

Diagramas de Fases.

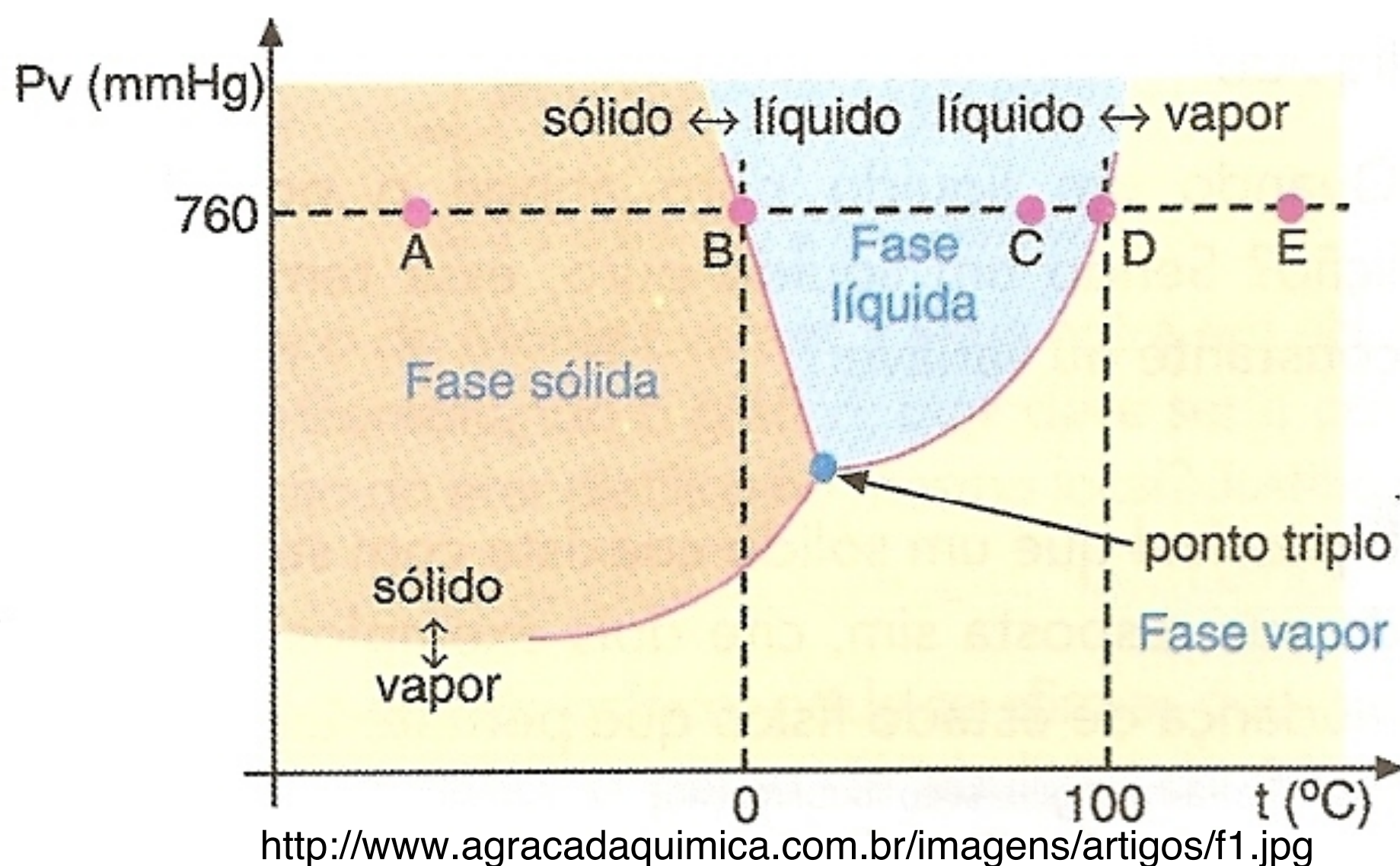
De início é preciso conhecer o significado do termo fase.

FASE: As partes que compõem um sistema e que possuem uma mesma estrutura química e "cristalina" (as aspas servem para generalizar o conceito - na verdade, mesma cristalinidade. Isto a fim de incluir-se fases sem organização cristalina - os amorfos) são consideradas como uma fase

Ex: Um sistema composto por água e gelo é composto por duas fases. Apesar de possuírem mesma composição química, a água e o gelo possuem cristalinidades diferentes; enquanto o gelo apresenta-se como um sólido cristalino a água apresenta-se amorfa (sem organização estrutural) e com mobilidade (estado/fase líquida).

Diagrama de Fases.

Continuando com o exemplo da água: Em diferentes temperaturas e/ou pressões o sistema água pode apresentar diferentes percentuais de água sólida, líquida ou gasosa. Uma representação gráfica que mostra esses percentuais de diferentes fases como função da temperatura e/ou da pressão é denominada Diagrama de fases da água, como ilustra-se na Fig. abaixo



O caso exemplificado acima mostra a fase do sistema homogêneo água como função da temperatura e da pressão. Trata-se da representação de interesse para este sistema específico. Contudo, como veremos, outros tipos de sistemas - possivelmente susceptíveis a outros fatores externos como campos elétrico ou magnético; susceptíveis ao percentual de composição elementar (no caso de sistemas heterogêneos), podem ter suas fases representadas como função destas variáveis.

★ A seguir apresentamos outros termos comuns no estudo dos diagramas de fases.

★ **Microestrutura:** Quando um "pesquisador" pergunta o outro qual é a microestrutura de um dado material, ele está perguntando o seguinte:

- ★ Quantas e quais fases compõem o material
- ★ De que forma estas fases estão distribuídas pelo material
- ★ Detalhes sobre as fases (*composição, estrutura "cristalina", morfologia de contorno das fases*)

Portanto, microestrutura não é fase - mas todas as informações em nível microscópico do material.

