

Materiais

Diagramas de Fase

M. Clara Gonçalves

clara.goncalves@ist.utl.pt

<http://web.ist.utl.pt/ist12456>

Tel. 3934

Sala 4-1.4A (4º Piso Torre Química)

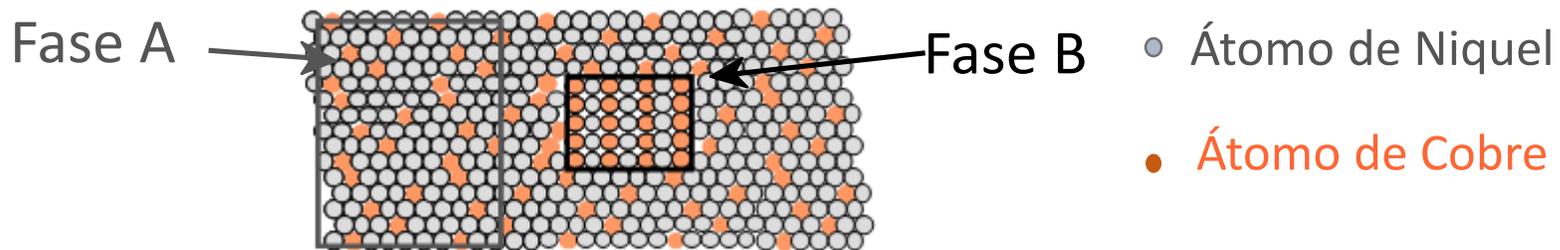
Lisboa, 2019

Os Engenheiros fazem coisas – e estas coisas são feitas
de **Materiais!**

Sem Materiais não há engenharia!

Questões a abordar

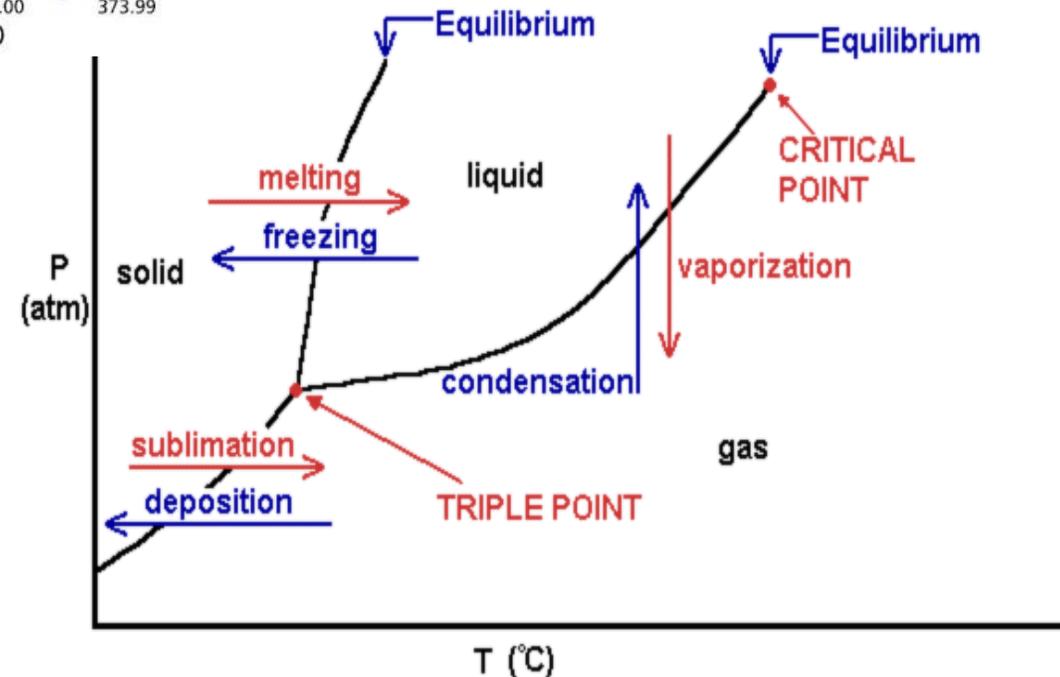
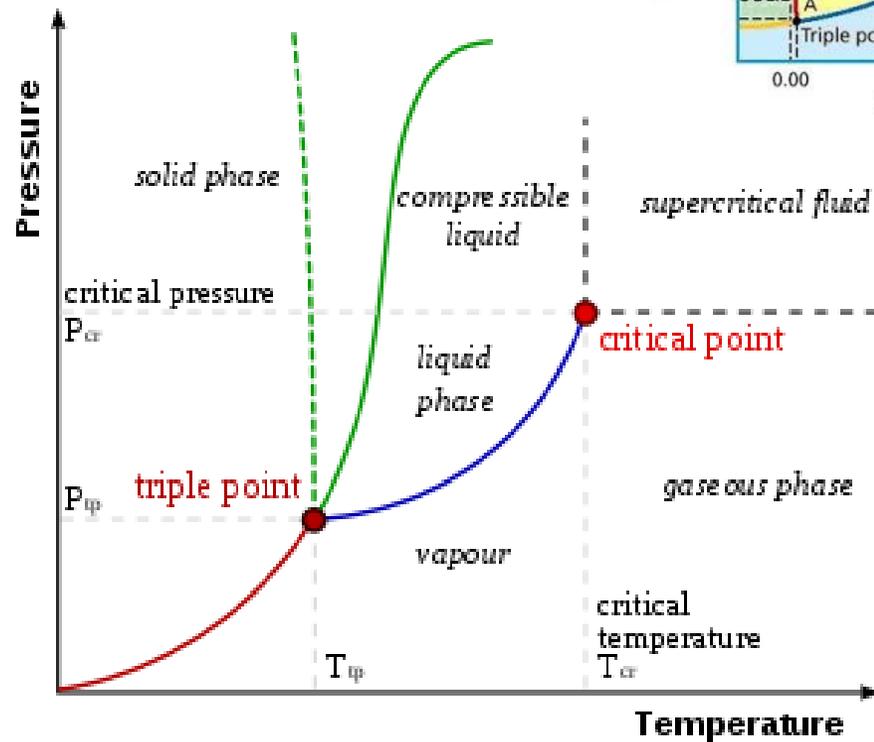
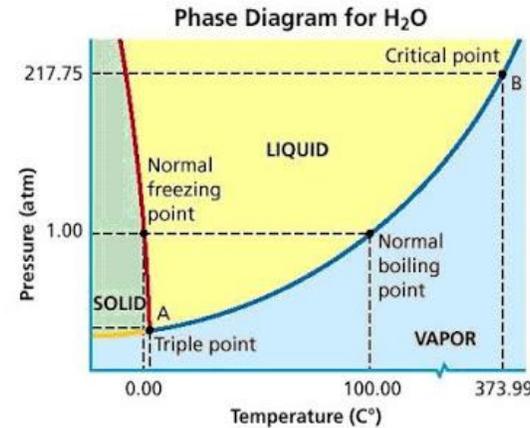
Quando combinamos 2 elementos, que estado de equilíbrio obtemos?



Em particular, se definirmos **composição** e **temperatura**,
 quantas fases obtemos?
 qual a composição de cada fase?
 qual a quantidade obtida de cada fase?

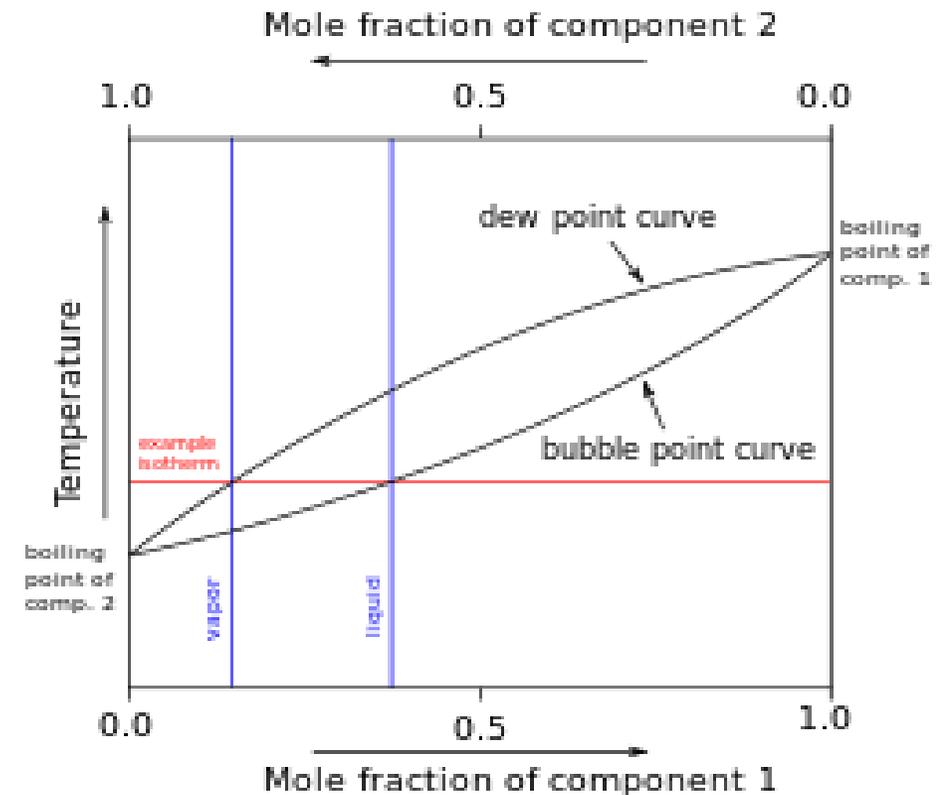
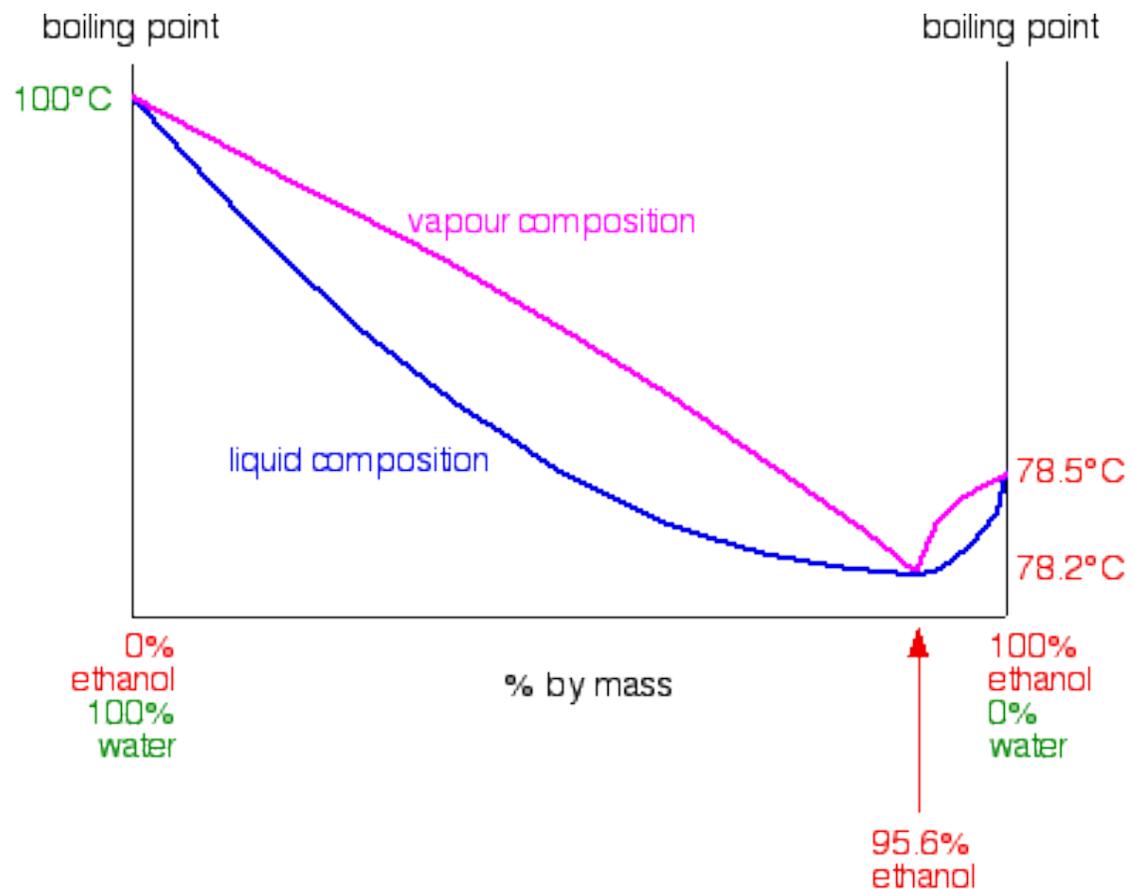
Diagramas de fase em Engenharia Química

Termodinâmica



Diagramas de fase em Engenharia Química

Termodinâmica



Diagramas de fase em Engenharia Química

Termodinâmica,
Superfícies e Interfaces

Phase Diagram (Boiling Point Elevation)

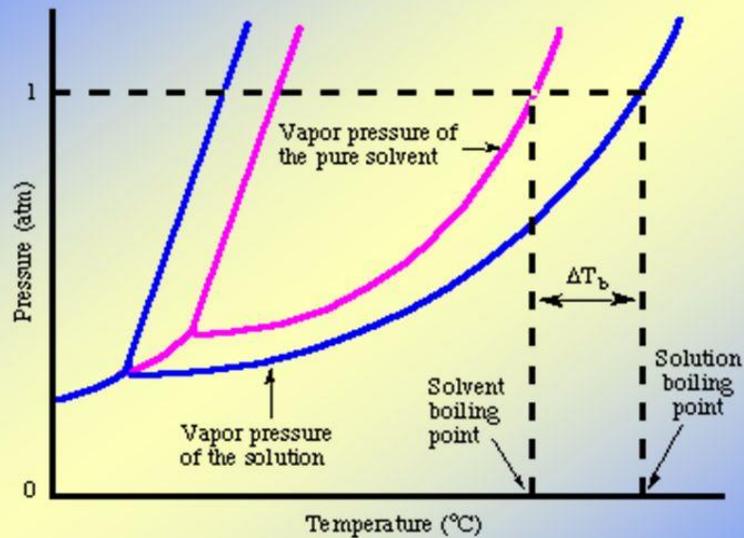
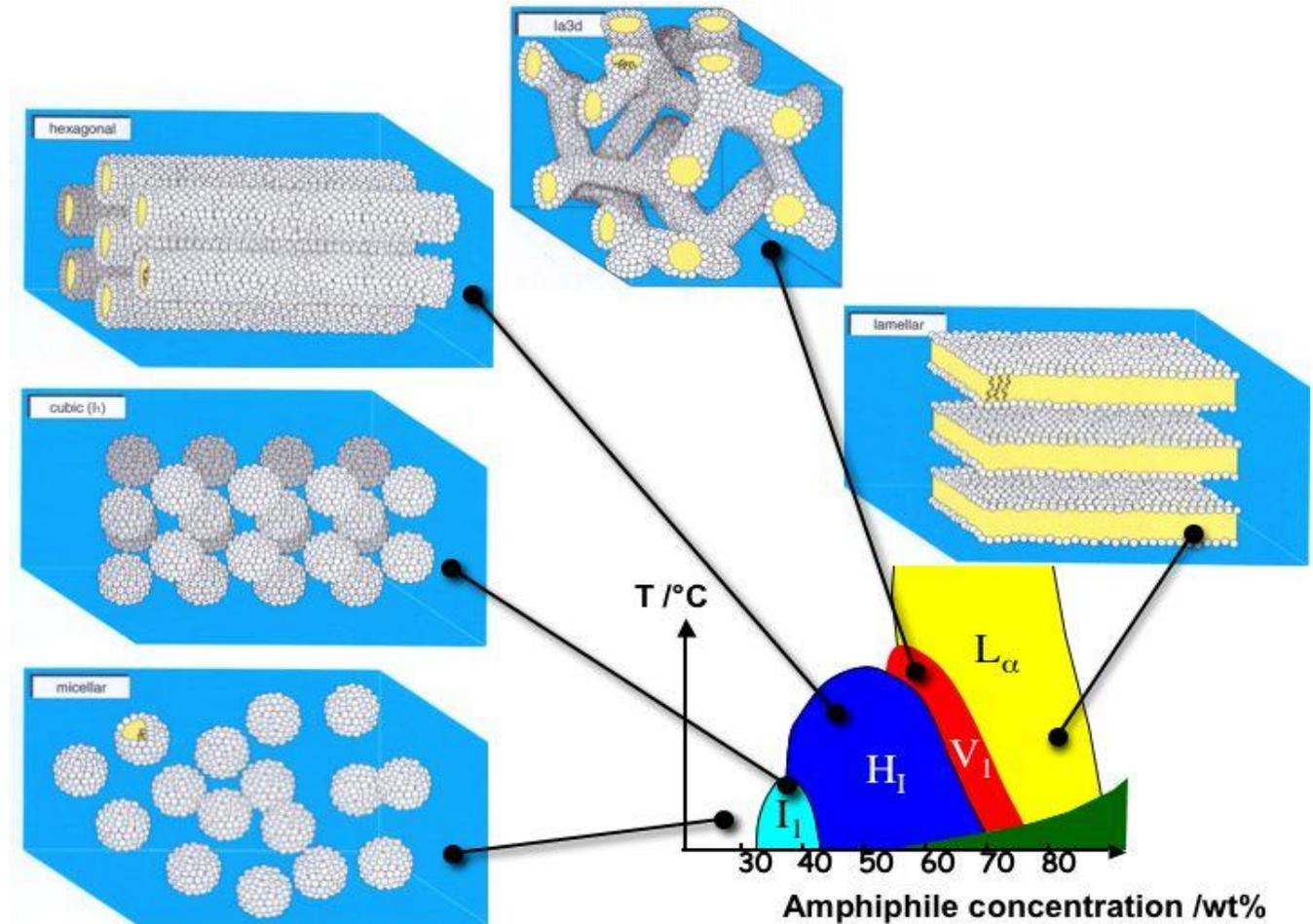


