

DIAGRAMAS DE FASES

Diagramas de fases

- Os *diagramas de fases* são representações gráficas que indicam, para diferentes temperaturas, pressões e composições, quais as fases presentes num sistema material.

Diagramas de fases

- Fase

- Uma fase num material é, de um ponto de vista microestrutural, uma região que difere de outra, no que se refere à estrutura e/ou composição

Diagramas de fases

- Características de uma fase:

- tem toda ela a mesma estrutura ou arranjo atómico
- tem aproximadamente as mesmas propriedades e composição
- existe uma interface definida entre uma dada fase e qualquer outra fase circundante ou adjacente

Tipos de ligas

- Os materiais puros têm muitas aplicações no campo da Engenharia mas frequentemente são usadas ligas ou misturas de materiais.
- Existem dois tipos de ligas:
 - ligas de fase única
 - ligas multifásicas

Diagramas de fases

- A maior parte dos diagramas de fases são construídos admitindo **condições de equilíbrio**, isto é, arrefecimento lento e são utilizadas pelos engenheiros e cientistas para compreender e prever muitos aspectos do comportamento dos materiais

Diagramas de fases

- Informações importantes obtidas a partir de um diagrama de fases:
 - indicação das fases que estão presentes a diferentes composições e temperaturas sob condições de arrefecimento lento (equilíbrio)
 - indicação da solubilidade sólida de equilíbrio de um elemento (ou composto) num outro

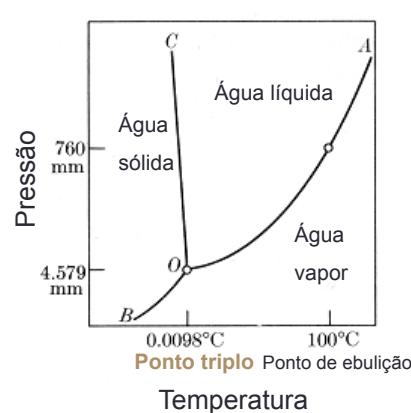
Diagramas de fases

- Informações importantes obtidas a partir de um diagrama de fases:
 - indicação da temperatura à qual uma liga arrefecida sob condições de equilíbrio começa a solidificar e o intervalo de temperaturas em que a solidificação ocorre
 - indicação da temperatura à qual as diferentes fases começam a fundir