★ **Solução:** Comecemos por um exemplo: Ao adicionarmos açúcar em um copo d'água em geral (para uma quantidade relativamente pequena de açúcar) o açúcar e a água se misturam completamente, isto é, não é possível determinar-se, no sistema, onde está a água e onde está o açúcar. Neste caso temos uma solução líquida.

Neste exemplo se diz que a água (em maior quantidade) é o solvente e o açúcar é o soluto. De uma forma geral se chama de soluto a parcela da mistura com menor quantidade.

Solução sólida: Fundamentalmente, uma solução sólida segue os mesmos conceitos apresentados acima. O diferencial está na forma como se faz a mistura (não é possível produzir-se uma solução sólida jogando-se um sólido dentro de outro e misturando-os através de movimentos dos tipos - mexer com colher ou chacoalhar de alguma forma).

Limite de solubilidade: Ainda utilizando o exemplo da água misturada com açúcar:

Se continuar-se adicionando açúcar a uma certa quantidade fixa de água chega-se a um momento (ou melhor, a um percentual de açúcar no sistema água + açúcar) em que se torna possível visualizar-se regiões líquidas (solução) e regiões com açúcar não diluído. Se diz que o limite de solubilidade de açúcar na água foi ultrapassado.

É comum a ocorrência do limite de solubilidade. A diluição de um soluto em um solvente se dá através do acoplamento químico entre soluto-solvente. Moléculas contendo soluto+solvente são formadas. Em casos onde chega-se ao total de acoplamentos possíveis (atingindo o limite de solubilidade), a partir do qual novas porções do soluto não se ligam aos elementos/moléculas do solvente - o soluto passa a se apresentar separado do solvente.

★ É possível a ocorrência de solubilidade ilimitada, quando dois sistemas sempre se misturam totalmen

te, independente da proporção entre os componentes. Ex: água - álcool.

*** Fronteira de fase:** É definida no diagrama de fases. Trata-se das linhas do gráfico diagrama de fases que delimitam as fases.

*** Equilíbrio das fases:**

Ao misturar-se dois ou mais componentes ocorre que os acoplamentos químicos e acomodações estruturais não ocorrem de forma instantânea. De fato, a configuração microestrutural final ocorre como função do tempo e a velocidade com a qual a configuração final é atingida depende do sistema bem como de fatores externos, tais como pressão e temperatura. Como uma representação gráfica é essencialmente estática - também pelo fato de que utiliza-se para aplicações, em geral, sistemas em configuração final de estabilidade, então opta-se por uma representação por diagramas de fases em equilíbrio, que significa: Cada ponto do diagramas de fases é obtido dando-se o tempo necessário para acomodação de estabilidade - ou equivalentemente, de mínima energia.

*** Deste ponto em diante vamos proceder como no capítulo sobre propriedades mecânicas:**

Propor um problema; buscar os conceitos necessários para a compreensão do problema; finalmente aplicar os conceitos visando solucionar o problema.

*** Problema)** - Sistemas isomorfos Bimários - Abaixo são dadas as temperaturas solidus e liquidus para o sistema Si-Ge. Construir o diagrama de fases para esse sistema e identificar cada região.
↳ Silício - Germânio

Composition (wt% Si)	Solidus Temperature (°C)	Liquidus Temperature (°C)
0	938	938
10	1005	1147
20	1065	1226
30	1123	1278
40	1178	1315
50	1232	1346
60	1282	1367
70	1326	1385
80	1359	1397
90	1390	1408
100	1414	1414

Para o limite com volume constante, $A_0 b_0 = A l$

Antes vamos realizar um estudo básico sobre sistemas isomorfos binários (o que vem a ser isso?) também como construir um gráfico diagrama de fases.

1º termo) Sistemas binários Isomorfos:

Sistemas binários são os sistemas compostos por dois componentes.

Isomorfos: - Mesma forma - Um sistema binário é isomorfo quando seus constituintes apresentem a mesma estrutura cristalina, raios atômicos próximos e características químicas (eletrovalência) compatíveis.