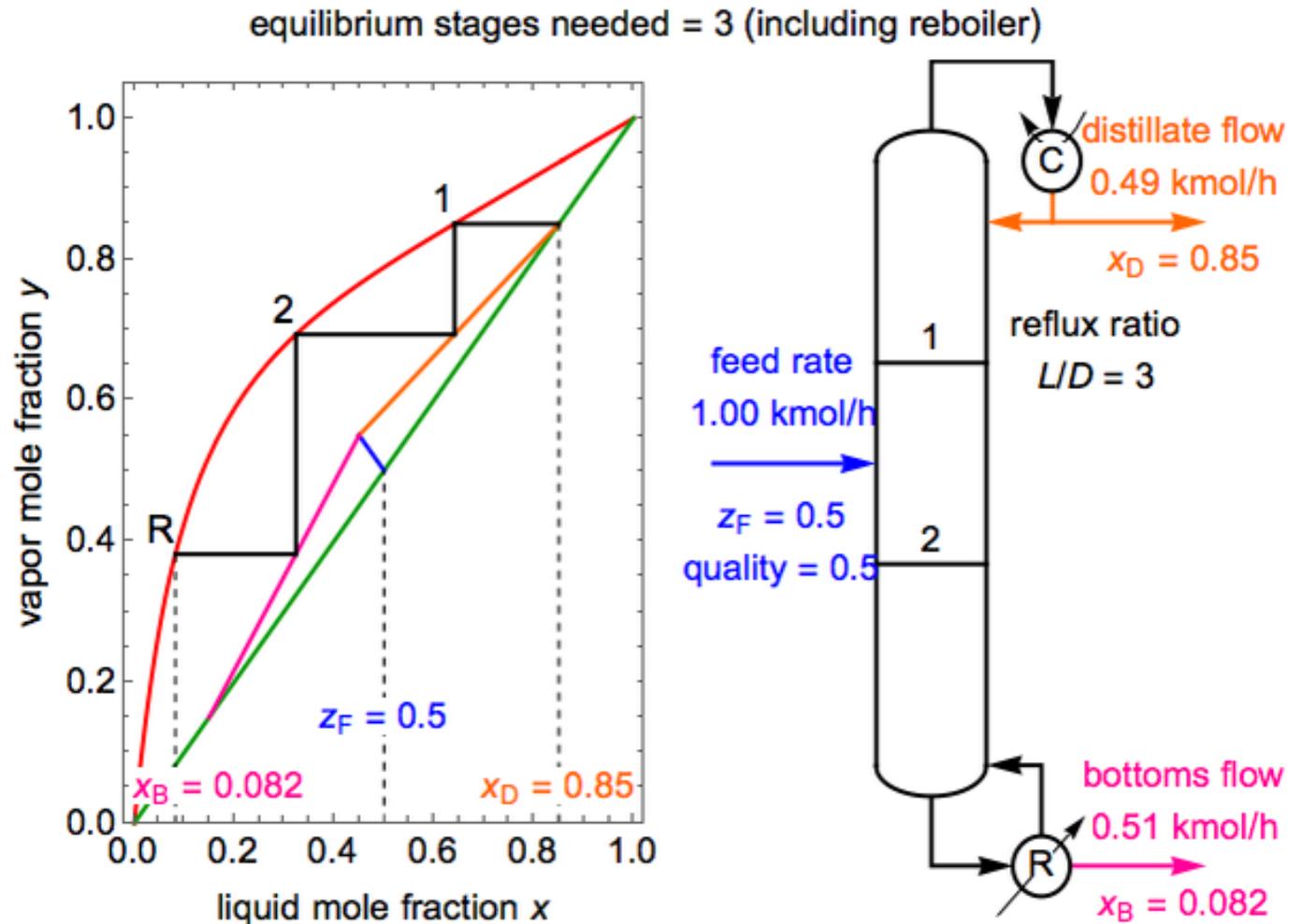
Diagram: www.sparknotes.com

4 - 20



Diagramas de fase em Engenharia Química

Tecnologia Química
Extracção solventes



Limite de solubilidade

Solução – uma única fase (e.g. ss)

Mistura – mais de uma fase

- Limite de solubilidade:

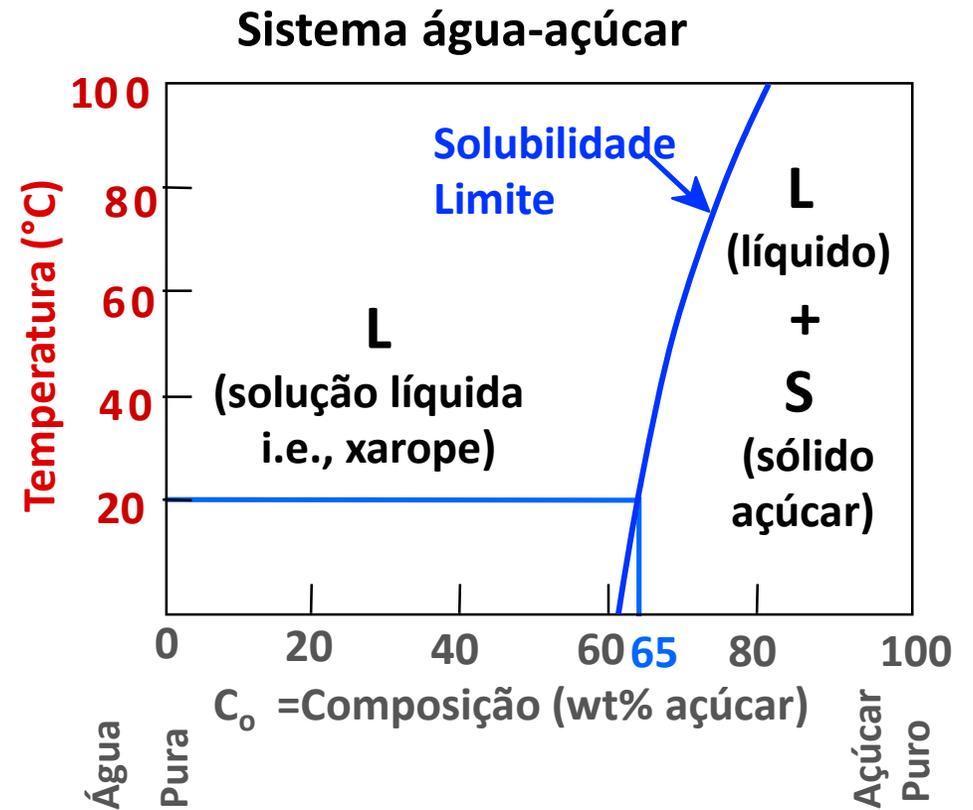
Concentração máxima para a qual um domínio monofásico tem existência

Questão: Qual o limite de solubilidade a 20°C?

Resposta: 65 wt% açúcar

se $C_o < 65$ wt% açúcar: xarope

se $C_o > 65$ wt% açúcar: xarope + açúcar (precipitado!)



Componentes e fases

- **Componentes:**

Elementos ou compostos presentes na mistura

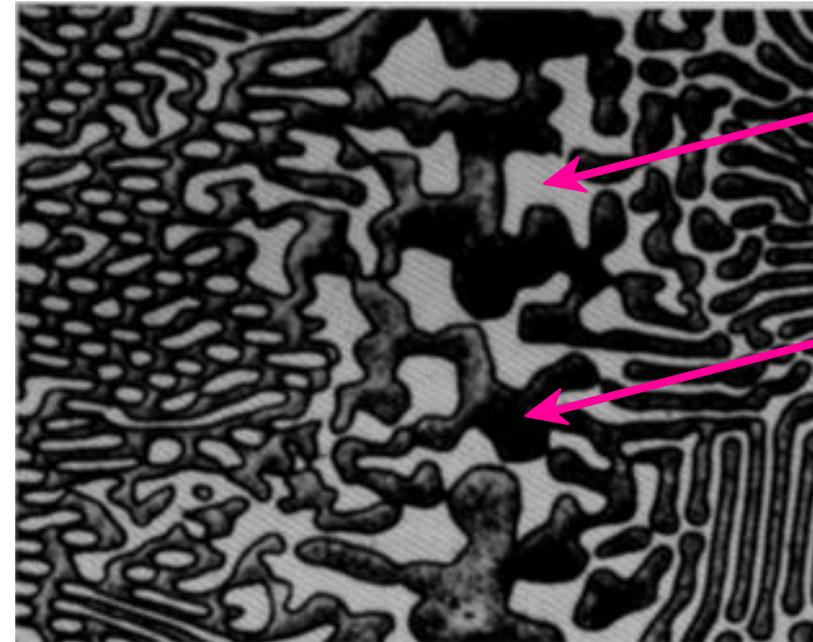
(e.g., Al e Cu)

- **Fases:**

Regiões química e fisicamente homogêneas, que

resultam da mistura (e.g., α and β)

Liga Al-Cu



β (fase clara)

α (fase escura)

Phase Diagrams
and the
States of Matter

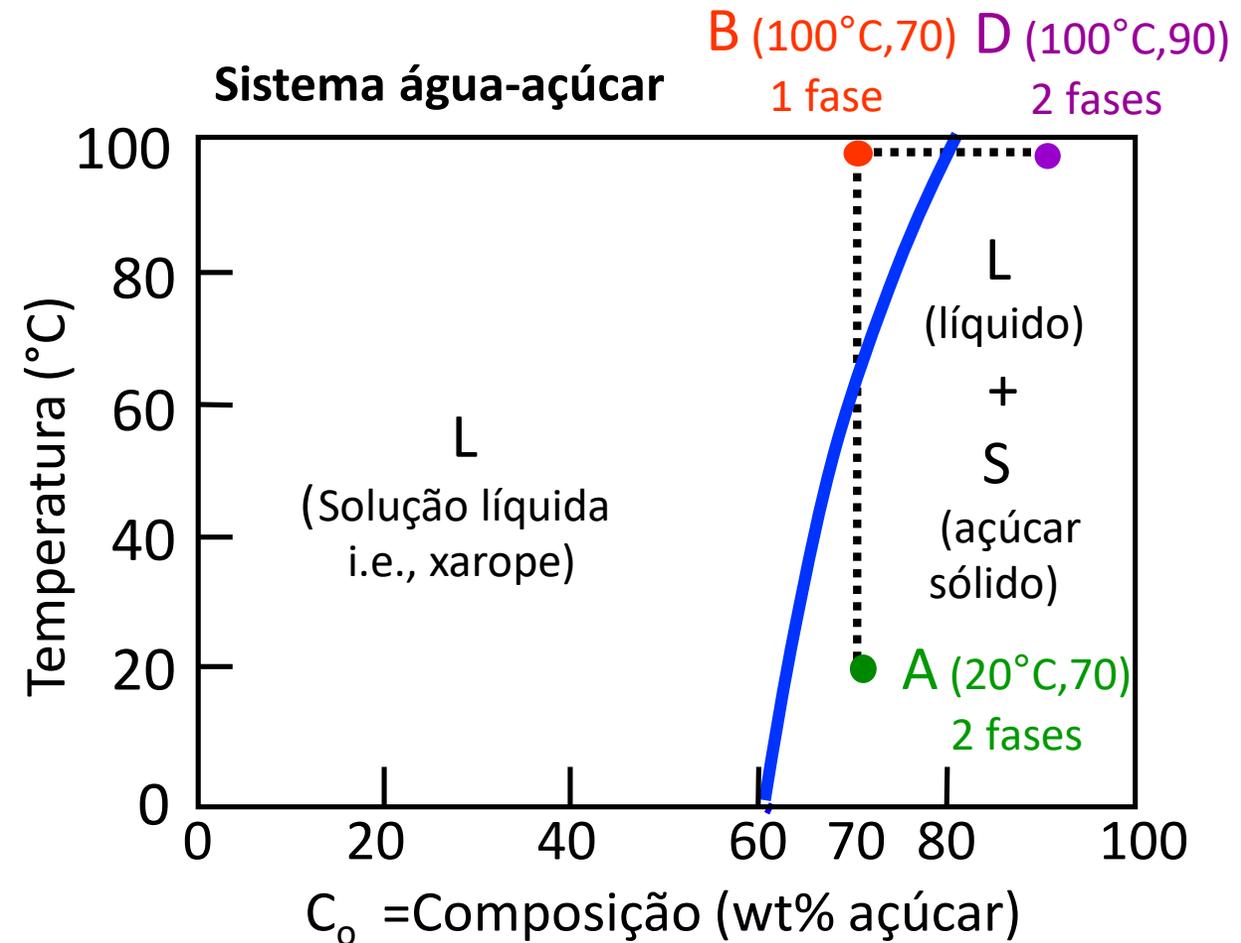
Temperatura e composição (C_0)

- Ao longo de T, # fases pode variar:

de A para B

- Ao longo de C_0 , # fases pode variar:

de B para D



Equilíbrio de fases

Sistema simples (e.g., solução Ni-Cu)

	Estrutura cristalina	electroneg	r (nm)
Ni	FCC	1.9	0.1246
Cu	FCC	1.8	0.1278

- Ambos os elementos apresentam a mesma **estrutura cristalina** (cfc), **electronegatividades** e **raios atômicos** similares, sugerindo **elevada solubilidade** de um no outro (**regras W. Hume – Rothery**)

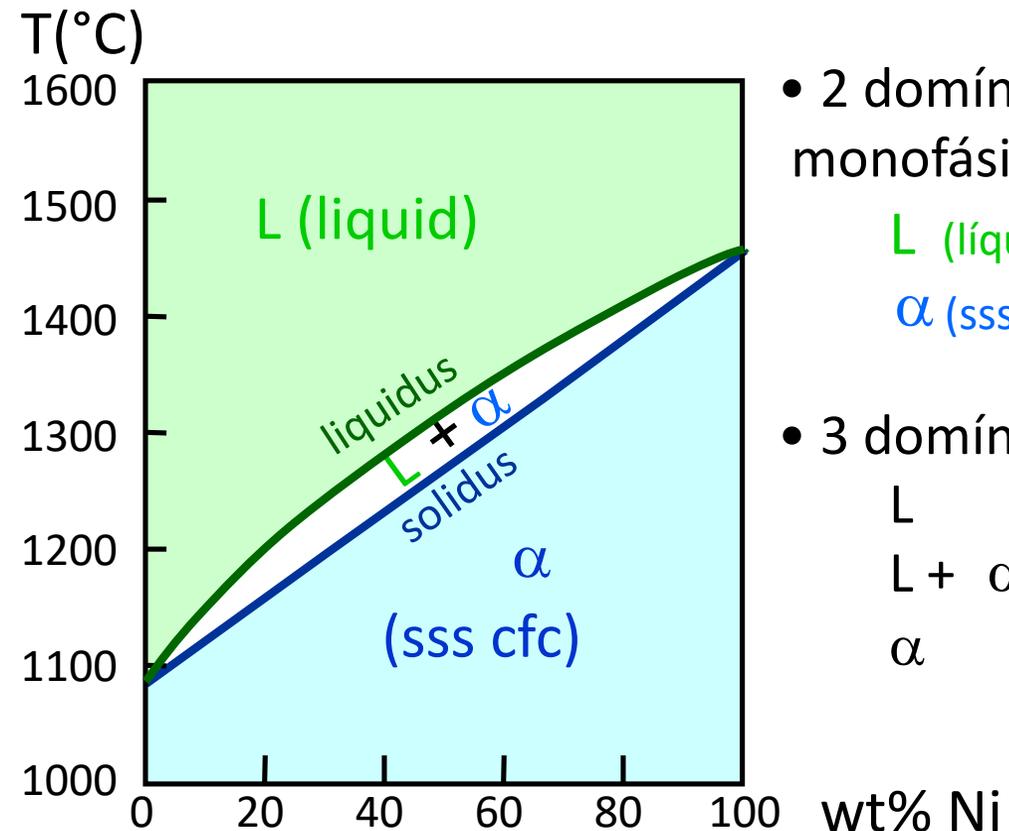
- Ni e Cu são **totalmente miscíveis** em toda a gama de composições

Equilíbrio de fases

Adapted from Fig. 9.3(a), Callister 7e.
 (Fig. 9.3(a) is adapted from Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH (1991).

- Indicar fases em função de T , C_o , e P
- Ao nível do curso:
 - sistemas binários: 2 components
 - variáveis independentes: T e C_o ($P = 1 \text{ atm}$)

- **Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni**



- 2 domínios monofásicos:
 - L (líquido)
 - α (sss cfc)
- 3 domínio de fases:
 - L
 - L + α
 - α

Equilíbrio de fases

Adapted from Fig. 9.3(a), Callister 7e.
 (Fig. 9.3(a) is adapted from Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH (1991).