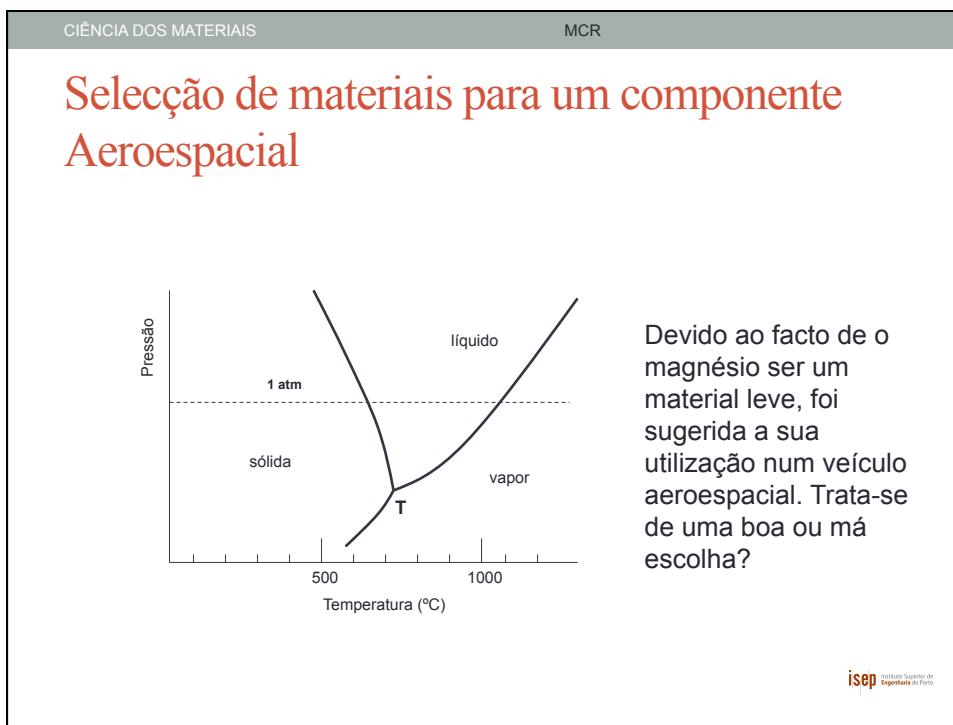
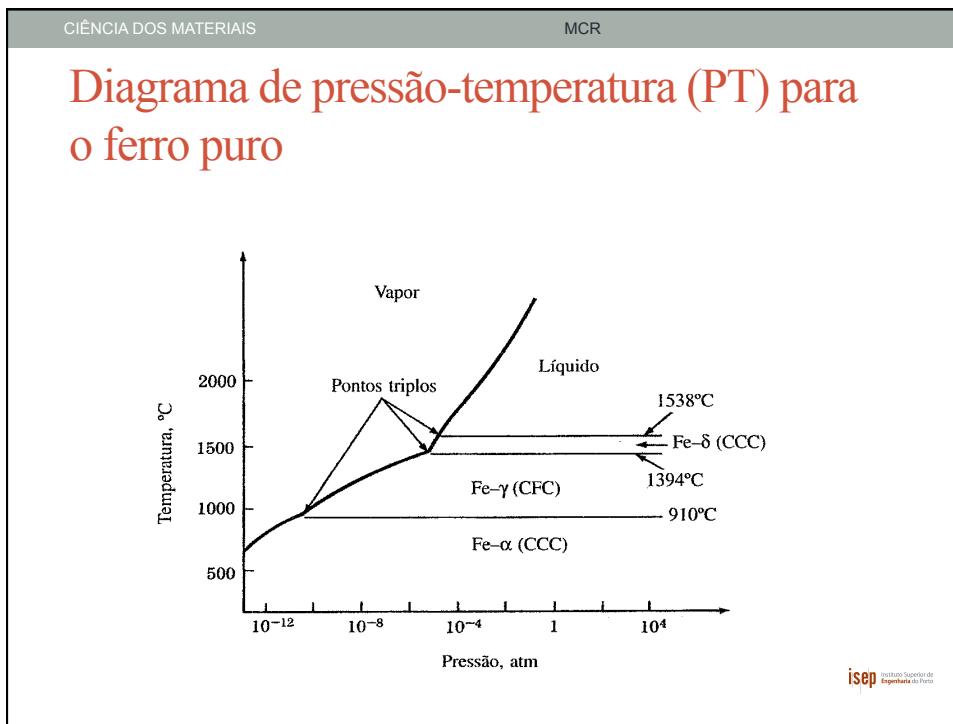
Diagramas de fases de substâncias puras

- Uma substância pura como por ex. a água, pode existir no estado sólido, líquido ou vapor, consoante as condições de temperatura e pressão às quais se encontra
 - Ex: copo de água com cubos de gelo
 - As duas fases, líquida e sólida estão em equilíbrio e estão separadas por um limite ou fronteira de fase que é a superfície do gelo
 - Um outro ex: durante a ebulação da água existem duas fases, líquida e vapor, em equilíbrio

Diagrama de pressão-temperatura (PT) para a água pura



- Sobre cada linha:
 - coexistem duas fases (as adjacentes à linha)
- Ponto triplo:
 - pressão baixa (4,579 mmHg)
 - temperatura baixa (0,0098°C)
 - coexistem as três fases, sólida, líquida e vapor de água



CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Selecção de materiais para um componente Aeroespacial

- Trata-se de uma má escolha!
- No espaço, a pressão é muito baixa. Mesmo a temperaturas relativamente baixas, o magnésio sólido passa a vapor provocando perda de metal o que poderia danificar o veículo espacial. Para além disso, a radiação solar poderia aquecer o veículo, aumentando a perda de magnésio.
- Um material leve com um ponto de ebulição mais elevado, parece ser uma melhor escolha. À pressão atmosférica, o alumínio ferve a 2494°C e o berílio a 2770°C. Comparado com a temp^a de ebulição de 1107°C para o magnésio. Se bem que o alumínio e o berílio sejam mais densos que o magnésio, qualquer um destes dois metais seria uma melhor escolha.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