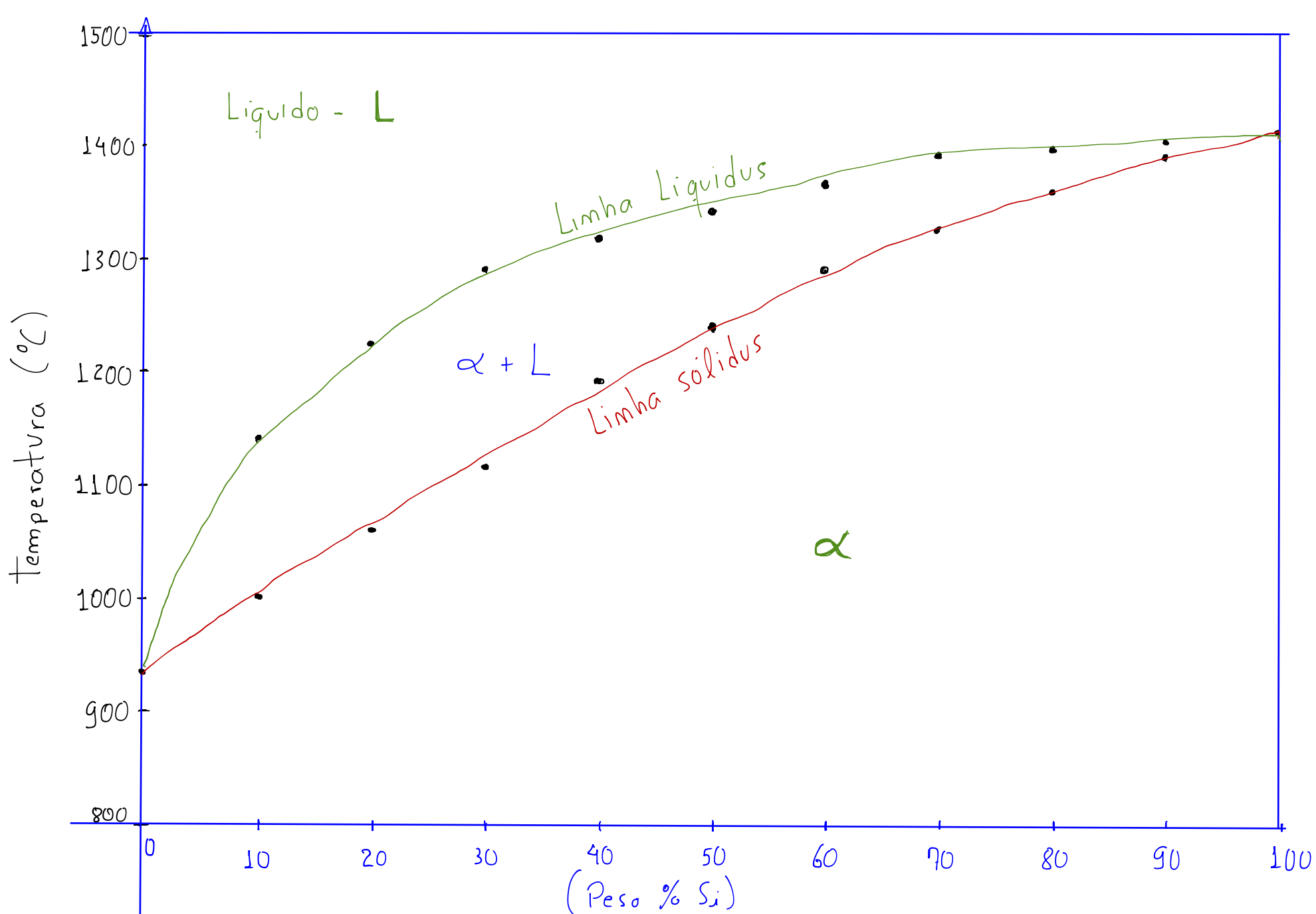
⇒ Quando as características acima existem entre dois elementos, então a solubilidade é total - ilimitada.

2º) Como montar um diagrama de fases para um sistema binário isomorfo?

O que se pretende é representar a microestrutura como função da composição (percentual relativo) e de alguma outra variável da qual a configuração final dependa. Para a maioria das aplicações dos materiais sólidos as condições de pressão não se alteram significativamente; adicionalmente a configuração final de estabilidade é função da temperatura. A temperatura costuma variar significativamente dependendo do ambiente de aplicação. Também - uma mistura sólida em geral é obtida misturando-se os componentes em "altas" temperaturas (acima dos pontos de fusão dos elementos a serem misturados) seguido de resfriamento até a configuração sólida.

⇒ Desta forma opta-se por representar a microestrutura como função da temperatura e do percentual relativo dos componentes.

* Voltando ao problema



Obs: * Cada ponto (x,y) representa um percentual e uma temperatura específicos.

* As regiões são delimitadas por linhas que indicam diferentes fases ou coexistência de fases.

* Na região L o sistema é líquido e homogêneo.

* Na região α + L ocorre a coexistência de um percentual líquido + um percentual sólido (representado pela letra α).



* A região α corresponde a uma solução sólida.

* Abaixo de $T = 938^\circ\text{C}$ o Ge e o Si são solúveis para qualquer percentual de mistura.

* Problema - Interpretação:

Uma liga com 50 % peso Pb - 50 % peso Mg é lentamente resfriada de 700°C até 400°C .

(a) Em qual temperatura se forma a primeira fase sólida?

(b) Qual a composição desta fase sólida?

(c) Em qual temperatura o líquido solidifica?

(d) Qual a composição desta última fase líquida remanescente?

* Conhecimento prévio necessário: * Diagrama de fases do Pb-Mg

* Como obter, a partir do diagrama, os percentuais de α e L presentes na mistura.

* Determinar a composição das fases:

Aqui o objetivo é determinar quais fases estão presentes - para uma dada temperatura e composição - e também qual a composição de cada fase (percentuais dos elementos presentes em cada uma das fases).

* Denota-se por C_L e C_α os percentuais em peso (ou massa) líquido e sólido, respectivamente.

* Para determinar-se os percentuais presentes nas regiões monofásicas (região L ou região α) basta traçar uma linha vertical, paralela ao eixo de temperatura, e verificar onde esta linha corta o eixo horizontal. Os percentuais presentes são aqueles denotados pelo eixo horizontal.

* Na região bifásica o processo é um pouco mais elaborado:

Nesta região coexistem sólido e líquido. Dado um ponto B na região $L + \alpha$, como ilustra-se abaixo