- **Regra 1:** Conhecidos T e C_0 , é possível determinar:

e tipo de fases presentes

- Exemplos:

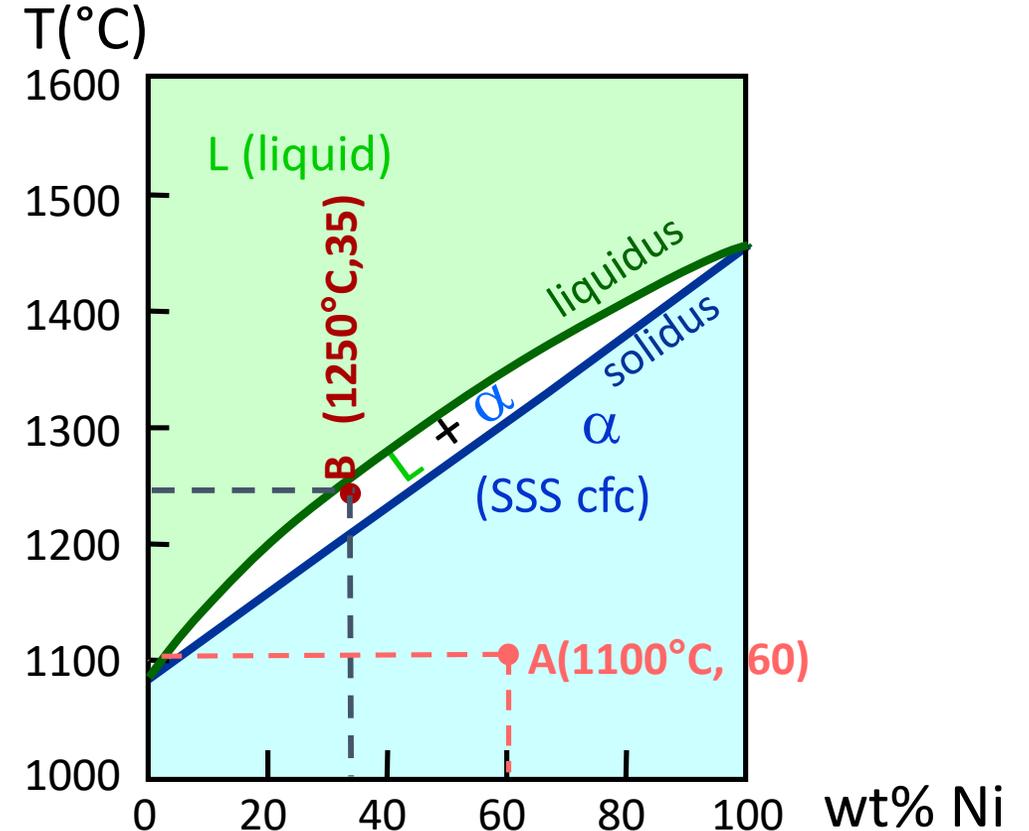
A ($T = 1100^\circ\text{C}$, $C_0 = 60$):

1 fase: α

B ($T = 1250^\circ\text{C}$, $C_0 = 35$):

2 fases: $L + \alpha$

- **Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni**



Equilíbrio de fases

Adapted from Fig. 9.3(a), Callister 7e.
 (Fig. 9.3(a) is adapted from Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH (1991).

- **Regra 2:** Conhecidos T e C_0 , é possível determinar:
composição de cada fase

- Exemplos: $C_0 = 35 \text{ wt\% Ni}$

$T_A = 1320^\circ\text{C}$:

D monofásico Líquido (L)

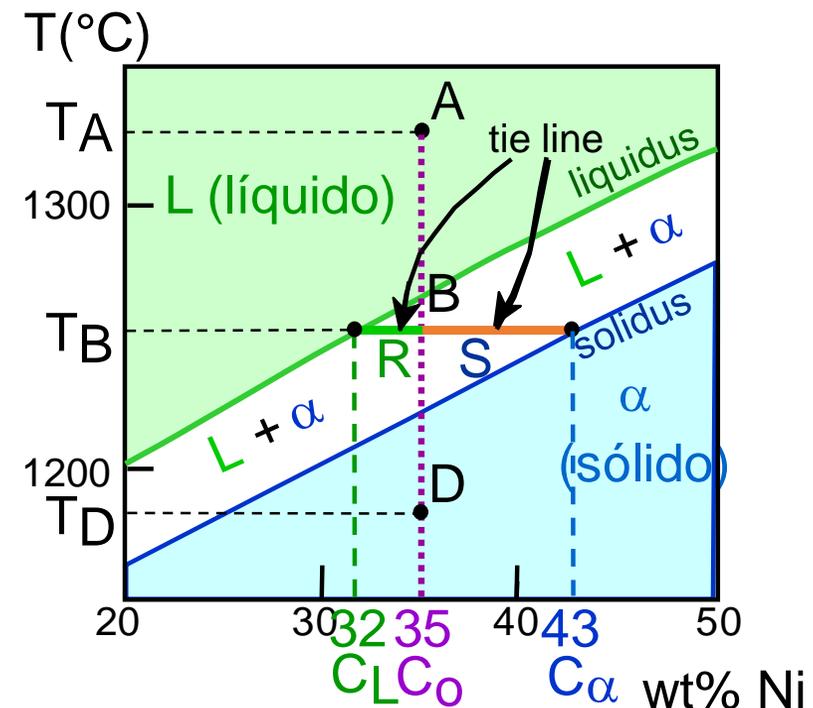
$C_L = C_0 (= 35 \text{ wt\% Ni})$

$T_D = 1190^\circ\text{C}$:

D monofásico sólido (α)

$C_\alpha = C_0 (= 35 \text{ wt\% Ni})$

- **Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni**



Equilíbrio de fases

Adapted from Fig. 9.3(a), Callister 7e.
 (Fig. 9.3(a) is adapted from Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH (1991).

- **Regra 2:** Conhecidos T e C_0 , é possível determinar:
composição de cada fase

- Exemplos: $C_0 = 35 \text{ wt\% Ni}$

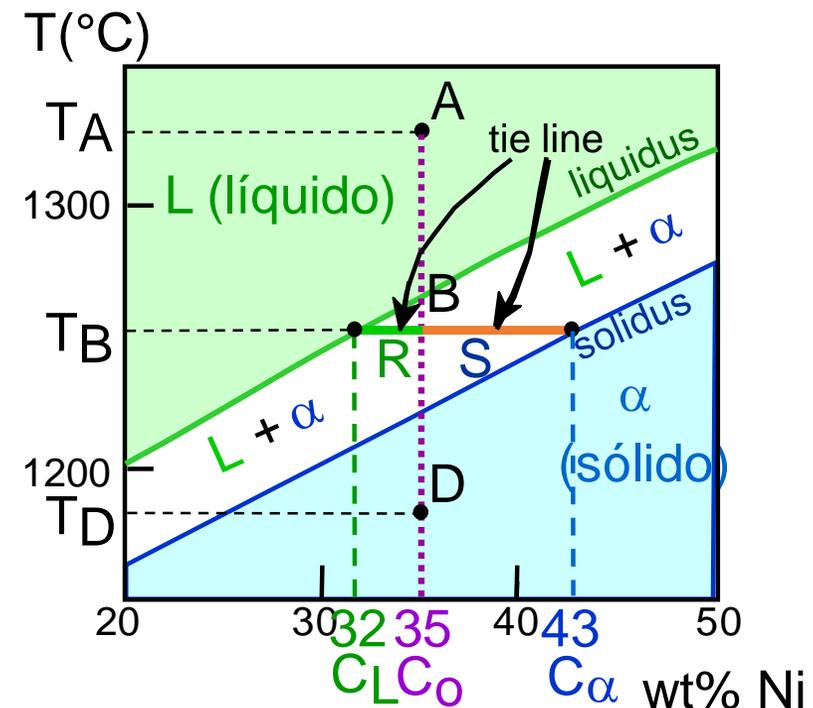
$T_B = 1250^\circ\text{C}$:

2 Fases α e L

$C_L = C_{\text{liquidus}}$ (= 32 wt% Ni)

$C_\alpha = C_{\text{solidus}}$ (= 43 wt% Ni)

- **Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni**



Equilíbrio de fases

Adapted from Fig. 9.3(a), Callister 7e.
 (Fig. 9.3(a) is adapted from Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH (1991).

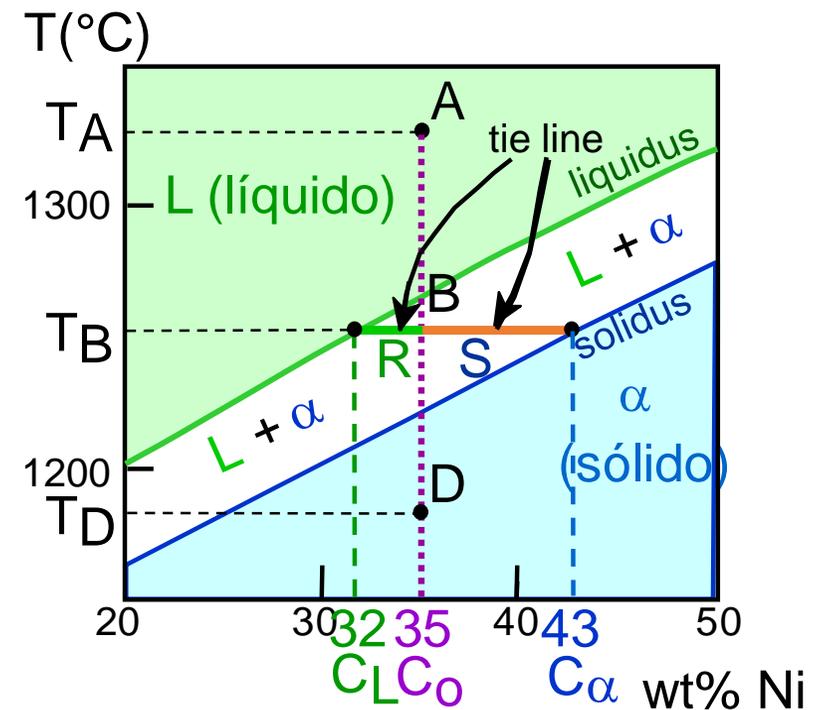
- **Regra 3:** Conhecidos T e C_0 , é possível determinar:
 proporção entre fases (em wt%)

- Exemplos: $C_0 = 35$ wt% Ni

T_A : Liquid (L)
 $W_L = 100$ wt%, $W_a = 0$

T_D : Solido (α)
 $W_L = 0$, $W_a = 100$ wt%

- **Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni**



Equilíbrio de fases

Adapted from Fig. 9.3(a), Callister 7e.
 (Fig. 9.3(a) is adapted from Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH (1991).

- **Regra 3:** Conhecidos T e C_0 , é possível determinar:
 proporção entre fases (em wt%)

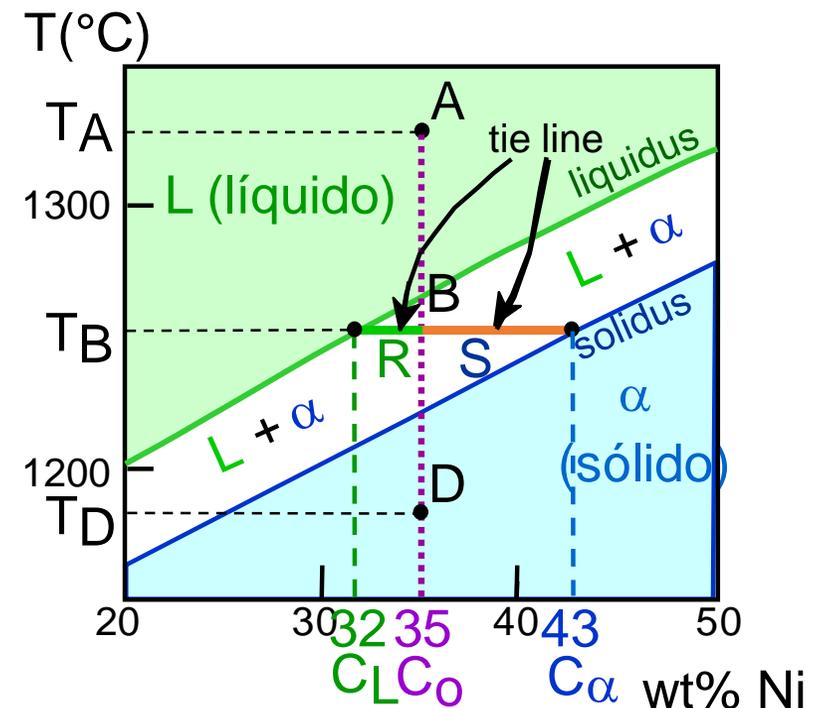
- Exemplos: $C_0 = 35 \text{ wt\% Ni}$

$$T_B = 1250^\circ\text{C}: \alpha \text{ e } L$$

$$C_L = C_{\text{liquidus}} (= 32 \text{ wt\% Ni})$$

$$C_\alpha = C_{\text{solidus}} (= 43 \text{ wt\% Ni})$$

- **Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni**



Equilíbrio de fases

Adapted from Fig. 9.3(a), Callister 7e.
 (Fig. 9.3(a) is adapted from Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (Ed.), ASM International, Materials Park, OH (1991).

cont.

- Exemplos: $C_0 = 35 \text{ wt\% Ni}$

$T_B = 1250^\circ\text{C}$: α e L

$C_L = C_{\text{liquidus}}$ (= 32 wt% Ni)

$C_\alpha = C_{\text{solidus}}$ (= 43 wt% Ni)

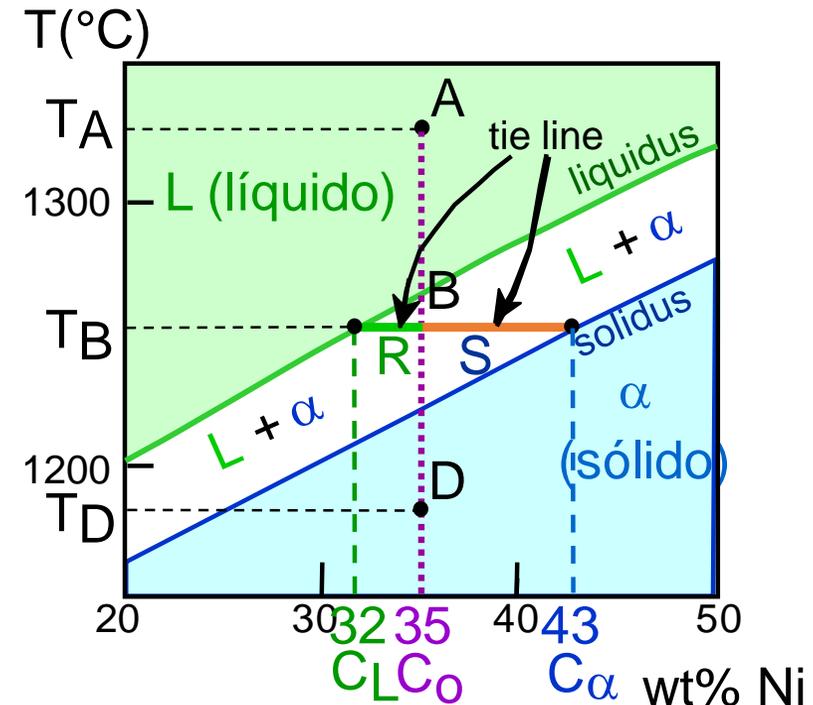
T_B :

α e L

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

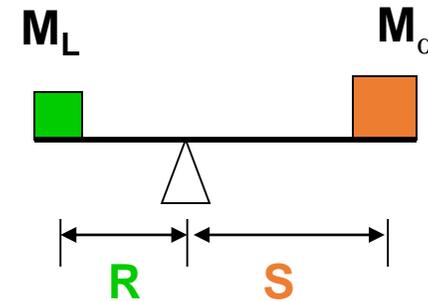
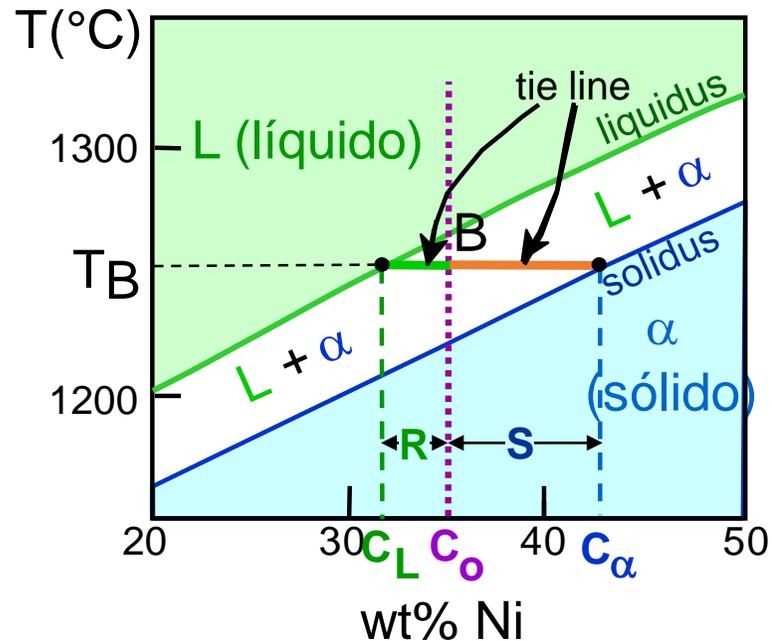
$$W_\alpha = \frac{R}{R + S} = 27 \text{ wt\%}$$

- Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni



Regra da alavanca

- Tie line – isotérmica que liga fases em equilíbrio



Qual a proporção de cada fase?

$$M_{\alpha} \cdot S = M_L \cdot R$$

$$W_L = \frac{M_L}{M_L + M_{\alpha}} = \frac{S}{R + S} = \frac{C_{\alpha} - C_0}{C_{\alpha} - C_L}$$