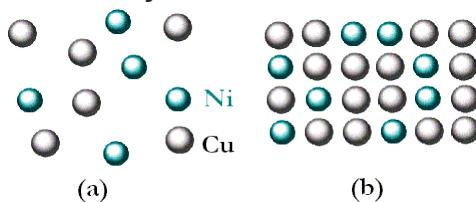
Solubilidade

- Quando se combinam diferentes materiais, como p.ex., quando adicionamos elementos de liga a um metal, produzimos **soluções**.
- Haverá uma quantidade limite de cada material que é possível combinar sem que haja a formação de uma fase adicional ou seja, essa quantidade limite será a **solubilidade de um material noutro**.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

Solubilidade Ilimitada

- Se a liga Cu-Ni solidificar e arrefecer até à temp^a ambiente, só é produzida **uma fase sólida**.
- Após solidificação, os átomos de Cu e Ni não se separam mas em vez disso, estão localizados aleatoriamente numa rede CFC.
- No interior da fase sólida, a estrutura, propriedades e composição são uniformes e não existe uma interface entre os átomos de Cu e os de Ni: o Cu e o Ni têm solubilidade ilimitada no estado sólido. A fase sólida é uma solução sólida.

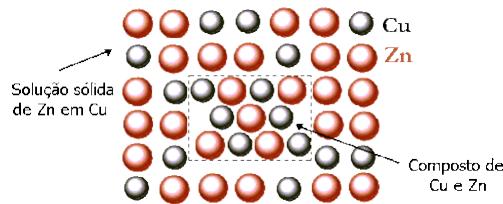


Solubilidade ilimitada de Cu e Ni:

- líquida
- sólida

Solubilidade Limitada

- Se adicionarmos uma pequena quantidade de Zn líquido a Cu líquido, produz-se uma só solução líquida.
- Quando essa solução arrefece e solidifica, forma-se uma solução sólida com uma estrutura CFC, com os átomos de Cu e Zn localizados aleatoriamente na rede.
- No entanto, se a solução líquida contiver mais de cerca de 30% de Zn, alguns dos átomos de Zn em excesso combinam-se com alguns átomos de Cu para formar um composto de CuZn.
- Passam a existir duas fases sólidas:
 - uma solução sólida de cobre saturada com cerca de 30% de Zn e
 - um composto CuZn
- A solubilidade do Zn no Cu é limitada.



CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Sistemas Isomorfos

The phase diagram for the Cu-Ni system shows the following regions:

- Liquid**: The large blue region at higher temperatures.
- Solid**: The small red region at lower temperatures.
- $\alpha + L$** : The two-phase region between the liquidus and solidus curves.
- α** : The single-phase solid solution region.

Key points marked on the diagram include:

- 1085°C (solidus line at 0% Ni)
- 1455°C (solidus line at 100% Ni)
- Point A (approx. 60 wt% Ni, 1150°C)
- Point B (approx. 40 wt% Ni, 1250°C)

Temperature scales: °C (left) and °F (right).

- Em alguns sistemas metálicos binários, os dois elementos são completamente solúveis um no outro em ambos os estados, líquido e sólido
- Nestes sistemas, só existe um tipo de estrutura cristalina para todas as composições dos componentes e portanto são chamados **sistemas isomorfos**.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Diagrama Cu-Ni construído a partir das curvas T-t

(a) Cooling curves (T-t diagram) for various compositions:

- Cu puro (pure copper): Shows a sharp drop from ~1450°C to ~1100°C.
- 20% Ni: Shows a drop from ~1450°C to ~1150°C.
- 50% Ni: Shows a drop from ~1450°C to ~1250°C.
- 80% Ni: Shows a drop from ~1450°C to ~1350°C.
- Ni puro (pure nickel): Shows a gradual drop from ~1450°C to ~1100°C.

(b) Phase diagram constructed from the T-t diagram:

- Y-axis: Temperatura, °C (1100 to 1500).
- X-axis: Percentagem ponderal de níquel (0% Cu to 100% Ni).
- Regions: Líquido (Liquid), L_1 , L_2 , L_3 (Liquidus curves), S_1 , S_2 , S_3 (Solidus curves), α (Single-phase solid solution region).
- Key points: 1084°C (solidus at 0% Ni), 1455°C (solidus at 100% Ni).

