturas entre as duas curvas, as fases líquida e sólida estão presentes em conjunto, como é indicado pela designação $L + \alpha$.

Portanto, a faixa de fusão de qualquer liga desejada, por exemplo uma liga composta por 20% de Cu (equilíbrio, 80% Ni), pode ser encontrada, traçando a linha vertical com origem a 20% de Cu sobre a base do diagrama de suas intersecções com o solidus e liquidus. Deste modo, será encontrado que a liga em questão começa a fundir a 1370°C e é completamente fundida a 1410°C.

6. REGRA DA ALAVANCA

A regra da alavanca é uma ferramenta muito importante para a compreensão e interpretação de diagramas de fase. Uma parte de um diagrama de fase binário é mostrado na Figura 2. Neste diagrama, todas as fases presentes são fases sólidas. Existem dois campos monofásicos rotulados como α e β , separados por um domínio marcado de duas fases $\alpha + \beta$. Isto indica que, a uma temperatura, tais como “b”, metal puro A pode dissolver no metal de B, em qualquer proporção de até o limite do campo α monofásicos na composição “a”. À mesma temperatura, metal B pode dissolver metal de A em qualquer proporção até a composição “c”, que nesta temperatura, é o limite do campo β monofásicos. Portanto, à temperatura “b”, qualquer liga que contém menos do que “a%” de metal B irá existir em equilíbrio como a solução sólida α homogênea; e qualquer liga que contenha mais do que “c%” de metal B irá existir como solução sólida β . No entanto, qualquer liga cuja composição total é entre A e C (por exemplo, em “d”) irá, à mesma temperatura, conter mais de metal B do que pode ser dissolvida pelo α e mais metal do que um pode ser dissolvida pelo β . Irá, portanto, existir como se fosse uma mistura de α e β soluções sólidas. Em equilíbrio, as duas soluções sólidas estarão saturadas. A composição da fase α é, portanto, “a%” de metal B e da fase β é “c%” de metal B.

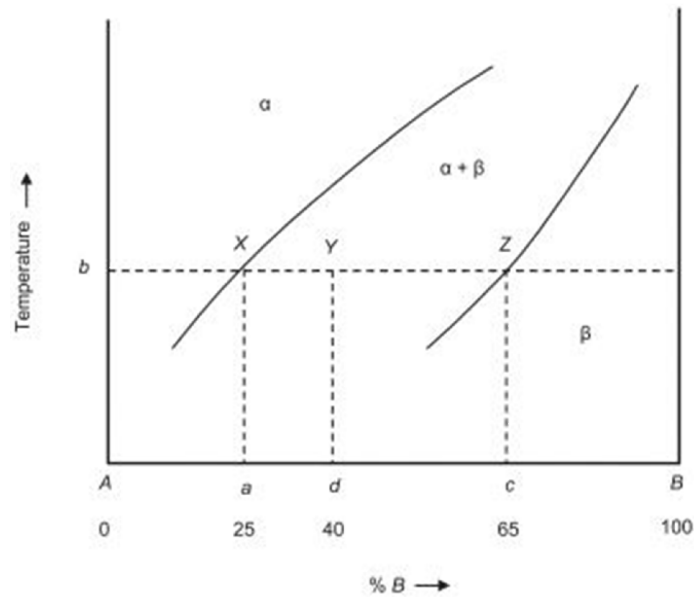


Figura 2

Quando duas fases estão presentes, como a composição Y na Figura 2, as suas quantidades relativas são determinadas pela relação das suas composições químicas para a composição da liga. Isto é verdade, porque o peso total de um dos metais, por exemplo de metal A, presente na liga deve ser dividida entre as duas fases. Esta divisão pode ser representada por:

$$W_0 \left(\frac{\%A_0}{100} \right) = W_\alpha \left(\frac{\%A_\alpha}{100} \right) + W_\beta \left(\frac{\%A_\beta}{100} \right)$$

(peso do metal A na liga) = (peso do metal A na fase α) + (peso do metal na fase β)

Equação 1

Onde W_0 , W_α , e W_β são os pesos da liga, na fase α , e na fase β , respectivamente e $A_0\%$, $A_\alpha\%$ e $A_\beta\%$ são as respectivas composições químicas em termos de metal A. Uma vez que o peso de a liga é a soma do peso da fase α e o peso da fase β , existe a seguinte relação:

$$W_0 = W_\alpha + W_\beta$$

Equação 2

Esta equação pode ser usada para eliminar W_α a partir da Equação 1, e a equação resultante pode ser resolvida para dar o W_β na expressão abaixo:

$$W\beta = \frac{\%A0 - \%A\alpha}{\%A\beta - \%A\alpha}$$

Equação 3

Embora uma expressão semelhante pode ser obtida para o peso da fase α , $W\alpha$, o peso da fase α é mais facilmente obtida por meio da Equação 2.

Uma vez que o peso de cada fase é determinado por valores de composição química de acordo com a Equação 3, a *tie-line* "ac" mostrada na Figura acima pode ser utilizada para obter os pesos das fases. Em termos de os comprimentos da *tie-line*, a Equação 3 pode ser escrita como:

$$W\beta = W0 * \frac{\text{comprimento da linha "d - a"}}{\text{comprimento da linha "c - a"}}$$

Equação 4

Onde os comprimentos são expressos em termos dos números utilizados para o eixo de composição do diagrama. A regra da alavanca, ou regra de alavanca inversa pode ser descrita como: *A quantidade relativa de uma determinada fase é proporcional ao comprimento da tie-line no lado oposto ao ponto de liga da tie-line.* Assim, os pesos de ambas as fases são tais que podem se equilibrar, como mostrado na Figura 3.

Utilizando a Equação de 4, o peso da fase β na composição Y na Figura 1 é:

$$W\beta = W\alpha * \frac{(40 - 25)}{(65 - 25)}$$

$$W\beta = W\alpha * (0,375)$$

A percentagem de fase β pode ser determinado por utilização da equação:

$$\text{Porcentagem da fase } \beta = 100 * \frac{(W\beta)}{(W0)} = 100 * \frac{(\%A0 - \%A\alpha)}{(\%A\beta - \%A\alpha)}$$

Equação 5

Na composição Y a percentagem de fase β é:

$$\% \text{ da fase } \beta = 100 * \frac{(40 - 25)}{(65 - 25)} = 37,5\%$$

A percentagem de fase α é a diferença entre 100% e 37,5%, ou seja, 62,5%.

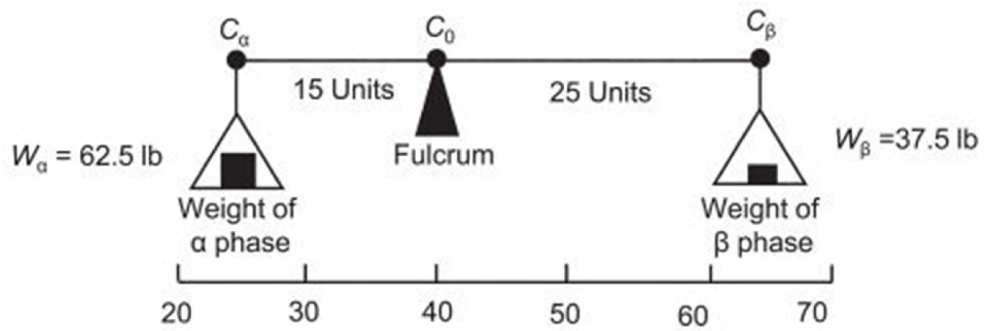


Figura 3