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

Diagramas de Fase

- **Microestruturas em arrefecimento**

- **Diagrama de fases do Sistema Cu-Ni**

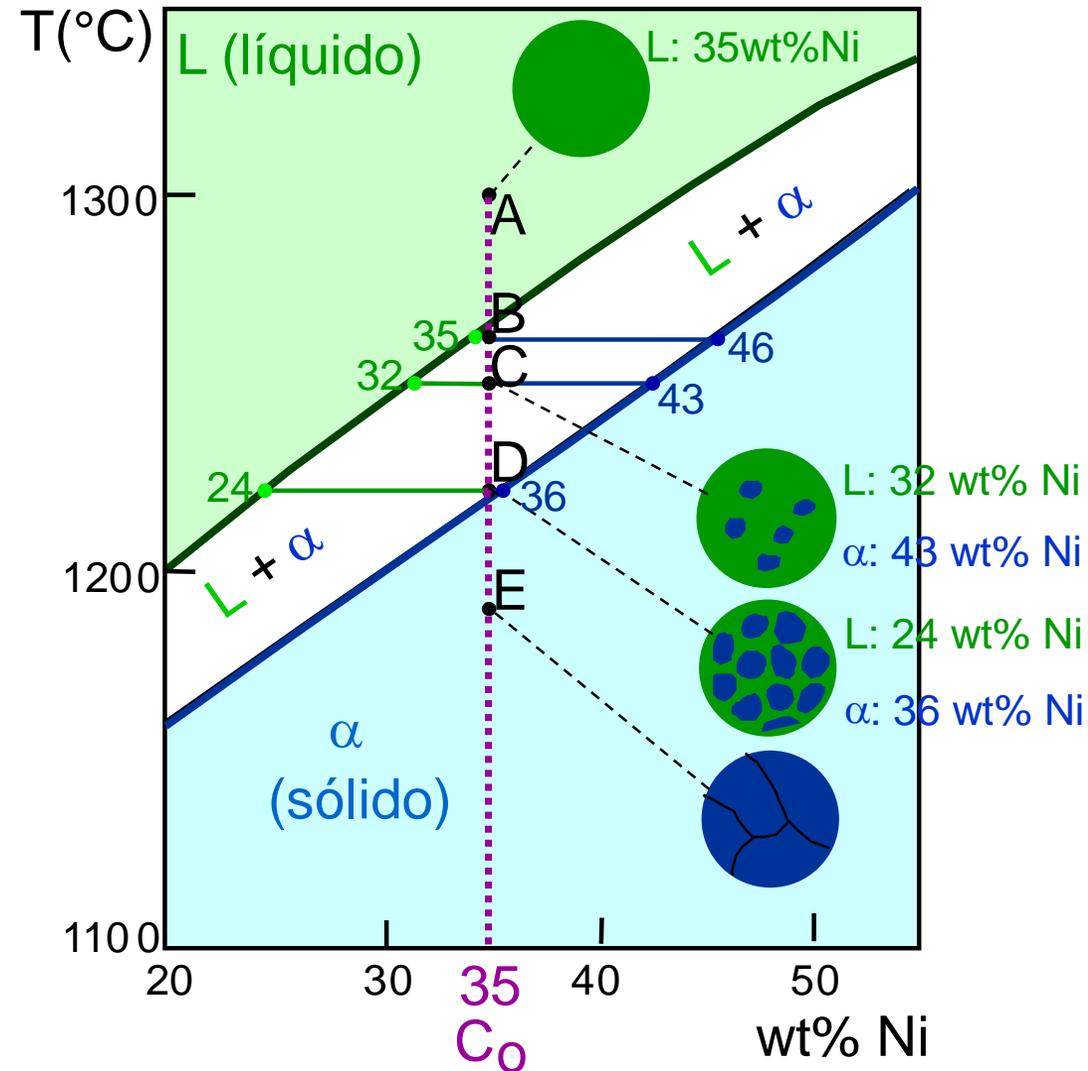
--binário

i.e., 2 componentes:
Cu and Ni

--isomórfico

i.e., solubilidade completa de um componente no outro; domínio monofásico, que se estende de 0 a 100 wt% de Ni

- Considere $C_0 = 35 \text{ wt\%Ni}$ e esboce as microestruturas obtidas em equilíbrio



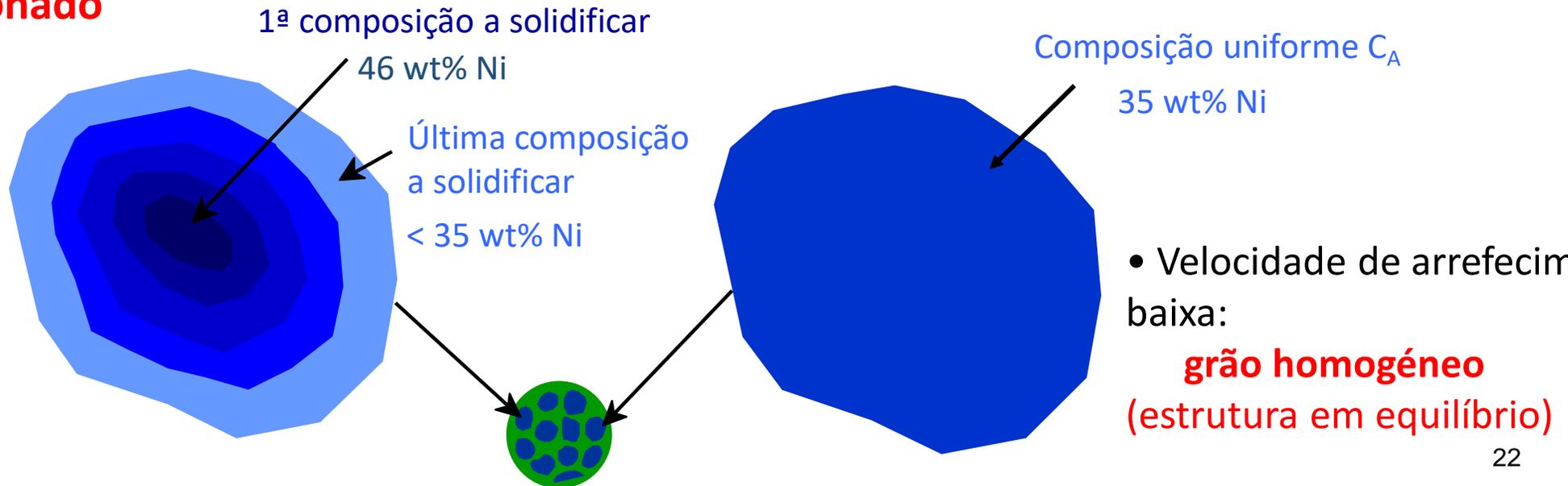
Zonamento de grão

- C_a varia ao longo da solidificação
- ex. Cu-Ni

Comp. dos 1º núcleos a solidificar $C_a = 46 \text{ wt\% Ni}$
 Última composição a solidificar $C_a = 35 \text{ wt\% Ni}$

- Velocidade de arrefecimento elevada:

grão zonado



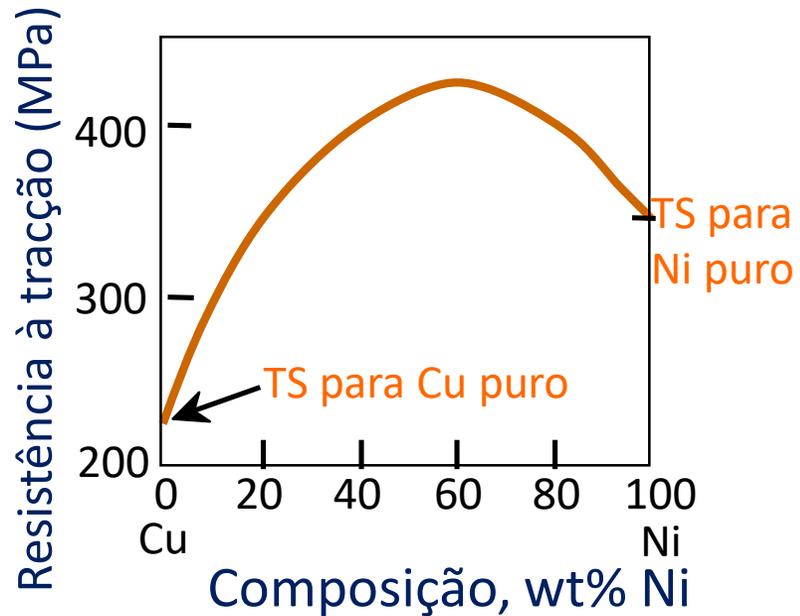
- Velocidade de arrefecimento baixa:

grão homogêneo
(estrutura em equilíbrio)

Propriedades mecânicas

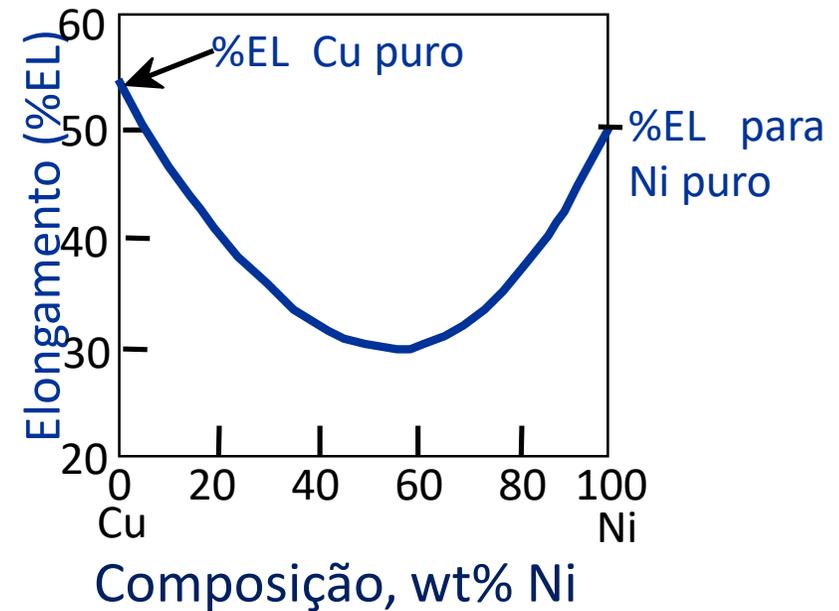
- Efeito de ss na:

--Resistência à tracção (TS)



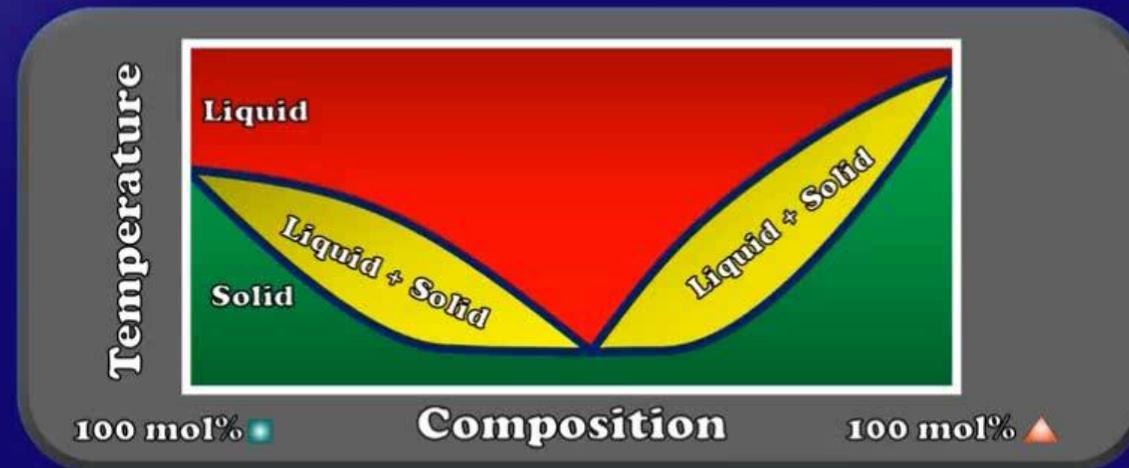
--Máx. função de C_0

--Ductilidade (%EL,%AR)



--Min. função de C_0

Binary Phase Diagrams Explained with Professor Davis



www.chemsurvival.com

www.YouTube.com/ChemSurvival

Eutéticos em sistemas binários

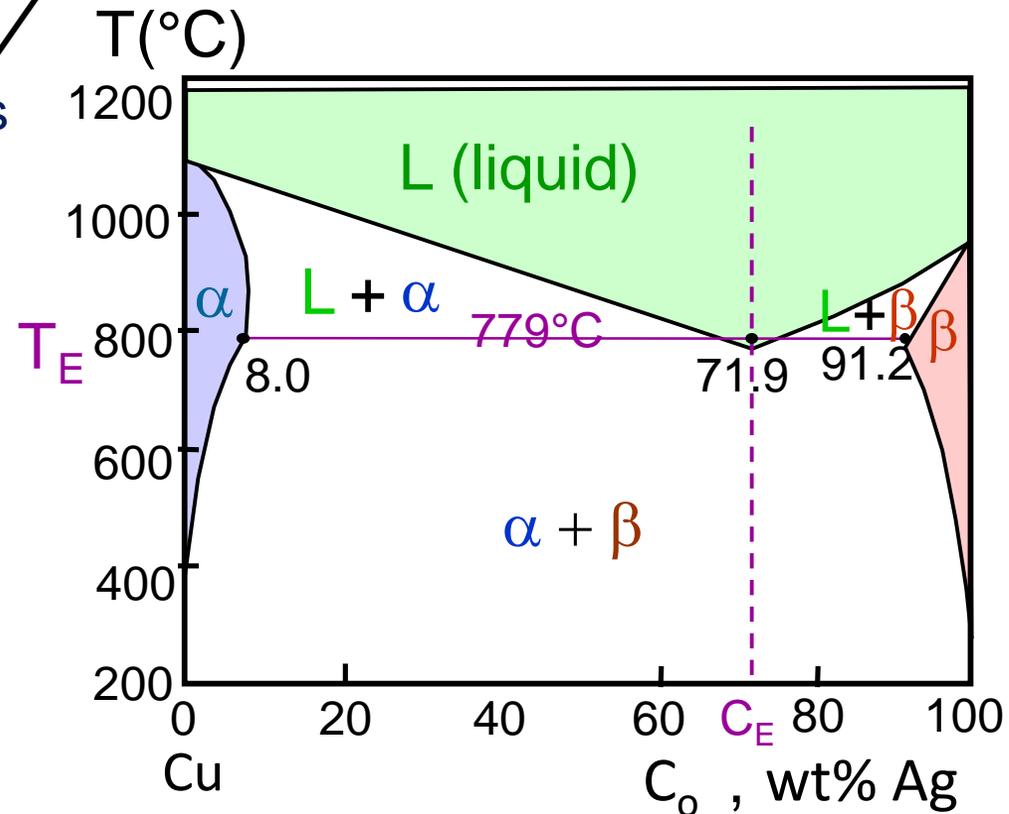
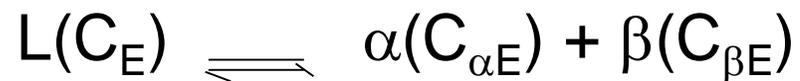
Comp. especial com mínimo de fusão

2 componentes

- Diagrama de fases do Sistema Cu-Ag

- 3 domínios monofásicos (L, α , β)

- Reacção Eutética



Diagramas de Fase

- Para a liga com a comp. 40 wt% Sn-60 wt% Pb, a 150°C, determine...

--fases presentes:

$\alpha + \beta$

--composição das fases:

$C_0 = 40$ wt% Sn

$C_\alpha = 11$ wt% Sn

$C_\beta = 99$ wt% Sn

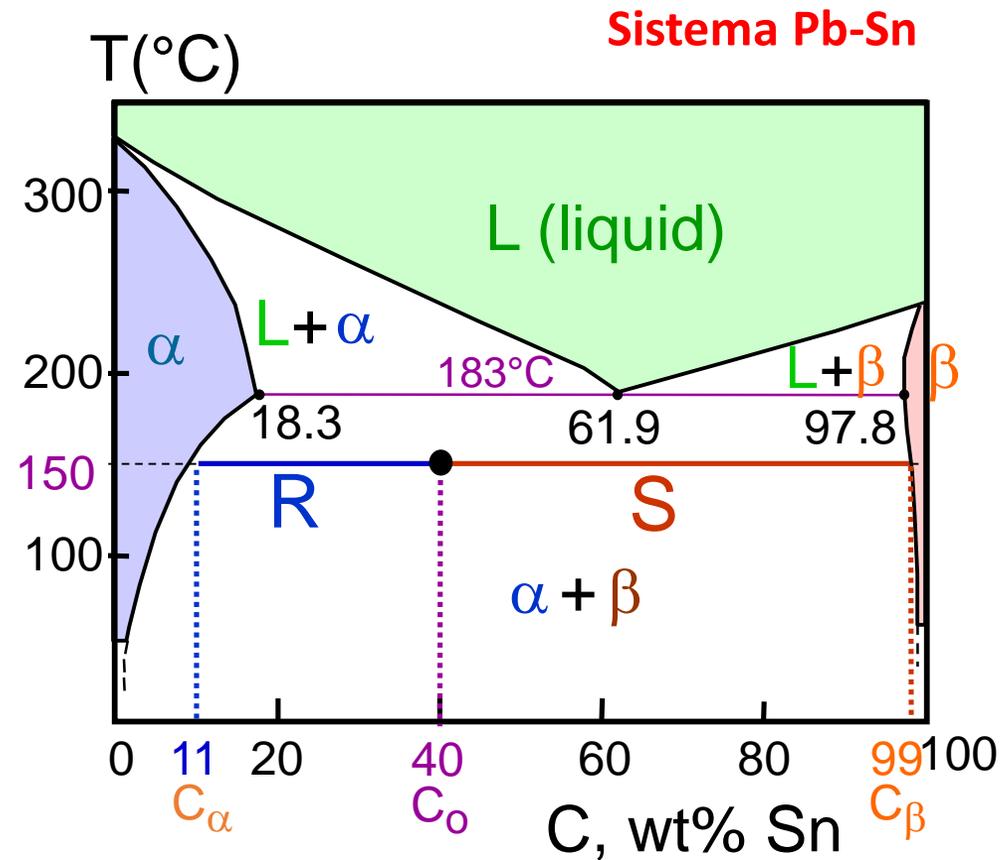
--proporção entre fases:

$$W_\alpha = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\beta - C_0}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{99 - 40}{99 - 11} = \frac{59}{88} = 67 \text{ wt\%}$$

$$W_\beta = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$$

$$= \frac{40 - 11}{99 - 11} = \frac{29}{88} = 33 \text{ wt\%}$$



Diagramas de Fase

- Para a liga com a comp. 40 wt% Sn-60 wt% Pb, a 200°C, determine...