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Sistemas isomorfos

- Para que dois elementos tenham completa solubilidade sólida um no outro, eles satisfazem **uma ou mais** das condições formuladas por Hume Rothery (1899-1968) conhecidas por **regras de solubilidade sólida Hume-Rothery**.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Regras de solubilidade sólida Hume-Rothery

- 1) Factor tamanho**
 - Os átomos devem ter tamanhos semelhantes; os raios atómicos não devem diferir mais de 15% por forma a minimizar as tensões na malha
- 2) Estrutura cristalina**
 - Os materiais devem ter a mesma estrutura cristalina. Caso contrário existirá algum ponto onde ocorre uma transição entre uma fase e uma outra com uma estrutura diferente

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Regras de solubilidade sólida Hume-Rothery

- 3) **Valência**
 - Os átomos devem ter a mesma valência. Caso contrário a diferença em valência electrónica encoraja a formação de compostos em vez de soluções
 - **Valência:** nº de electrões num átomo que participam nas ligações ou reacções químicas. Normalmente a valência é o nº de electrões na última orbital (no último nível energético)
- 4) **Electronegatividade**
 - Os átomos devem ter aproximadamente a mesma electronegatividade. Se as electronegatividades diferirem significativamente, formam-se compostos
 - **Electronegatividade:** tendência relativa de um átomo para aceitar um electrão e tornar-se um anião. Átomos com uma forte electronegatividade aceitam facilmente electrões

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

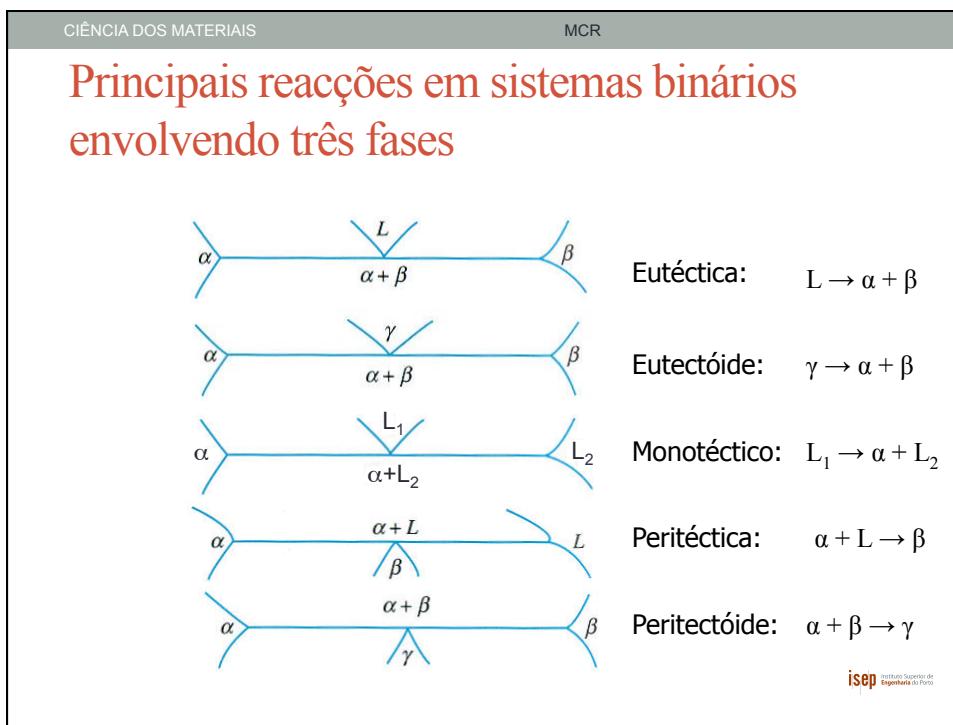
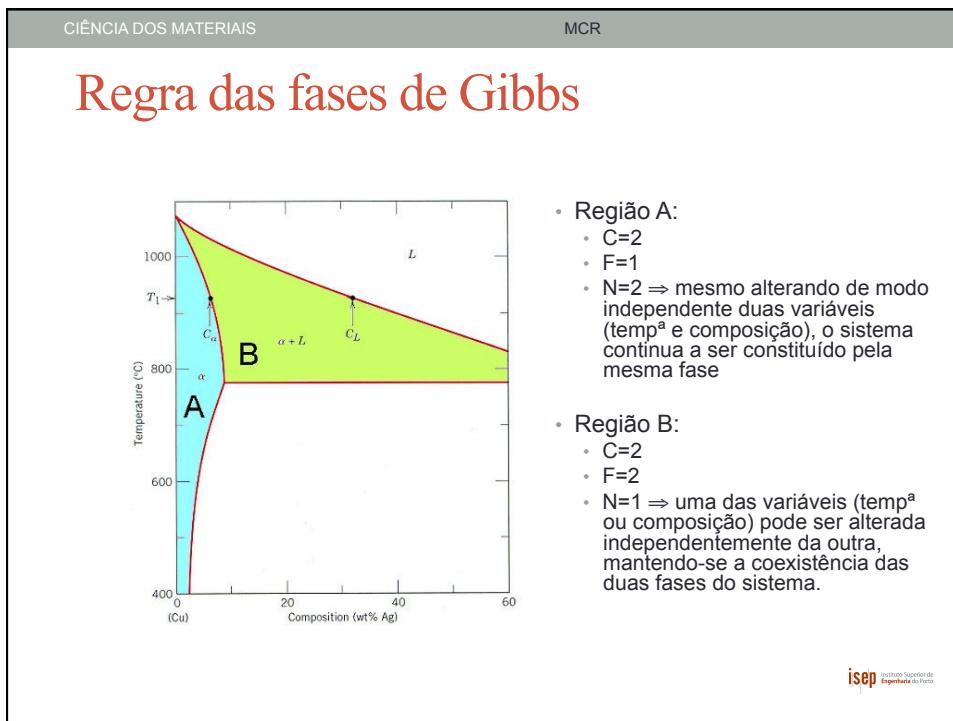
CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