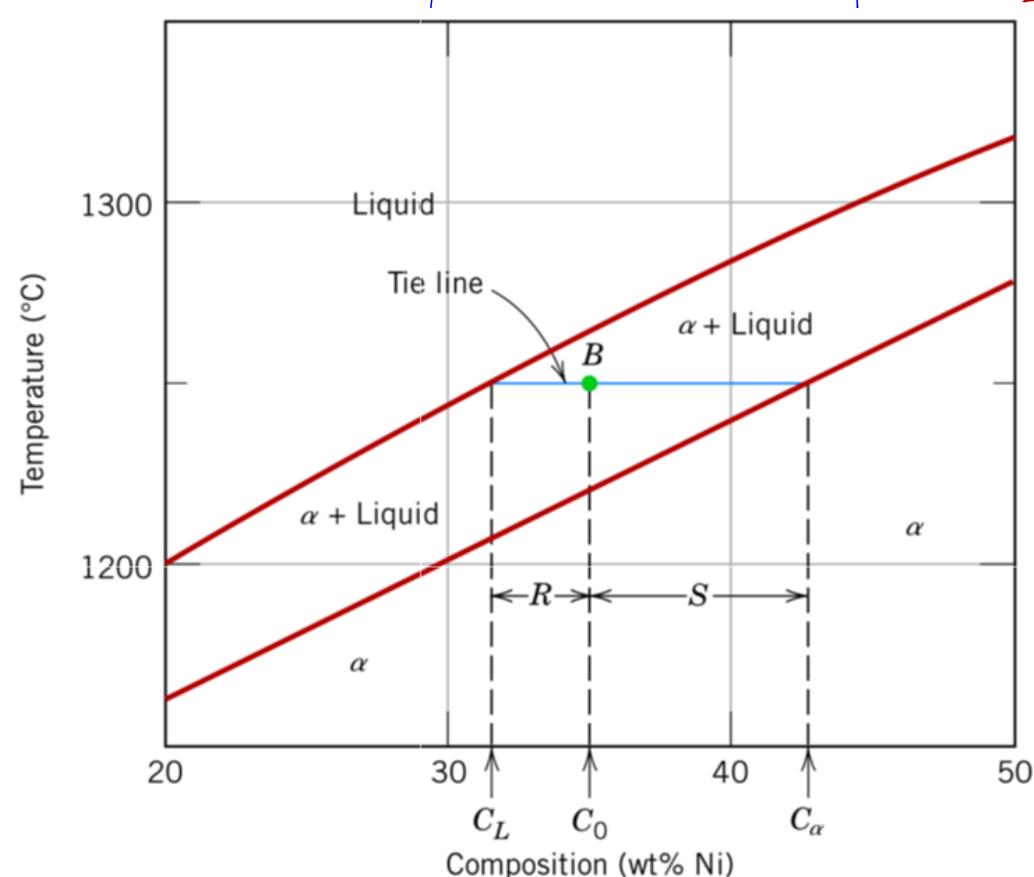


Fig William D Callister, Jr - 8ª Edição.

⇒ O ponto B denota uma temperatura T e uma composição global fixa C₀. Sabe-se que neste ponto existe uma fração W_L de líquido e uma fração W_α de sólido.

⇒ Embora C₀ seja a composição global, ocorre que quanto mais próximo C₀ estiver da fronteira líquidos ⇒ maior será o percentual W_L ⇒ o inverso vale para W_α. "basta perceber que se C₀ estiver sobre a linha Líquidus ⇒ W_L = 1 (com W_α = 0), e quando sobre a linha solidus W_L = 0 (com W_α = 1)". Desta forma, o peso para as presenças são, como indicado na Figura,

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

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

Sendo R e S as distâncias, sobre linhas isotérmicas (horizontais), do ponto B às linhas líquidas e solidus, respectivamente.

Obs: Este procedimento é conhecido como regra da Alavanca.

"Obviamente" se mantém quando da representação em percentuais atômicos (m² de átomos).

• Percentuais em composição para cada fase L e α

⇒ Questão ⇒ Neste ponto sabemos como calcular as frações W_L e W_α; mas quais seriam os percentuais de composição (quantos por cento de cada elemento) estão presentes em cada fase coexistente?

⇒ Resposta: A parte sólida se forma com os percentuais da interseção da linha isotérmica (ou linha de amarração) com a linha solidus, enquanto que a fração líquida possui a composição definida pela interseção da isotérmica com a linha Líquidus. Veja a ilustração abaixo