--fases presentes: $\alpha + L$

--composição das fases:

$$C_O = 40 \text{ wt\% Sn}$$

$$C_\alpha = 17 \text{ wt\% Sn}$$

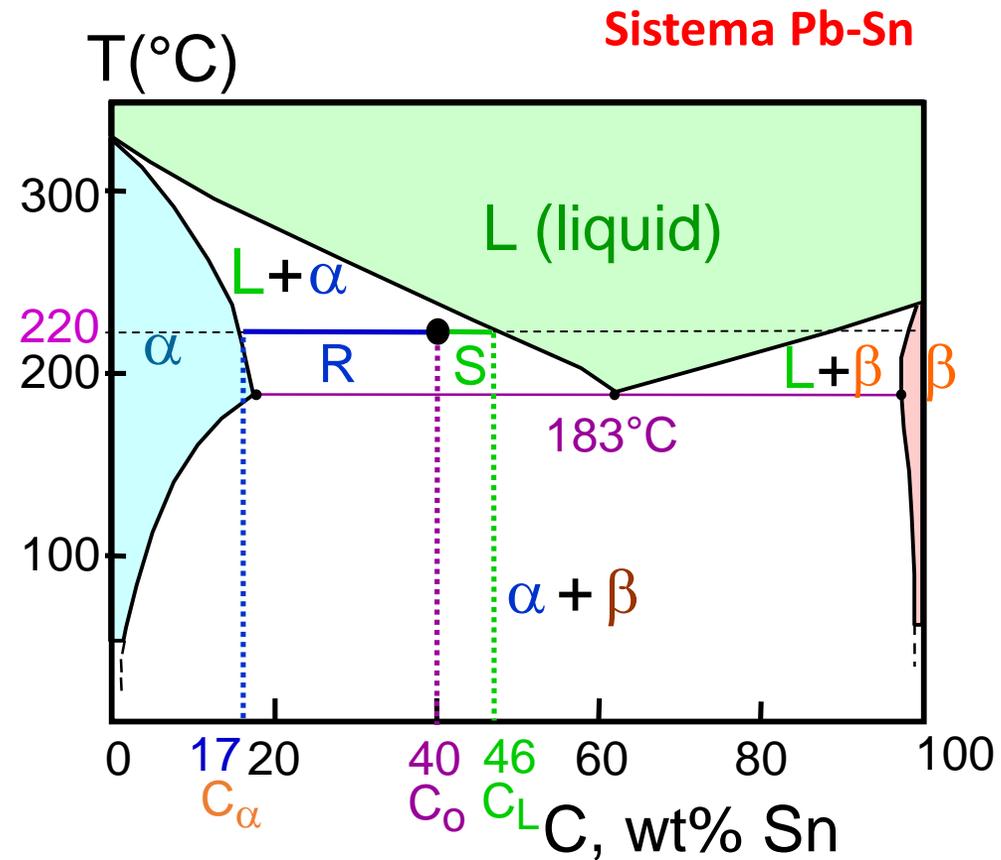
$$C_L = 46 \text{ wt\% Sn}$$

--proporção entre fases:

$$W_\alpha = \frac{C_L - C_O}{C_L - C_\alpha} = \frac{46 - 40}{46 - 17}$$

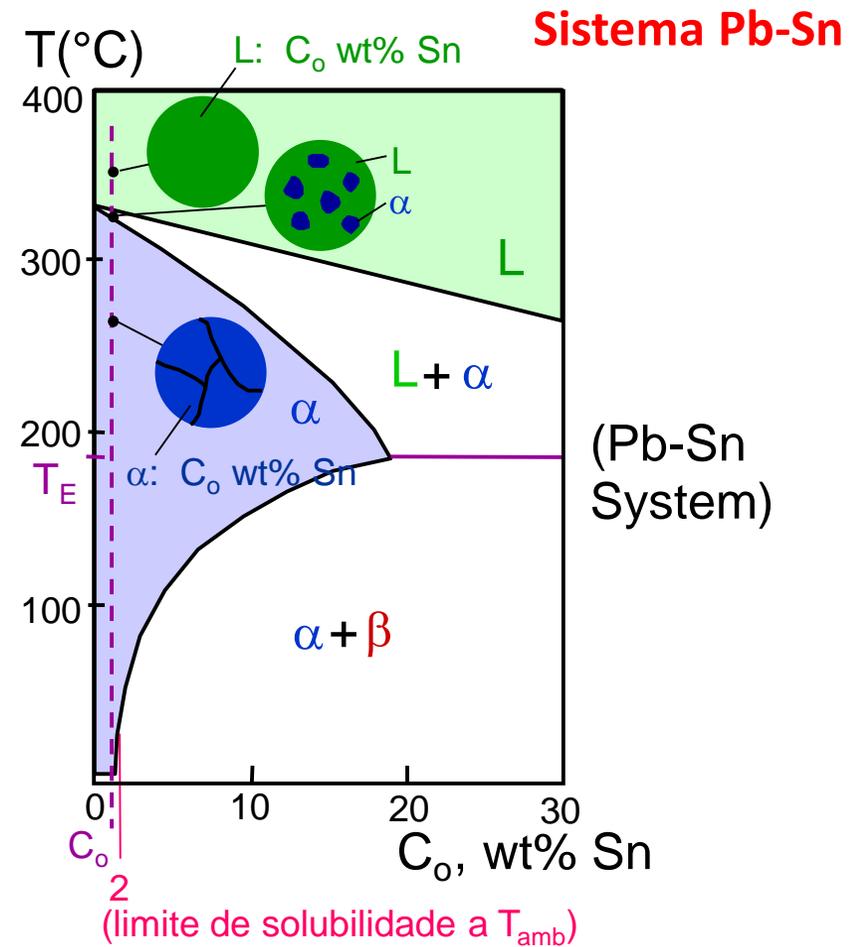
$$= \frac{6}{29} = 21 \text{ wt\%}$$

$$W_L = \frac{C_O - C_\alpha}{C_L - C_\alpha} = \frac{23}{29} = 79 \text{ wt\%}$$



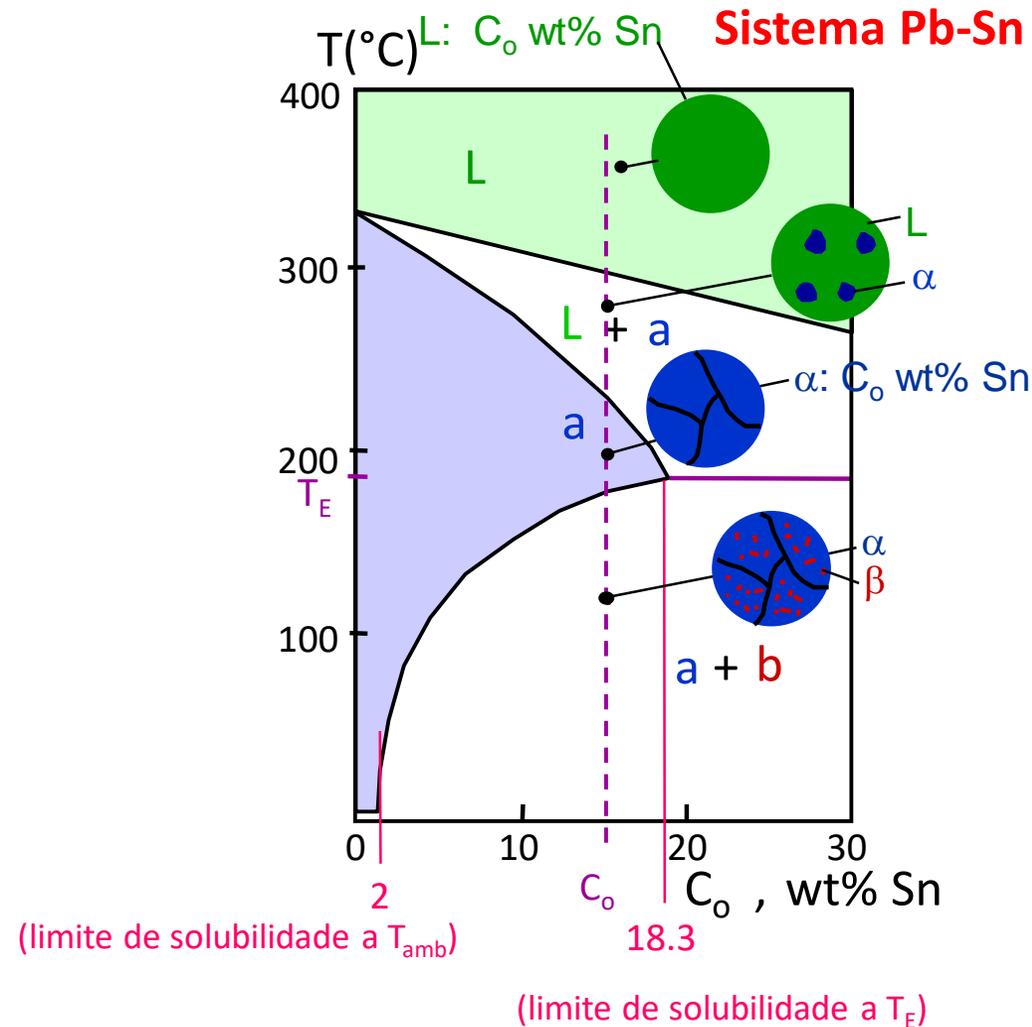
Microestruturas Eutéticas

- $C_o < 2 \text{ wt\% Sn}$
- material policristalino (d. monofásico)



Microestruturas Eutéticas

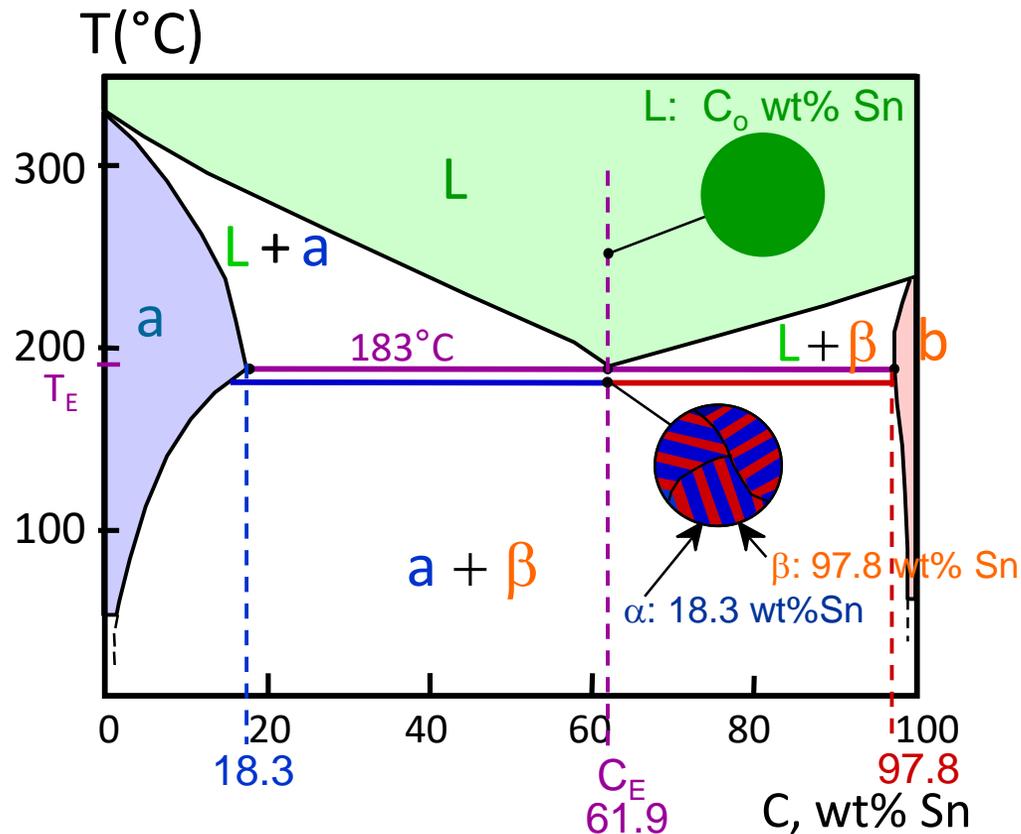
- $2 \text{ wt\% Sn} < C_o < 18.3 \text{ wt\% Sn}$
 - domínio bifásico $L + \alpha$
 - domínio monofásico α
 - finalmente 2 fases
 - policristal
 - inclusões de fase β



Microestruturas Eutéticas

Sistema Pb-Sn

- $C_o = C_E$
- Microestrutura eutética (estrutura lamelar)
 - lâminas alternadas (lamellae) de cristais α e β .



Micrografia de Pb-Sn

Microestrutura eutética

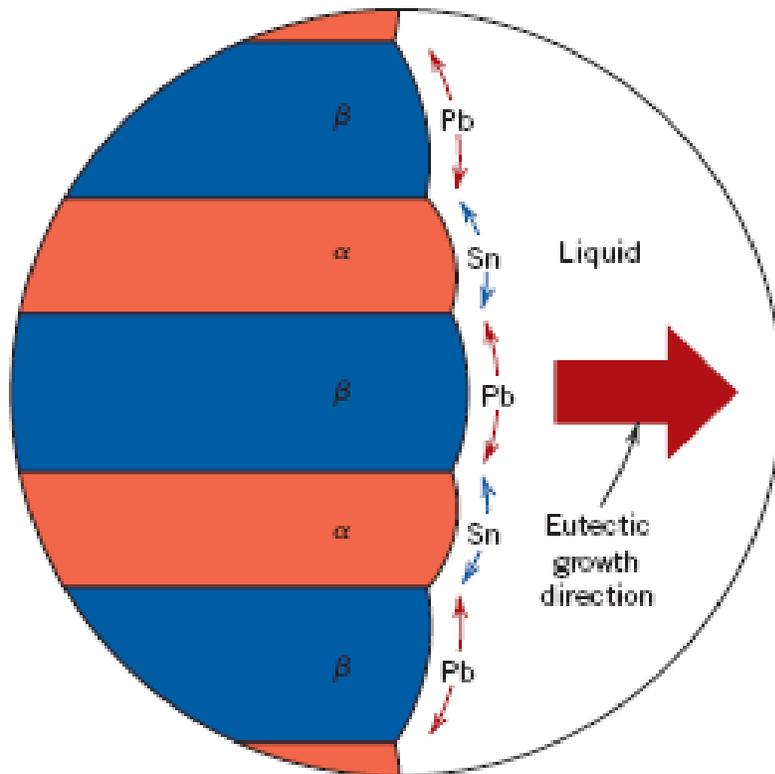


160 μm

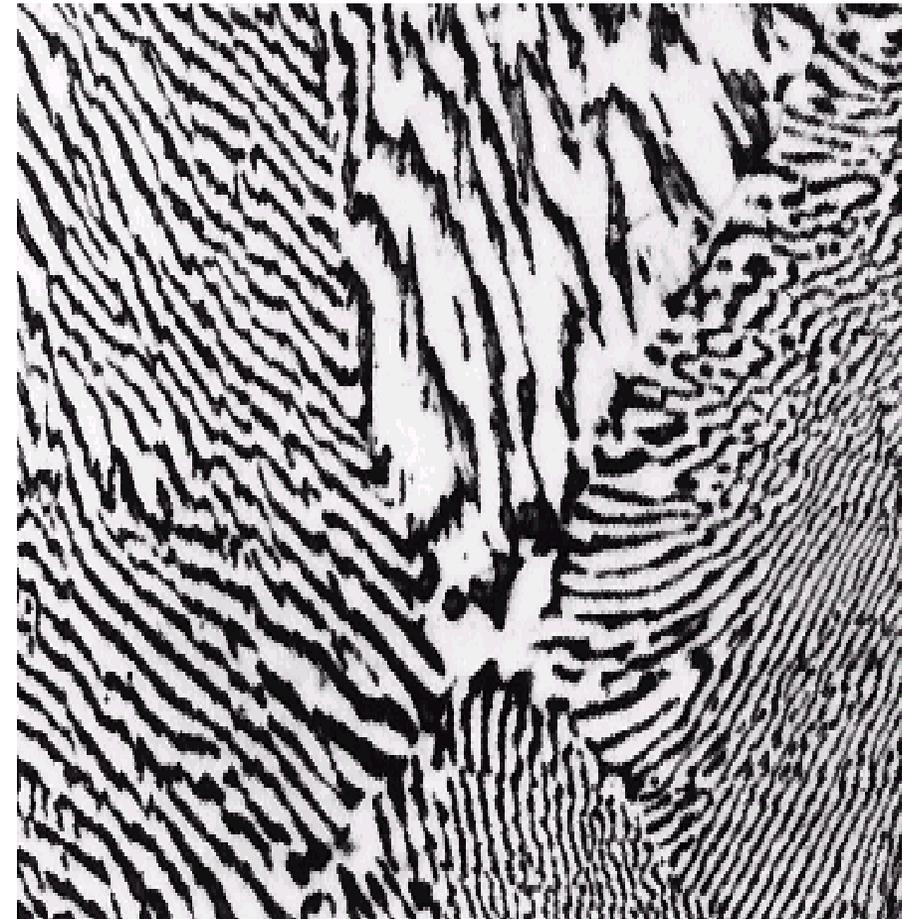
Adapted from Fig. 9.14, Callister 7e.