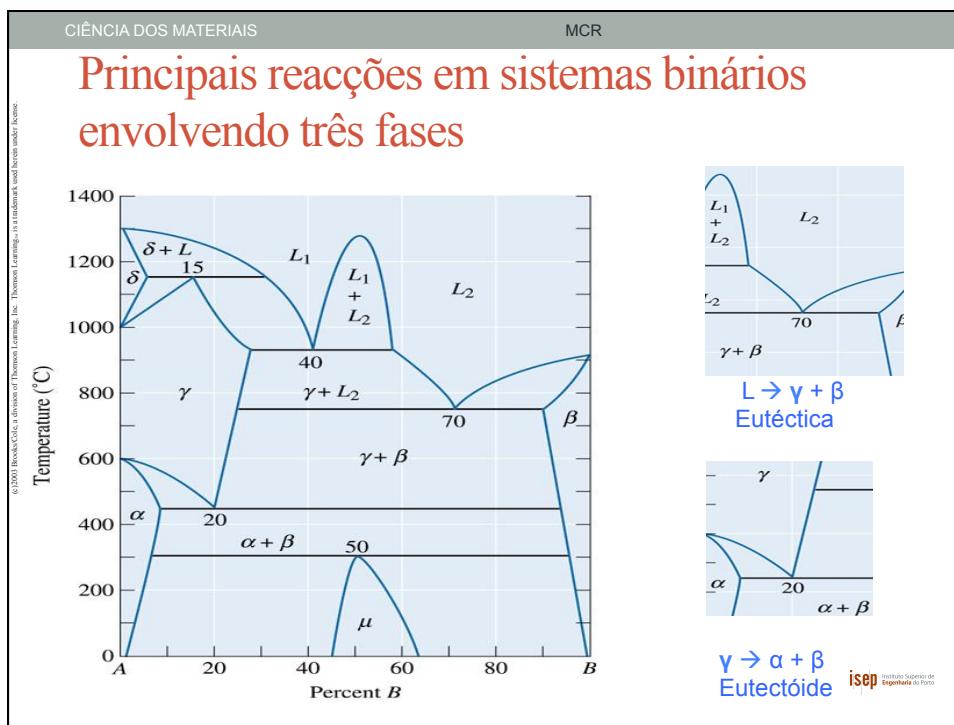
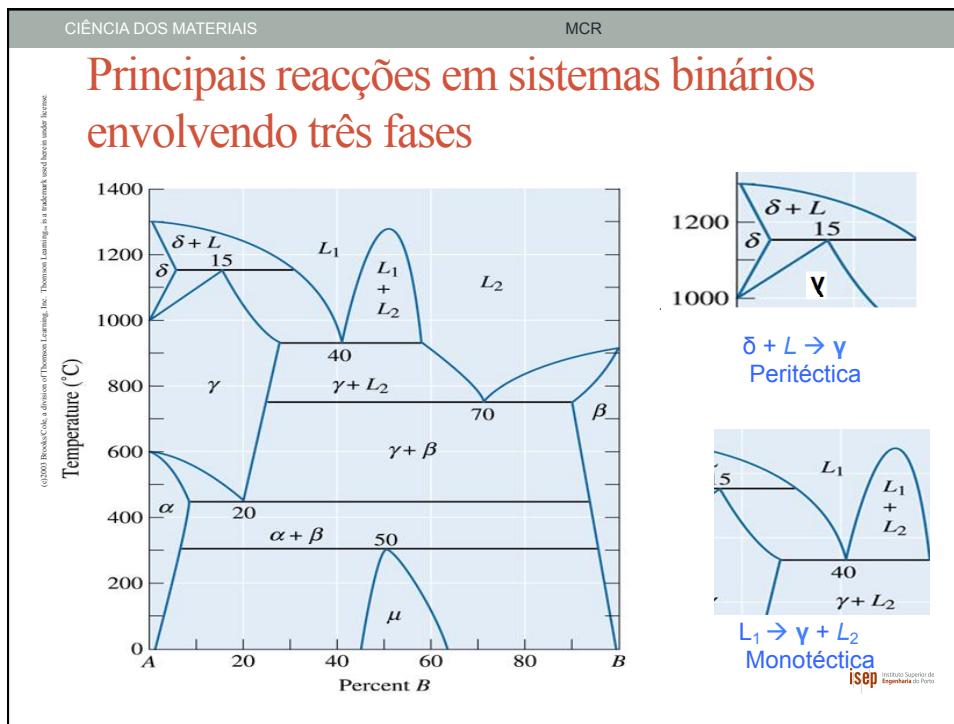
Regra das fases de Gibbs