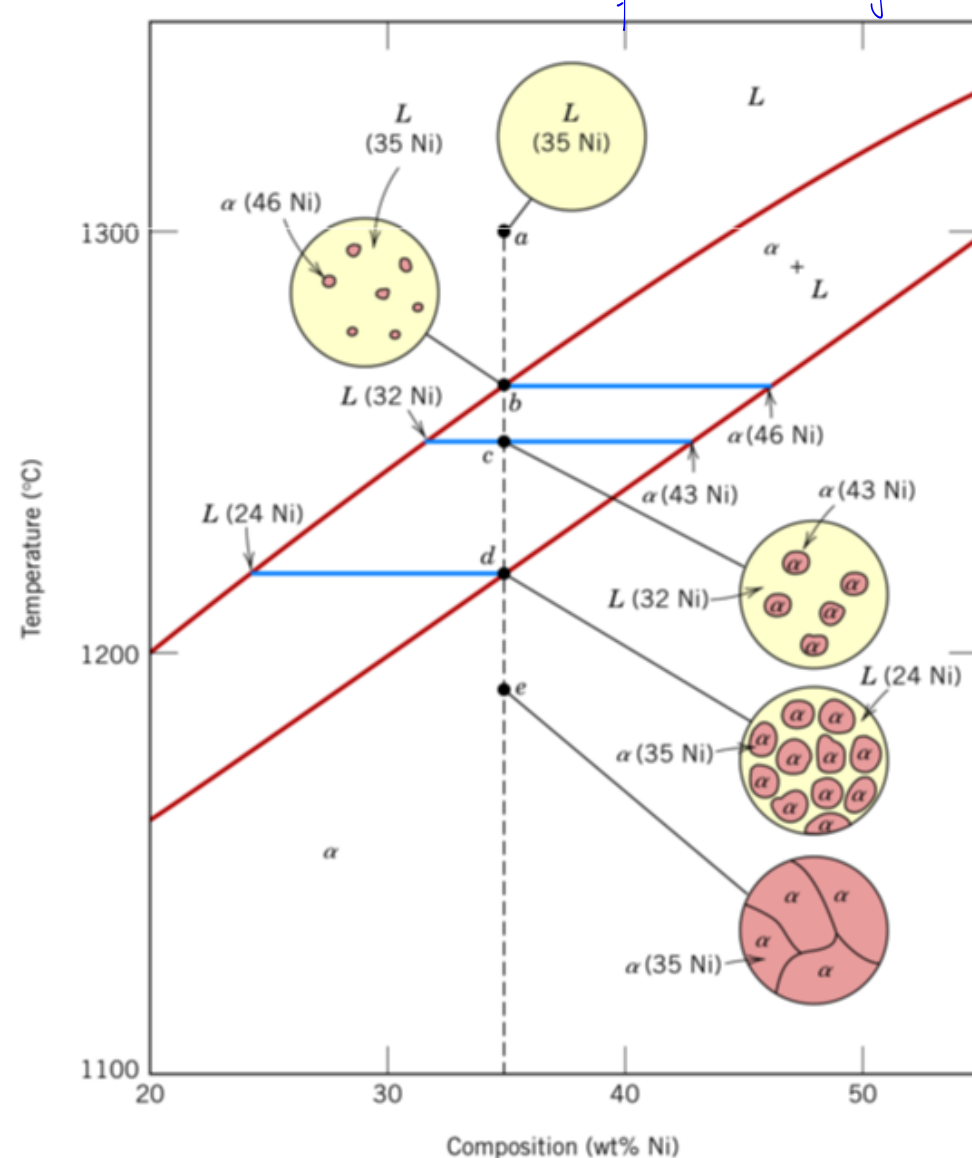


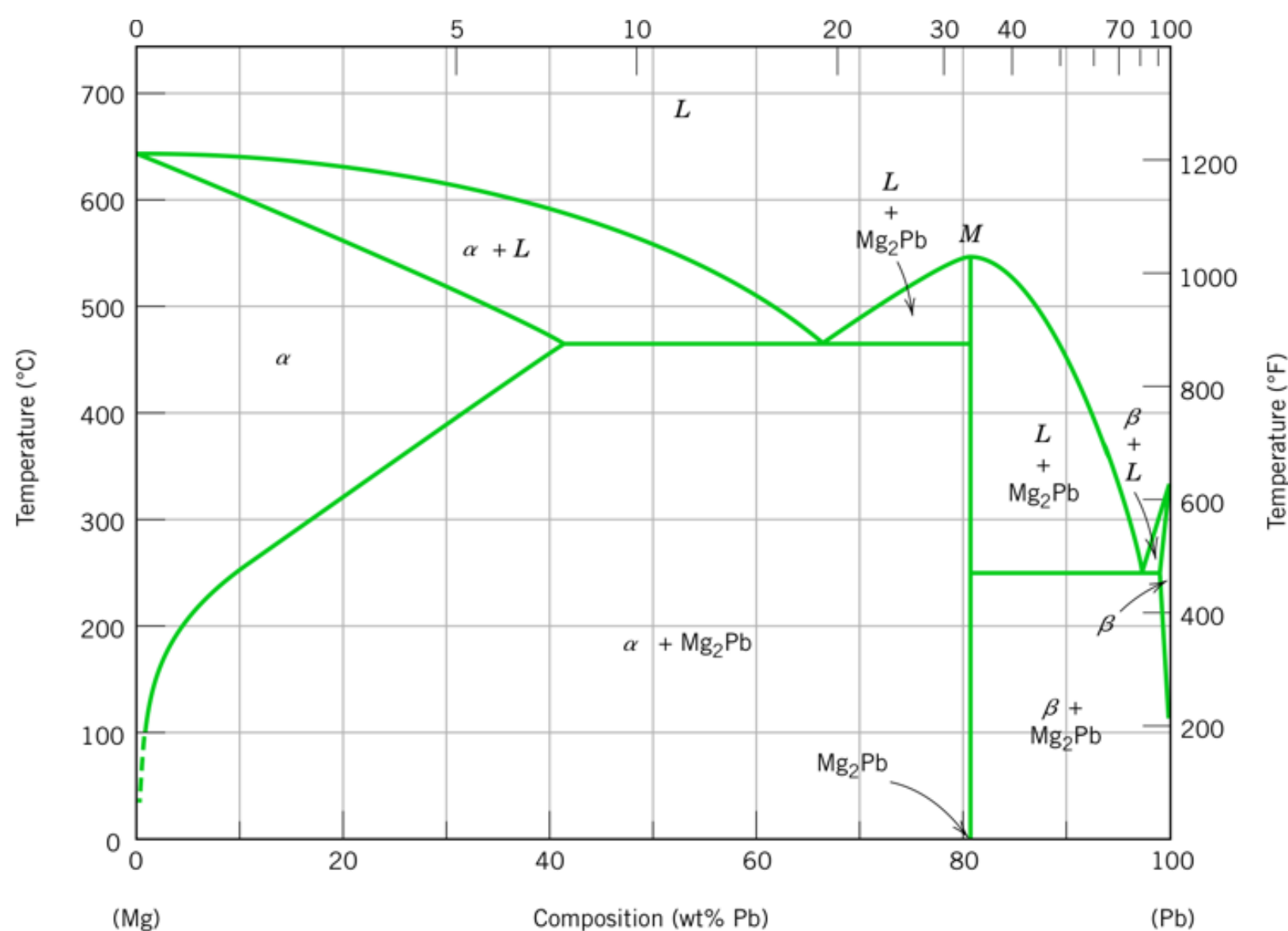
Fig William D Callister, Jr - 8ª Edição.

✚ Voltando ao problema.

Uma liga com 50 % peso Pb – 50 % peso Mg é lentamente resfriada de 700°C até 400°C.

- Em qual temperatura se forma a primeira fase sólida?
- Qual a composição desta fase sólida?
- Em qual temperatura o líquido solidifica?
- Qual a composição desta última fase líquida remanescente?

"Precisa-se do diagrama de fases do Sistema Binário Pb-Mg, abaixo".