Microestructuras Eutéticas

Sistema Pb-Sn



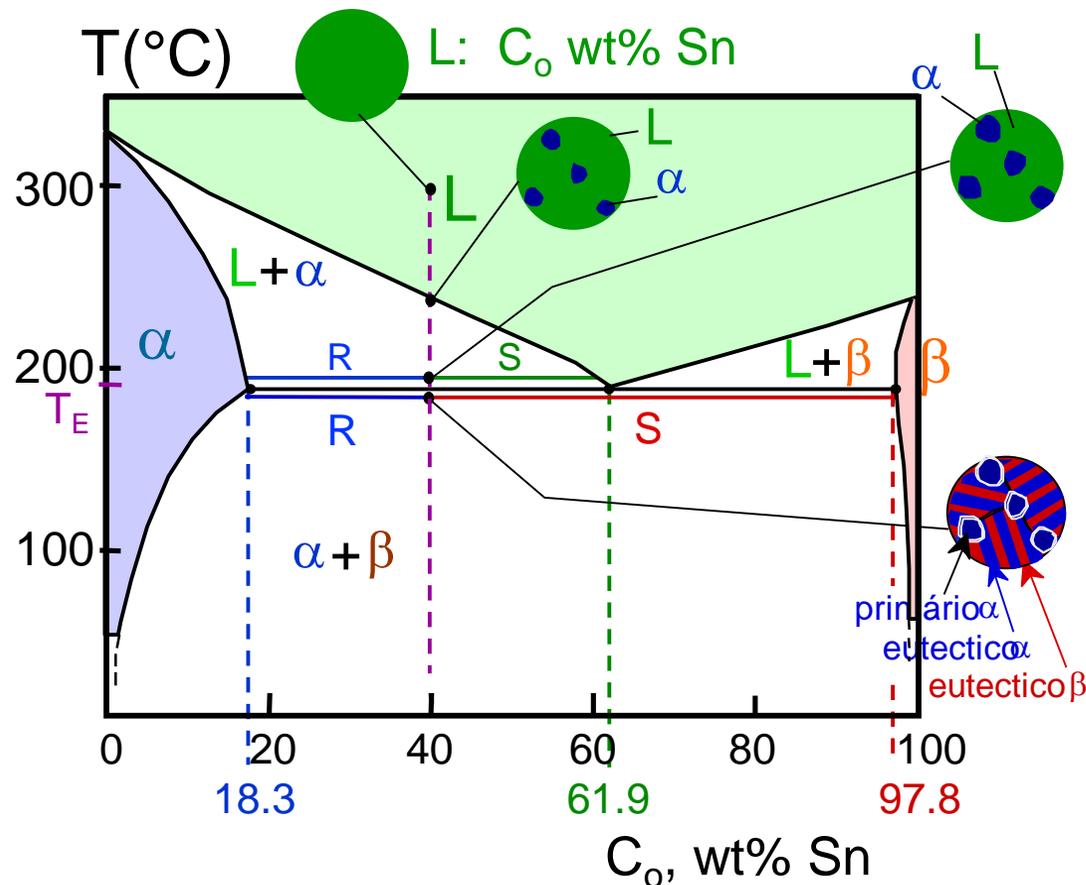
Adapted from Figs. 9.14 & 9.15, Callister 7e.



Microestruturas Eutéticas

Sistema Pb-Sn

- 18.3 wt% Sn < C_o < 61.9 wt% Sn
- cristais α primários e microestrutura eutética



- Imediatamente acima de T_E :

$$C_{\alpha} = 18.3 \text{ wt\% Sn}$$

$$C_L = 61.9 \text{ wt\% Sn}$$

$$W_{\alpha} = \frac{S}{R + S} = 50 \text{ wt\%}$$

$$W_L = (1 - W_{\alpha}) = 50 \text{ wt\%}$$

- Imediatamente abaixo de T_E :

$$C_{\alpha} = 18.3 \text{ wt\% Sn}$$

$$C_{\beta} = 97.8 \text{ wt\% Sn}$$

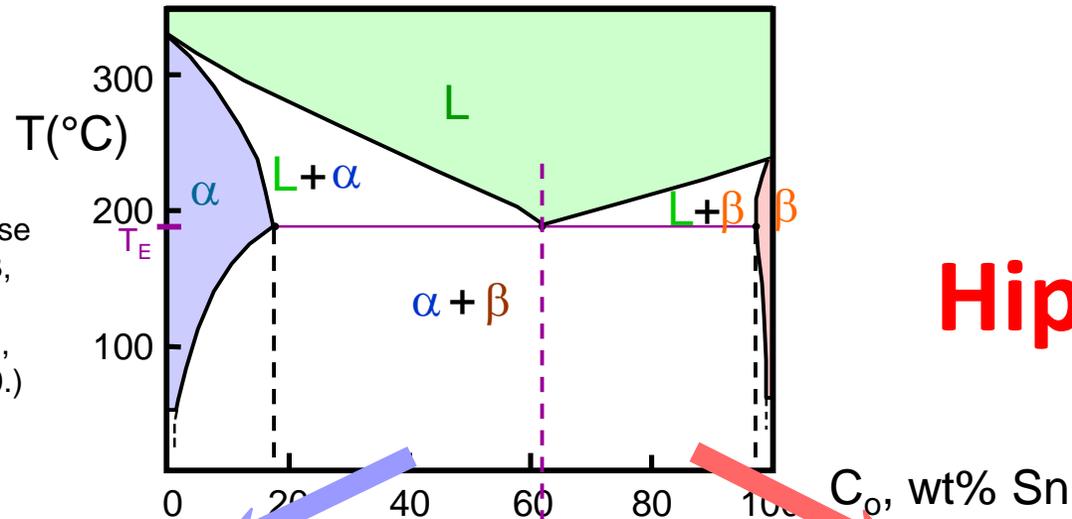
$$W_{\alpha} = \frac{S}{R + S} = 73 \text{ wt\%}$$

$$W_{\beta} = 27 \text{ wt\%}$$

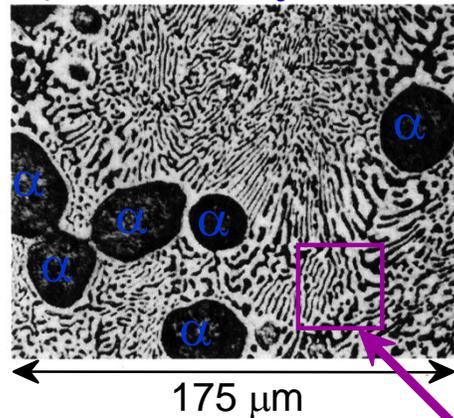
Diagramas de Fase

Estructuras Hipo e Hiper-Eutécticas

Adapted from Fig. 9.8, Callister 7e. (Fig. 9.8 adapted from Binary Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 3, T.B. Massalski (Editor-in-Chief), ASM International, Materials Park, OH, 1990.)



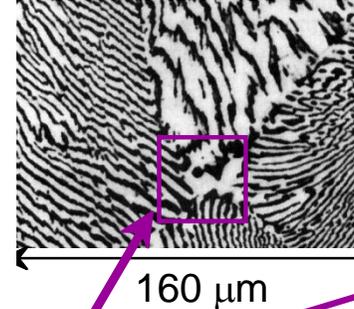
hipoeutética: $C_0 = 50 \text{ wt\% Sn}$



Adapted from Fig. 9.17, Callister 7e.

eutéctico 61.9

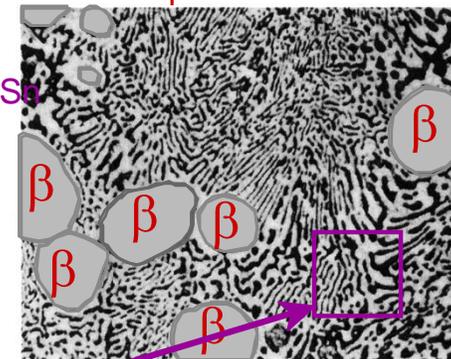
eutectico: $C_0 = 61.9 \text{ wt\% Sn}$



Microestructura eutéctica

Adapted from Fig. 9.14, Callister 7e.

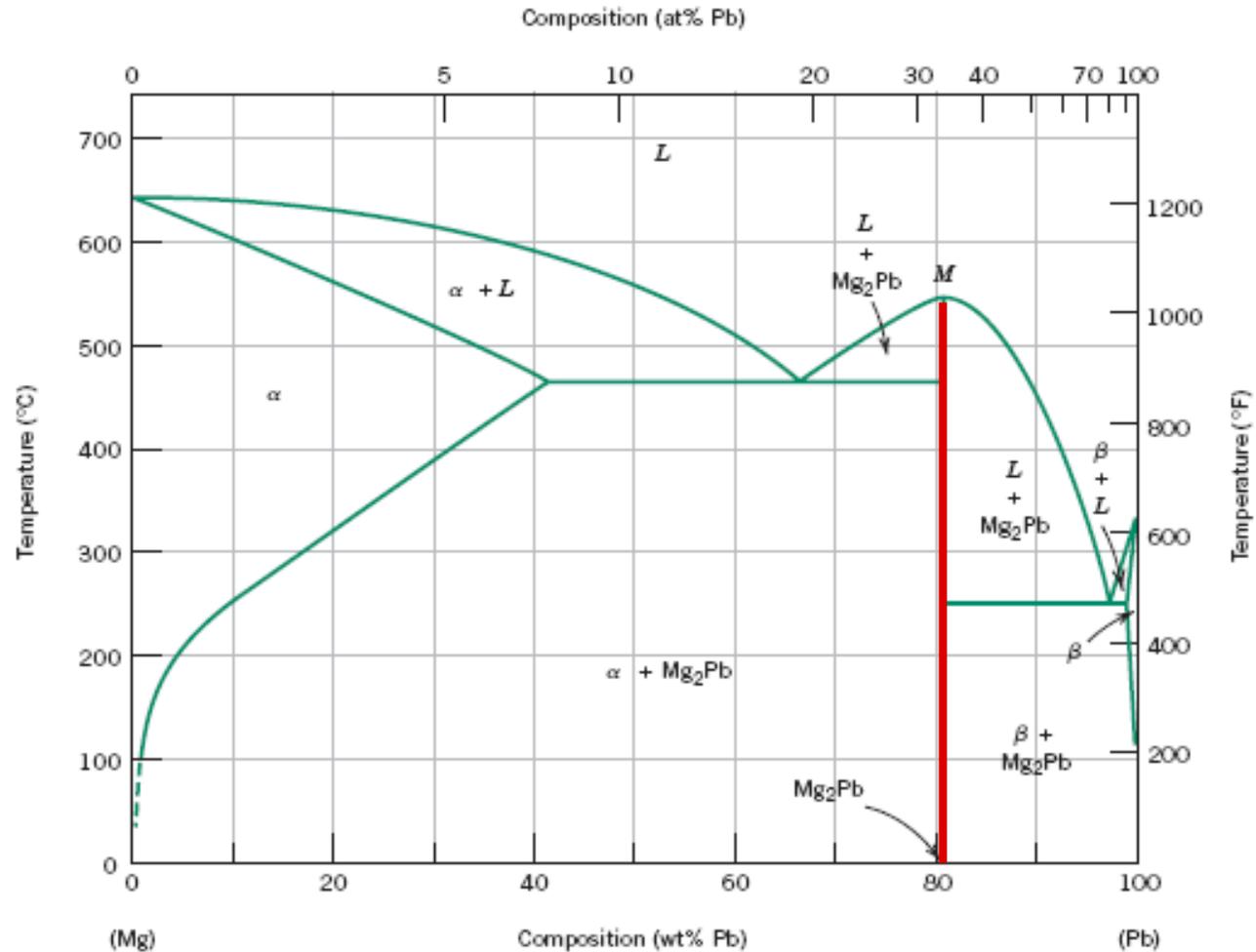
hipereutética



Adapted from Fig. 9.17, Callister 7e. (Illustration only)

(Figs. 9.14 and 9.17 from Metals Handbook, 9th ed., Vol. 9, Metallography and Microstructures, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.)

Compostos intermetálicos

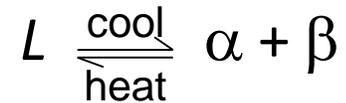


Os compostos intermetálicos exibem uma linha vertical – e não uma região – devido à estequiometria definida

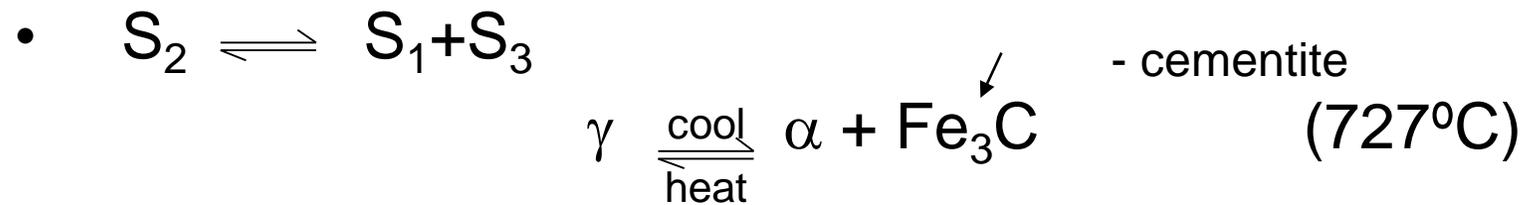
(nota: se não apresentarem solubilidade sólida)

Transformações Eutéticas, Eutectóides e Peritéticas

- **Eutética** - líquido em equilíbrio com 2 sólidos



- **Eutectóide** – fase sólida em equilíbrio com 2 fases sólidas



- **Peritectic** - líquido + sólido 1 → sólido 2

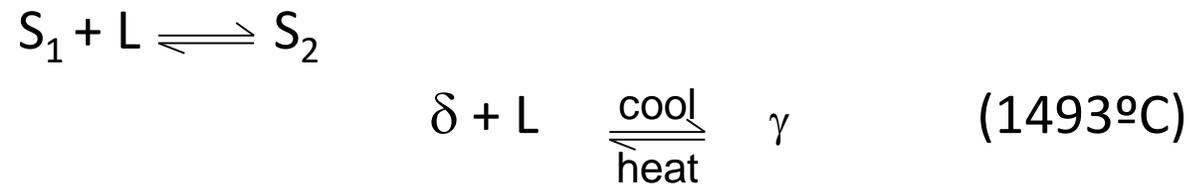
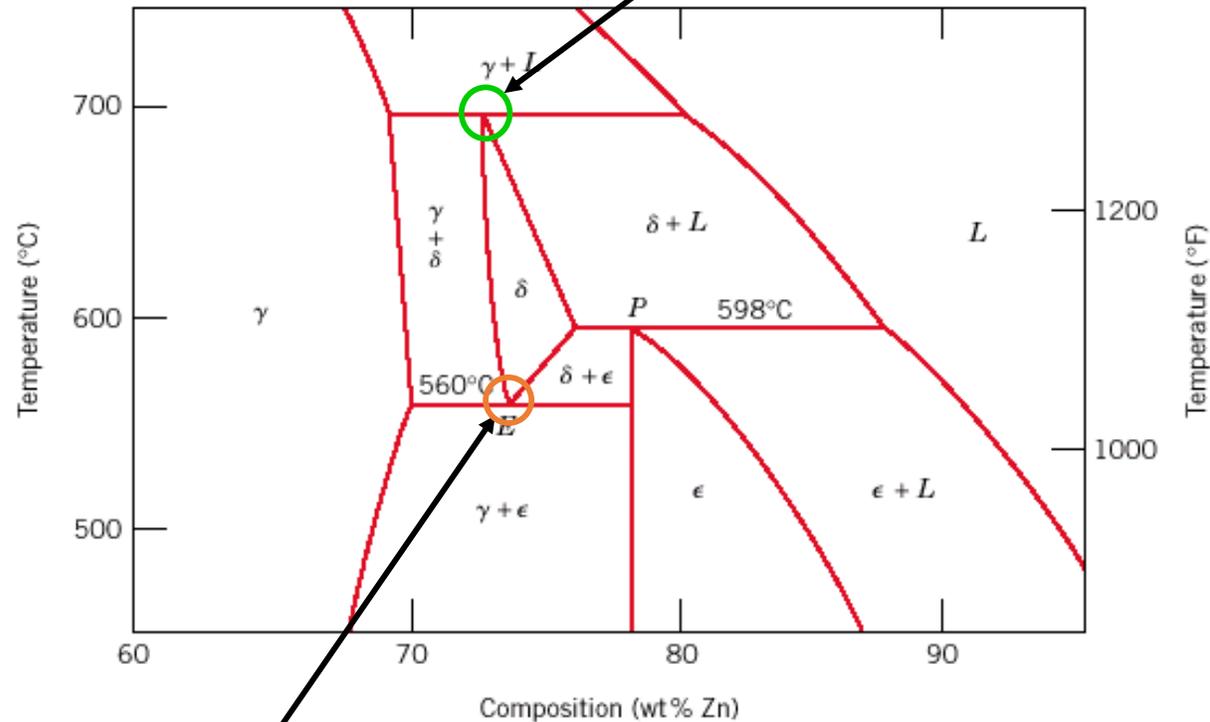


Diagrama de fases Cu-Zn

Reacção peritética $\gamma + L \rightleftharpoons \delta$



Reacção Eutectóide $\delta \rightleftharpoons \gamma + \epsilon$

Diagrama de fases Fe-C

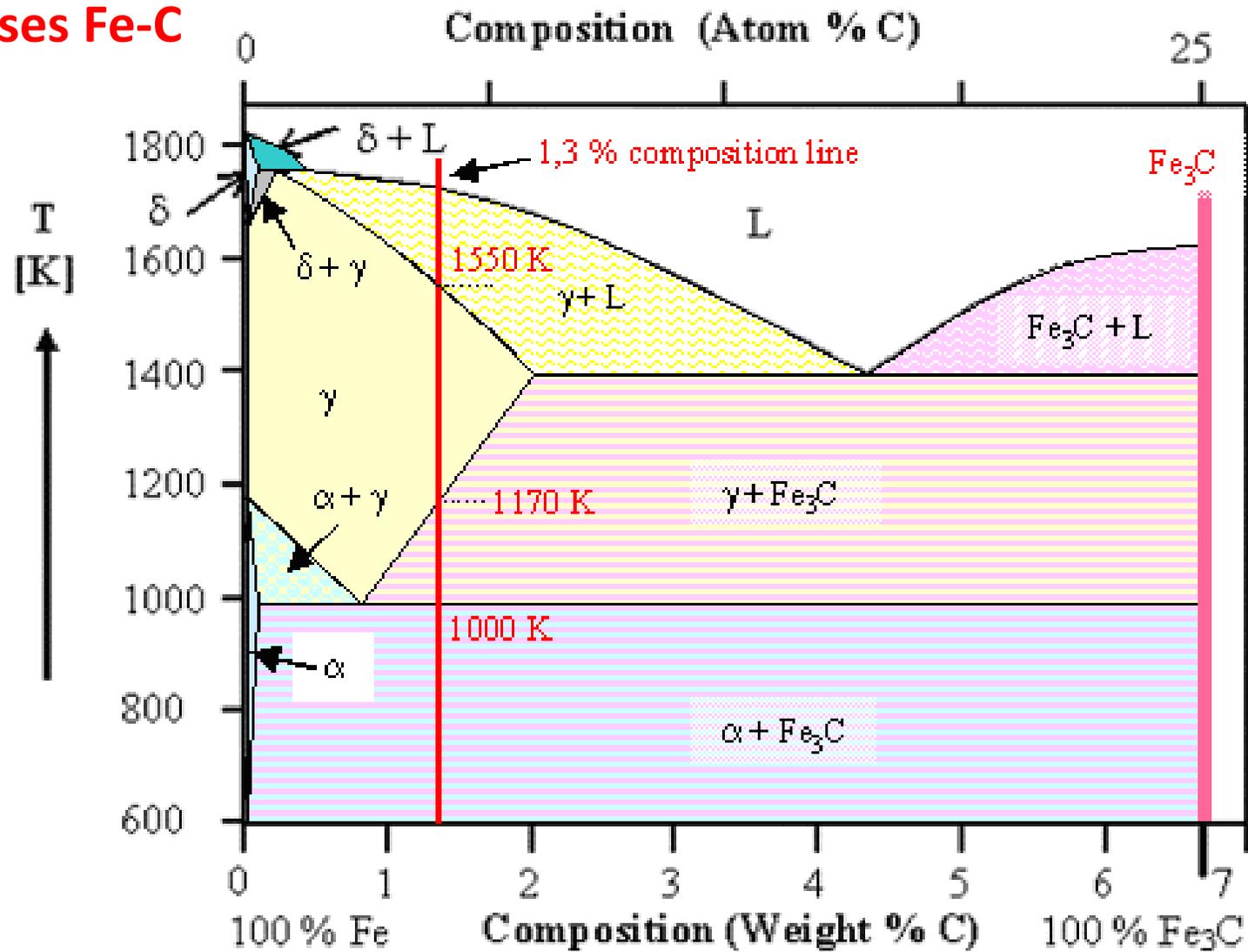
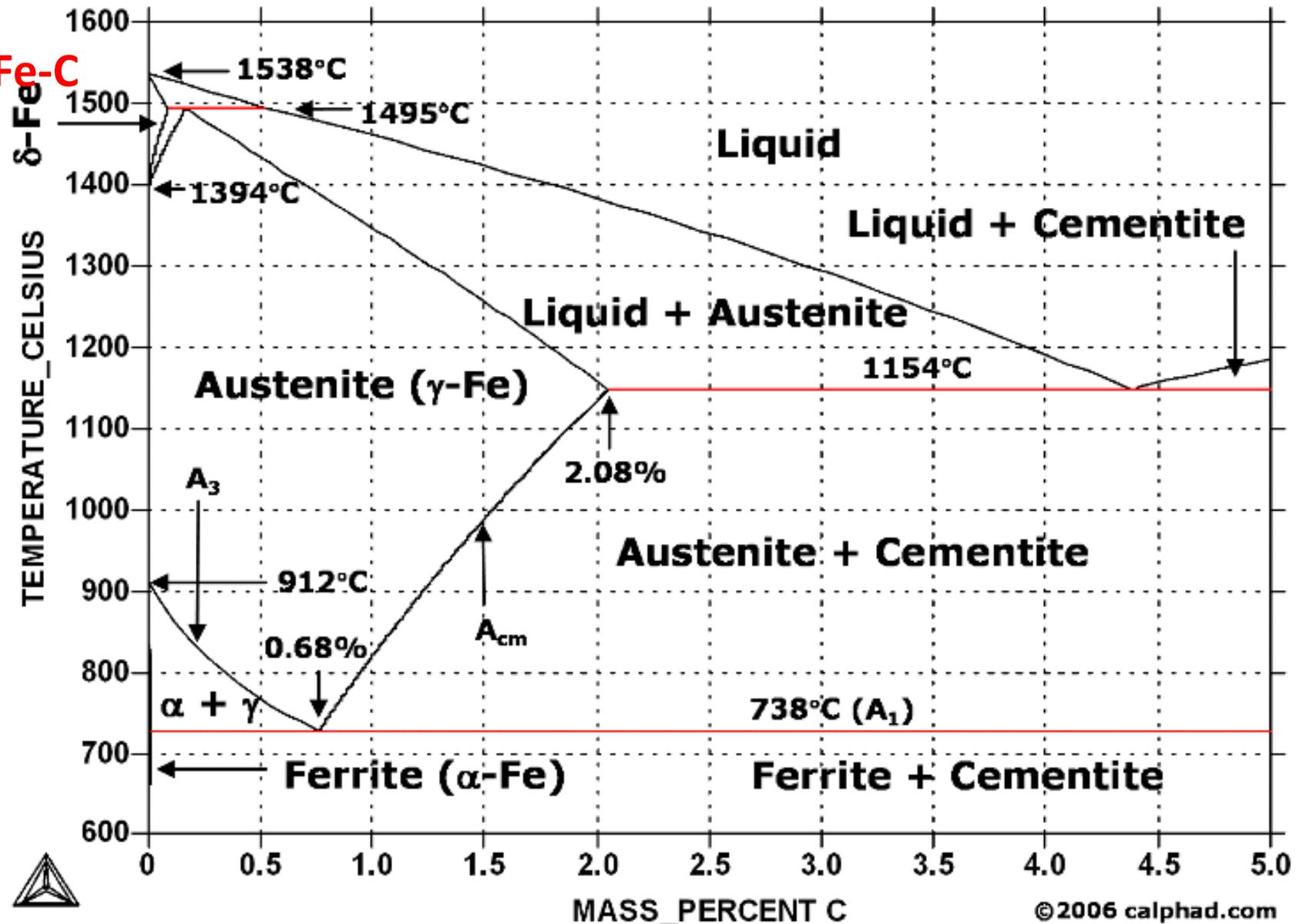


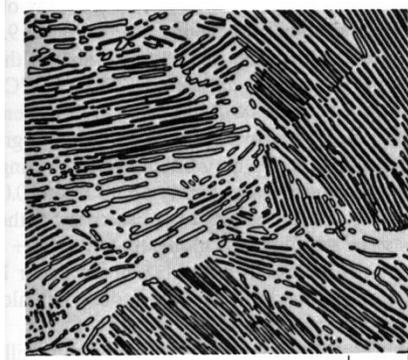
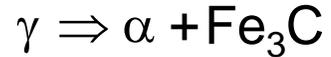
Diagrama de fases Fe-C



Diagramas de Fase

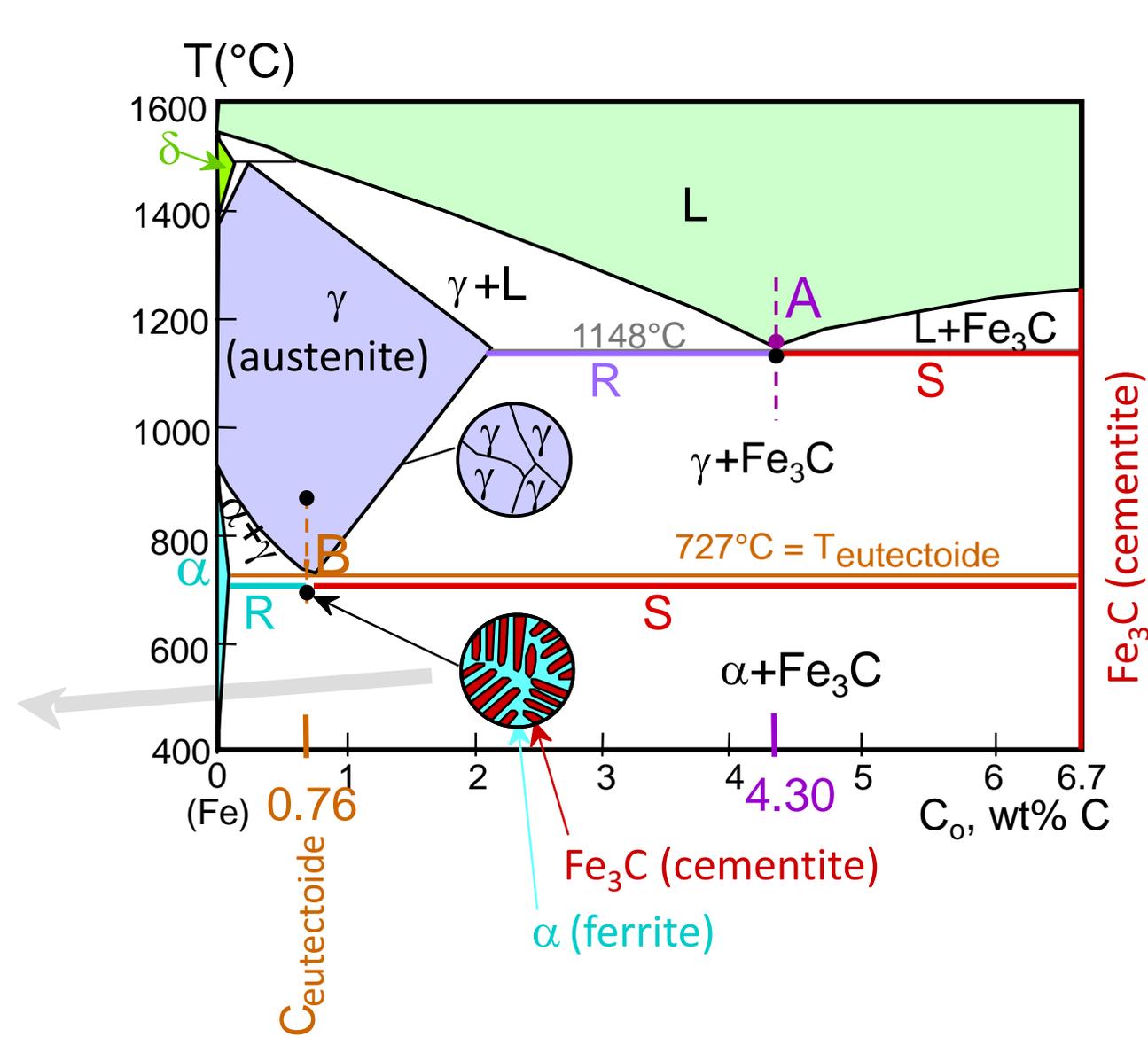
Diagrama de fase Fe-C

-Eutectóide (B)



120 μm

Pearlite =
Lâminas alternadas de
fases α e Fe_3C



-Eutético (A)

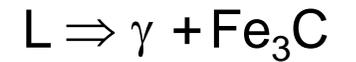
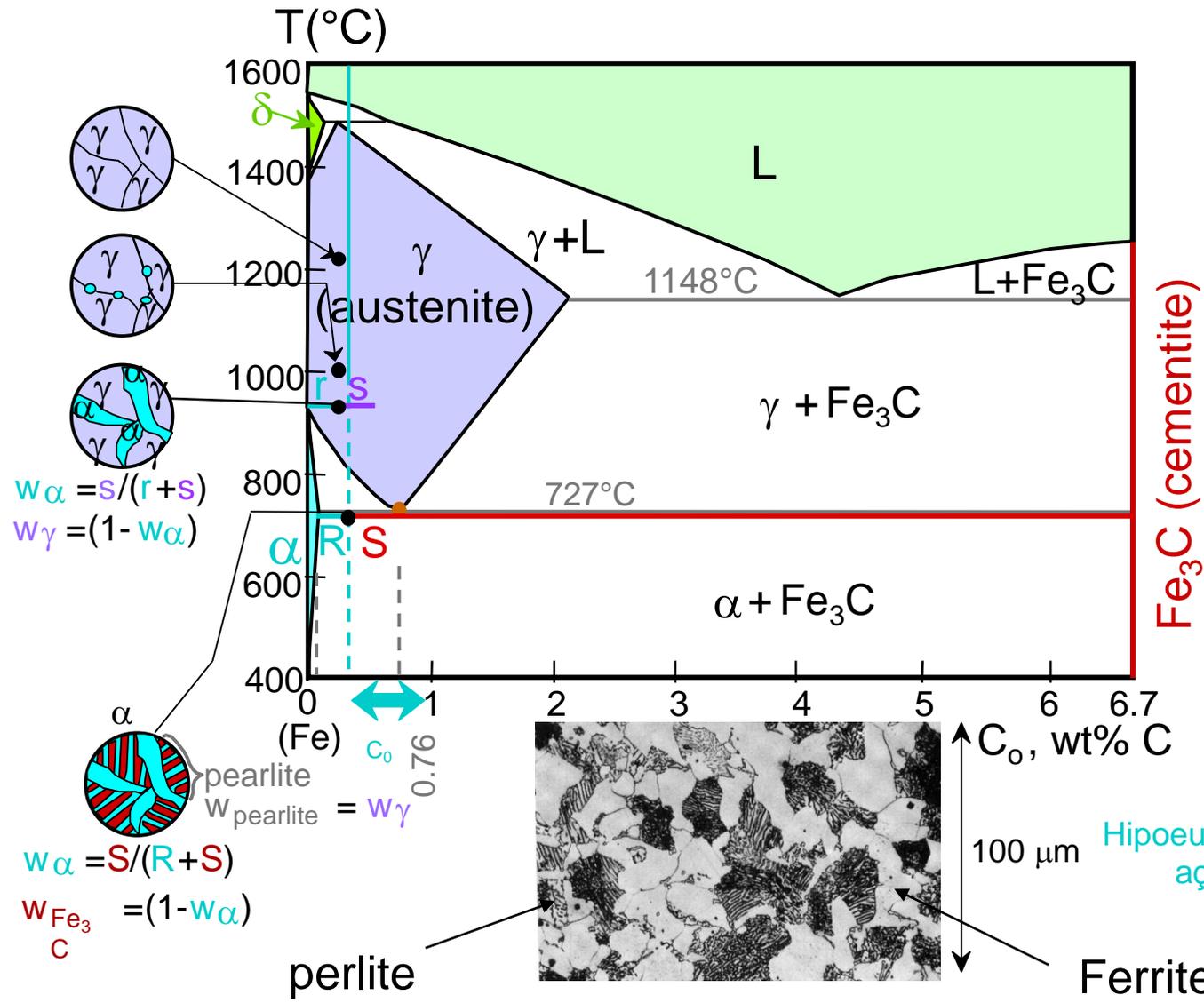