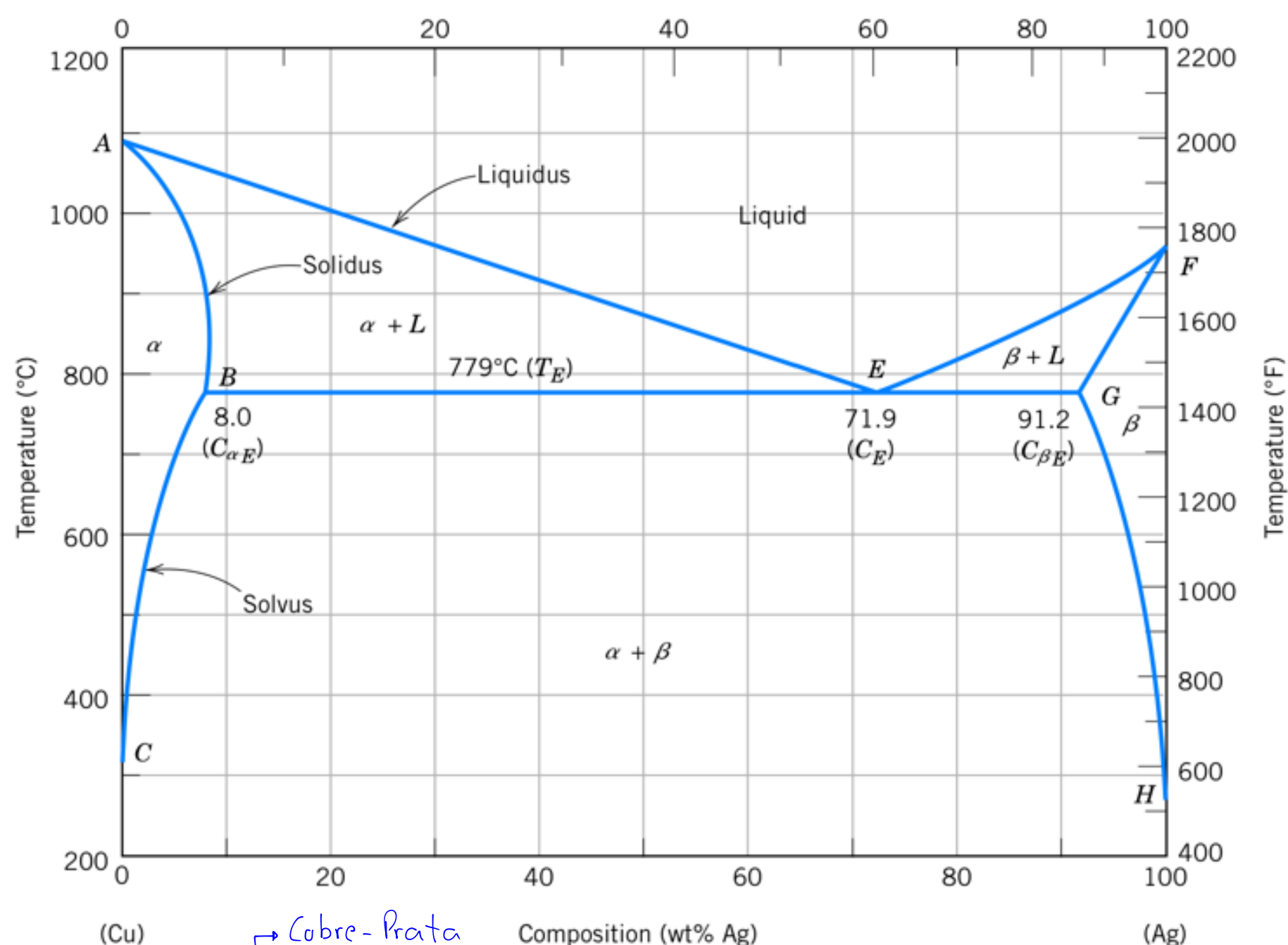


Trata-se de um diagrama mais complexo que o binário-isomorfo Silício-Germânio discutido antes.
Trata-se de um **Sistema binário Eutético**.

Sistemas binários eutéticos.

✚ São encontradas três regiões monofásicas Líquido, α e β . As fases α e β correspondem às fases sólidas diferentes. Geralmente, próximo aos extremos de composição (0% e 100%); quem é o soluto e quem é o solvente se inverte resultando em uma fase sólida α com o átomo A dissolvido no B e/ou uma fase β com B dissolvido no A.

Neste caso a solubilidade é limitada. O limite de solubilidade corresponde à curva de fronteira "vertical" - Vejamos a ilustração abaixo.



The copper-silver phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 1, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]

Fig William D Callister, Jr - 8ª Edição.

A linha CBA corresponde ao limite de solubilidade para a fase- α .

" " FGH " " " " " " " " fase- β .

No diagrama acima novas linhas delimitadoras são evidenciadas - Solvus ($\alpha | \alpha + \beta$) - Solidus ($\alpha | \alpha + L$). Similar para ($\beta | \beta + L$) e ($\beta | \beta + \alpha$).

Note a ocorrência de três regiões bifásicas - $\alpha + L$, $\beta + L$ e $\alpha + \beta$.

★ O ponto eutético E.

Note que o ponto de fusão da liga tende a diminuir deste 0% de prata - a medida que prata é adicionada; inversamente (sentido inverso no gráfico) ocorre o mesmo com o início de adição de cobre. Essa linhas se encontram no ponto E. Portanto o ponto E corresponde ao ponto de fusão com menor temperatura (menor temperatura de fusão da liga ocorre no percentual eutético).

Obs: Eutético significa mais facilmente derretido.

★ Perguntas adicionais que podem ser respondidas através do diagrama de fases.

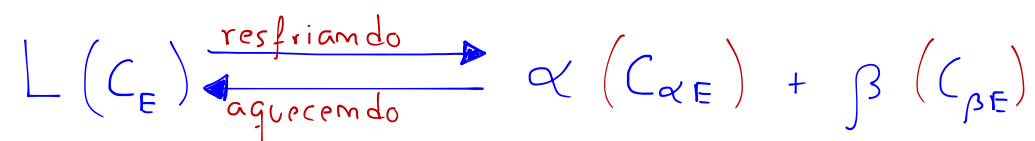
Questão) Diminuindo a temperatura na composição eutética (descendo sobre uma linha vertical que passa pelo ponto E) quais são as fases presentes no ponto eutético (sistema em equilíbrio no ponto E)?.