Diagrama de fase Fe-C

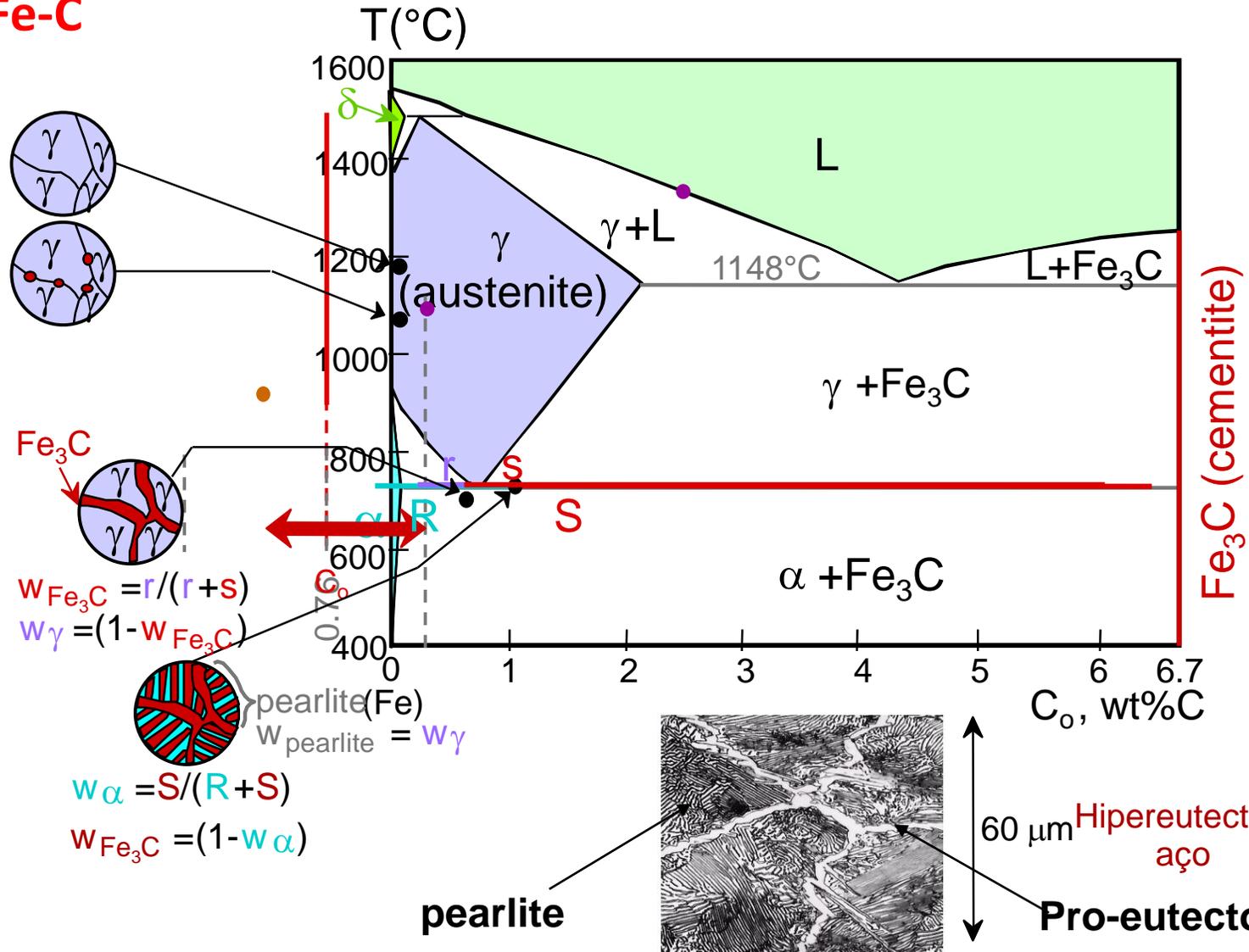
Aço hipo-eutectóide



Adapted from Figs. 9.24 and 9.29, Callister 7e. (Fig. 9.24 adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 1, T.B. Massalski (Ed.-in-Chief), ASM International, Materials Park, OH, 1990.)

Diagrama de fase Fe-C

Aço hipo-eutectóide



Adapted from Figs. 9.24 and 9.32, Callister 7e. (Fig. 9.24 adapted from Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 1, T.B. Massalski (Ed.-in-Chief), ASM International, Materials Park, OH, 1990.)

Problema

Para a liga Fe-C com 99.6 wt% Fe-0.40 wt% C, determine (à temperature imediatamente abaixo do eutectóide):

- a) composição de Fe_3C e ferrite (α)
- b) quantidade de cementite formada (em g) por cada 100 g de aço
- c) quantidade de pearlite e ferrite pro-eutectóide (α)

a) composição de Fe₃C e ferrite (α)

$$C_0 = 0.40 \text{ wt\% C}$$

$$C_\alpha = 0.022 \text{ wt\% C}$$

$$C_{\text{Fe}_3\text{C}} = 6.70 \text{ wt\% C}_3$$

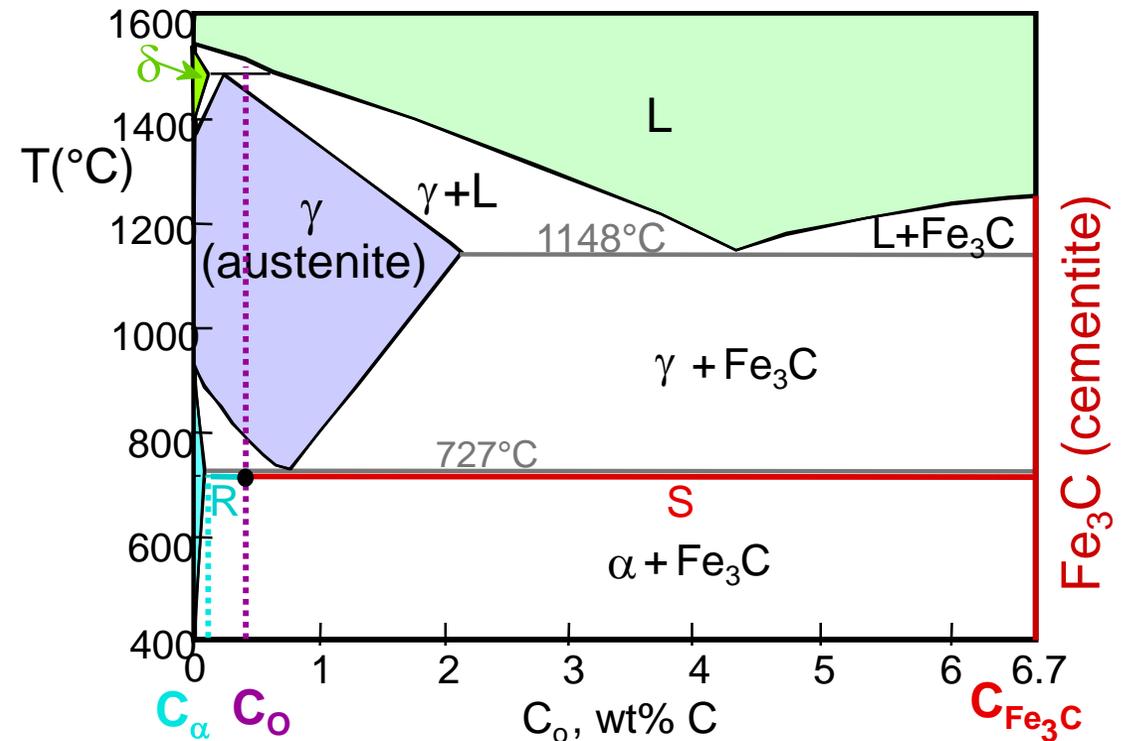
b) quantidade de ferrite e cementite (em gramas) por cada 100 g de aço

$$\frac{\text{Fe}_3\text{C}}{\text{Fe}_3\text{C} + \alpha} = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_{\text{Fe}_3\text{C}} - C_\alpha} \times 100$$

$$= \frac{0.4 - 0.022}{6.7 - 0.022} \times 100 = 5.7 \text{ g}$$

$$\text{Fe}_3\text{C} = 5.7 \text{ g}$$

$$\alpha = 94.3 \text{ g}$$



c) quantidade de pearlite e ferrite pro-eutectóide (α)

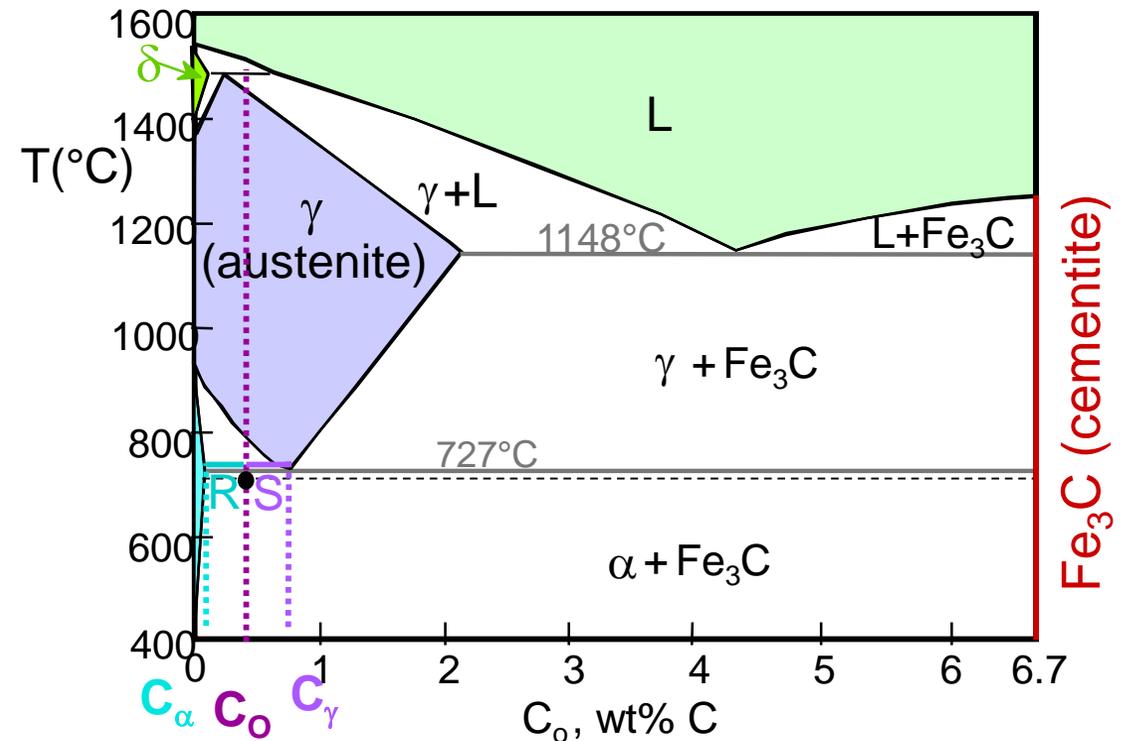
$$C_o = 0.40 \text{ wt\% C}$$

$$C_\alpha = 0.022 \text{ wt\% C}$$

$$C_{\text{pearlite}} = C_\gamma = 0.76 \text{ wt\% C}$$

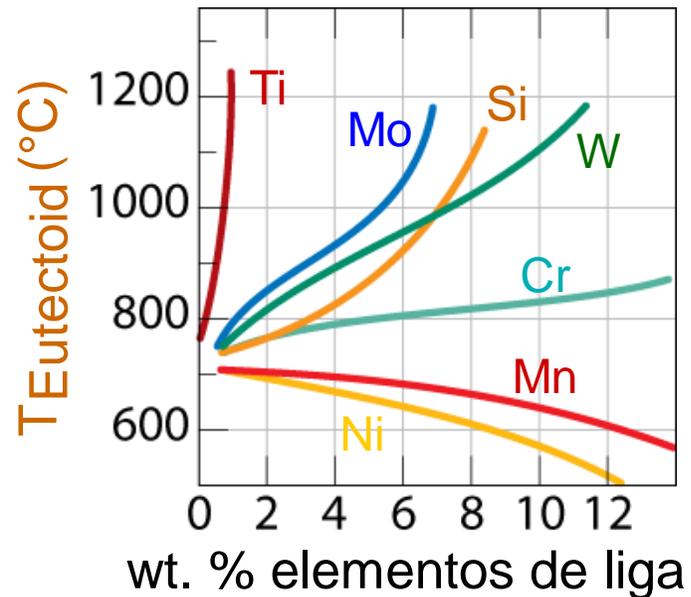
$$\frac{\gamma}{\gamma + \alpha} = \frac{C_o - C_\alpha}{C_\gamma - C_\alpha} \times 100 = 51.2 \text{ g}$$

pearlite = 51.2 g
pro-eutectóide α = 48.8 g



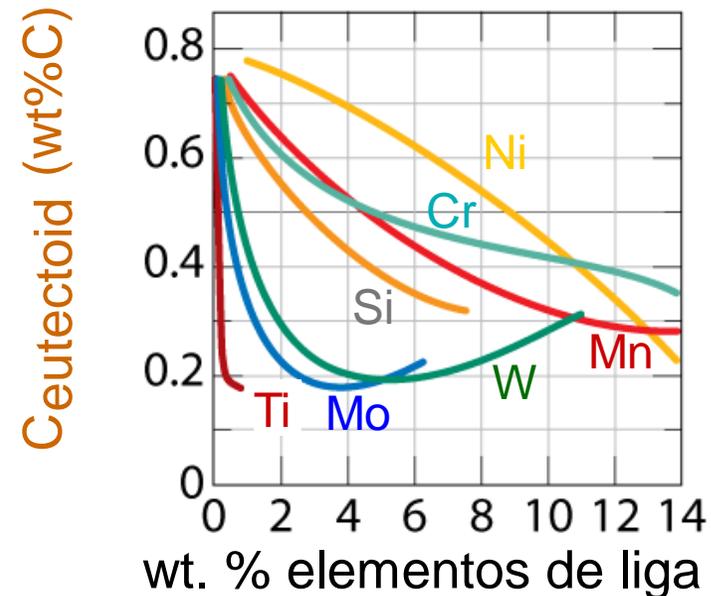
Ligas de aço com mais elementos

- $T_{\text{eutectoide}}$



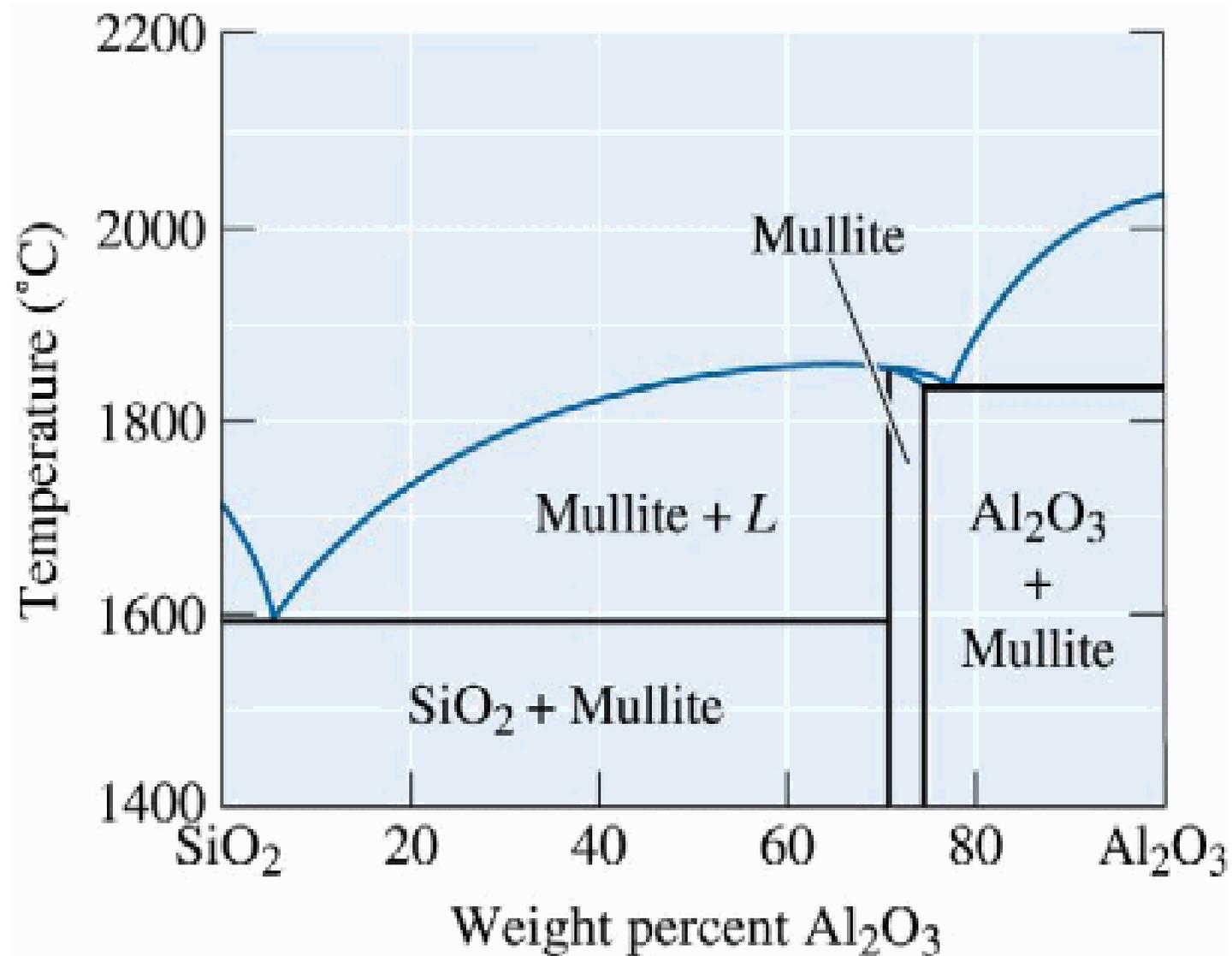
Adapted from Fig. 9.34, Callister 7e. (Fig. 9.34 from Edgar C. Bain, Functions of the Alloying Elements in Steel, American Society for Metals, 1939, p. 127.)

- $C_{\text{eutectoide}}$



Adapted from Fig. 9.35, Callister 7e. (Fig. 9.35 from Edgar C. Bain, Functions of the Alloying Elements in Steel, American Society for Metals, 1939, p. 127.)

Diagrama de fases Sílica-Alumina



Sumário

- Diagramas de fase são ferramentas úteis na determinação de:
 - número e tipo de fases
 - proporção entre fases
 - composição de cada fase

para cada T e composição do sistema, desde que em equilíbrio termodinâmico
- A formação de uma solução sólida, em geral:
 - aumenta a resistência à fractura (TS)
 - diminui a ductilidade
- Eutéticos e eutectóides binários possibilitam uma larga gama de microestruturas