Note que na temperatura T_E os limites de solubilidade são de 8,0% de prata no cobre e/ou 8,6% de cobre na prata (100-91,2)%. Desta forma a parte sólida da mistura deverá conter

Portanto contém um percentual w_α com $C_{\alpha E} = 8,0\%$ e um percentual w_β com $C_{\beta E} = 91,2\%$.
 Onde $C_{\alpha E}$ corresponde ao percentual de prata na fase α e $C_{\beta E}$ corresponde ao percentual de prata na fase β .

Notação representativa do fato acima:

* Durante resfriamento eutético $\Downarrow$



Questão) Como calcular os percentuais entre as fases α e β ?

Resposta: Da mesma forma como se faz para os sistemas binários isomorfos.

$\Rightarrow$ Em um ponto interno a uma configuração bifásica, digamos em um ponto C_1 delimitado por linhas verticais C_α e C_β , por exemplo (Uma das linhas poderia ser C_1).

$$w_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha}$$

Analogamente $w_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}$.

* * *

Por vezes interessa-se pelo percentual volumétrico relativo entre as fases α e β .

$$V_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\beta} \quad ; \quad V_\alpha = \text{fracção relativa}; \quad V_\alpha \text{ e } V_\beta = \text{volumes das fases presentes.}$$

* Colocando em função da densidade

$$M_\alpha = V_\alpha \cdot \rho_\alpha \quad , \quad M_\alpha = \text{massa da fracção } \alpha.$$

$$\Rightarrow M_\alpha = w_\alpha \cdot M, \text{ sendo } M \text{ a massa total}$$

$$\Rightarrow V_\alpha = \frac{w_\alpha \cdot M}{\rho_\alpha} \quad , \quad \text{analogamente } \Rightarrow V_\beta = \frac{w_\beta \cdot M}{\rho_\beta}$$

$$\Rightarrow V_\alpha = \frac{\frac{w_\alpha \cdot M}{\rho_\alpha}}{\frac{w_\alpha \cdot M}{\rho_\alpha} + \frac{w_\beta \cdot M}{\rho_\beta}} \Rightarrow \left[V_\alpha = \frac{w_\alpha / \rho_\alpha}{w_\alpha / \rho_\alpha + w_\beta / \rho_\beta} \right]$$

Reiterando que:

$$w_{\alpha} = \frac{\rho_{\alpha} \cdot v_{\alpha}}{\rho_{\alpha} v_{\alpha} + \rho_{\beta} v_{\beta}}$$

$$\text{e } w_{\beta} = \frac{\rho_{\beta} \cdot v_{\beta}}{\rho_{\alpha} v_{\alpha} + \rho_{\beta} v_{\beta}}$$

Questão) Sabemos como calcular w_{α} e w_{β} . Poderíamos ter interesse no cálculo de ρ_{α} e ρ_{β} (densidades de cada fase) - como proceder?

$$\rho_{\alpha} = \frac{M_{\alpha}}{v_{\alpha}} \Rightarrow \text{Precisamos de informações apenas sobre a fase } \alpha.$$

$\Rightarrow$ Sabemos que α é binário $\Rightarrow$ é composto pelos elementos A e B .

$$\rightarrow \rho_{\alpha} = \frac{M_A + M_B}{v_{\alpha}}$$

$$\text{Dentro da fase } \alpha \quad M_A = \frac{C_A}{100} M_{\alpha} \quad \text{e} \quad M_B = \frac{C_B}{100} M_{\alpha}$$

Como C_A e C_B os percentuais atômicos de A e B dentro da fase α .

$$\rho_{\alpha} = \frac{\frac{C_A}{100} M_{\alpha} + \frac{C_B}{100} M_{\alpha}}{v_{\alpha}}$$

$$\text{Adicionalmente} \quad v_{\alpha} = v_A + v_B = \frac{M_A}{\rho_A} + \frac{M_B}{\rho_B}$$

$$\Rightarrow \rho_{\alpha} = \frac{\frac{C_A M_{\alpha} + C_B M_{\alpha}}{100}}{\frac{M_A}{\rho_A} + \frac{M_B}{\rho_B}}$$

$$\text{, mas } M_A = \frac{C_A}{100} M_{\alpha} \quad \text{e} \quad M_B = \frac{C_B}{100} M_{\alpha}$$

$$\rho_{\alpha} = \frac{(C_A + C_B) \cdot \cancel{\frac{M_{\alpha}}{100}}}{\left(\frac{C_A}{\rho_A} + \frac{C_B}{\rho_B} \right) \cancel{\frac{M_{\alpha}}{100}}}$$

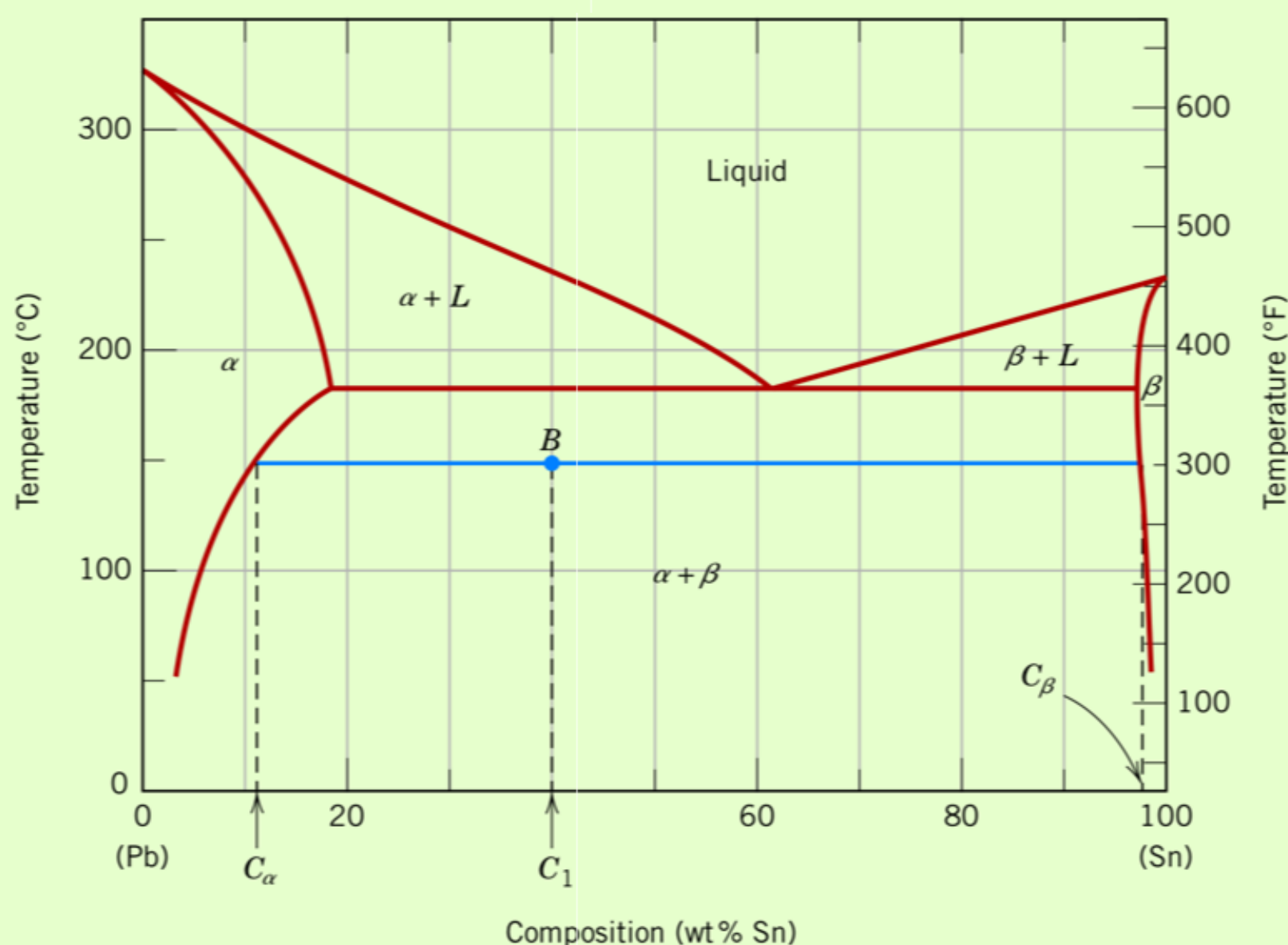
$$\boxed{\rho_{\alpha} = \frac{100}{\frac{C_A}{\rho_A} + \frac{C_B}{\rho_B}}} \quad ; \quad \text{pois } C_1 + C_2 = 100.$$

Nota: Deve ser notado que C_α e C_β , para o cálculo de P_α deve ser associado com os percentuais dos componentes A e B dentro da fase α .

Exemplo:

Determination of Phases Present and Computation of Phase Compositions

For a 40 wt% Sn–60 wt% Pb alloy at 150°C (300°F), **(a)** what phase(s) is (are) present? **(b)** What is (are) the composition(s) of the phase(s)?



Obr: Respostas visuais.

(a) No ponto B estão presentes as fases α e β .

(b) fase $\alpha \Rightarrow \approx 11\% \text{ peso Sn} \text{ e } \approx 89\% \text{ peso Pb}$

fase $\beta \Rightarrow \approx 98\% \text{ peso Sn} \text{ e } \approx 2\% \text{ peso Pb}$

Ainda relativo ao exemplo anterior.

Relative Phase Amount Determinations—Mass and Volume Fractions

For the lead–tin alloy in Example Problem 9.2, calculate the relative amount of each phase present in terms of **(a)** mass fraction and **(b)** volume fraction. At 150°C take the densities of Pb and Sn to be 11.23 and 7.24 g/cm³, respectively.

$$(a) \quad W_\alpha = \frac{C_\beta - C_1}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{98 - 40}{98 - 11} \approx 0,67$$

$$W_\beta = \frac{C_1 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} = \frac{40 - 11}{98 - 11} \approx 0,33$$



(b) Como vimos:

$$V_{\alpha} = \frac{W_{\alpha}/\rho_{\alpha}}{\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\beta}}{\rho_{\beta}}}$$

, Precisamos de ρ_{α} e ρ_{β} .

$$\Rightarrow \rho_{\alpha} = \frac{100}{\frac{C_{Sm-\alpha}}{\rho_{Sm}} + \frac{C_{Pb-\alpha}}{\rho_{Pb}}} \quad e$$

$$\rho_{\beta} = \frac{100}{\frac{C_{Sm-\beta}}{\rho_{Sm}} + \frac{C_{Pb-\beta}}{\rho_{Pb}}}$$

Usando dados: $\rho_{Sm} = 7,24 \text{ g/cm}^3$

e $\rho_{Pb} = 11,23 \text{ g/cm}^3$

$$\Rightarrow \rho_{\alpha} = \frac{100}{\frac{11}{7,24} + \frac{89}{11,23}} = 10,59 \text{ g/cm}^3$$

$$e \quad \rho_{\beta} = \frac{100}{\frac{98}{7,24} + \frac{2}{11,23}} = 7,29 \text{ g/cm}^3$$

$$\Rightarrow V_{\alpha} = \frac{0,67/10,59}{\frac{0,67}{10,59} + \frac{0,33}{7,29}} = 0,58$$

$$e \quad V_{\beta} = \frac{0,33/7,29}{\frac{0,67}{10,59} + \frac{0,33}{7,29}} \simeq 0,42$$

— " —