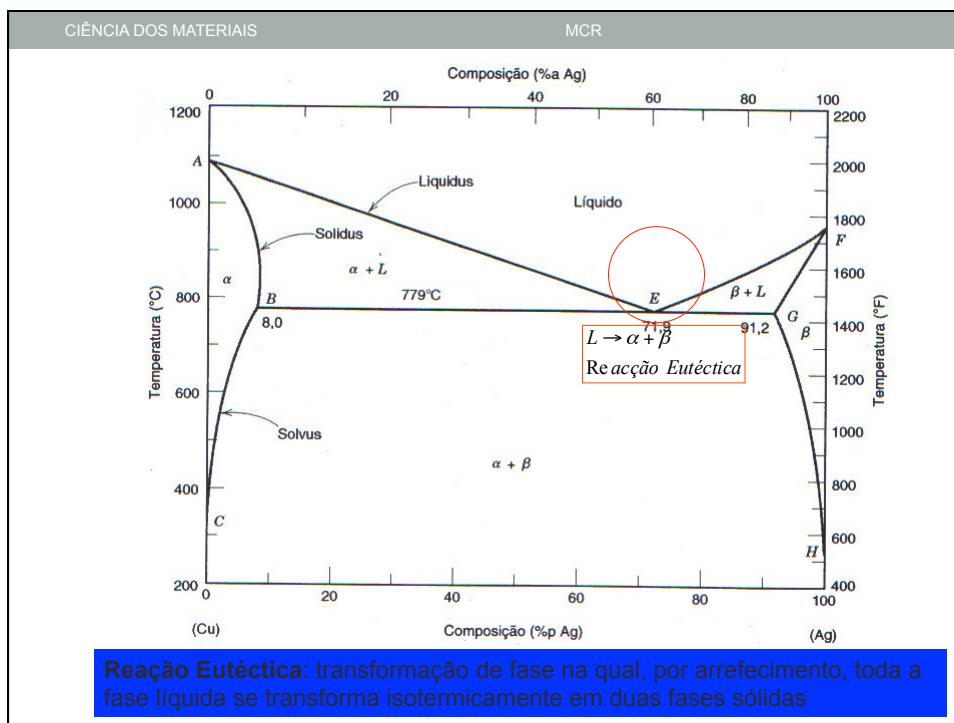
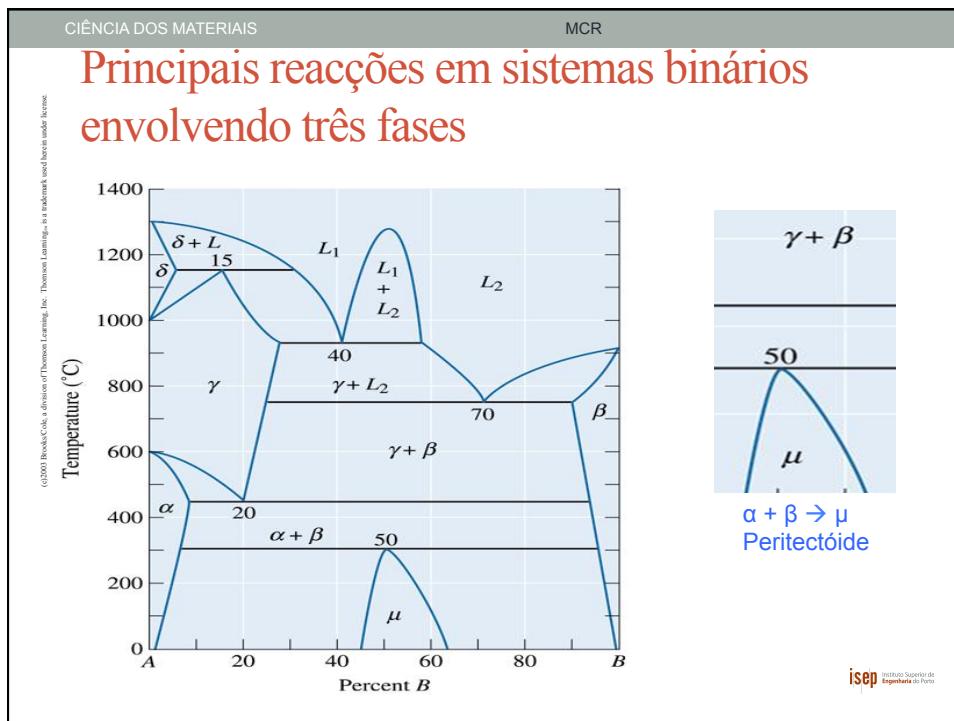
- A partir de considerações termodinâmicas, J.W. Gibbs (1839-1903) estabeleceu uma equação - *Regra das fases de Gibbs* - que permite determinar o número de fases que podem coexistir, em equílibrio, num determinado sistema:

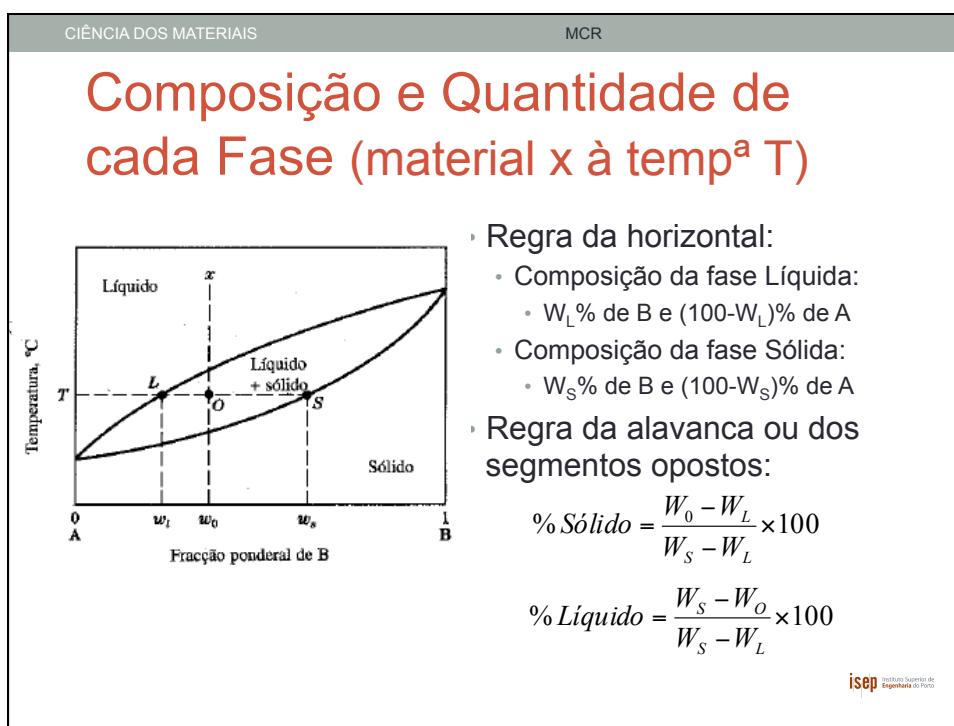
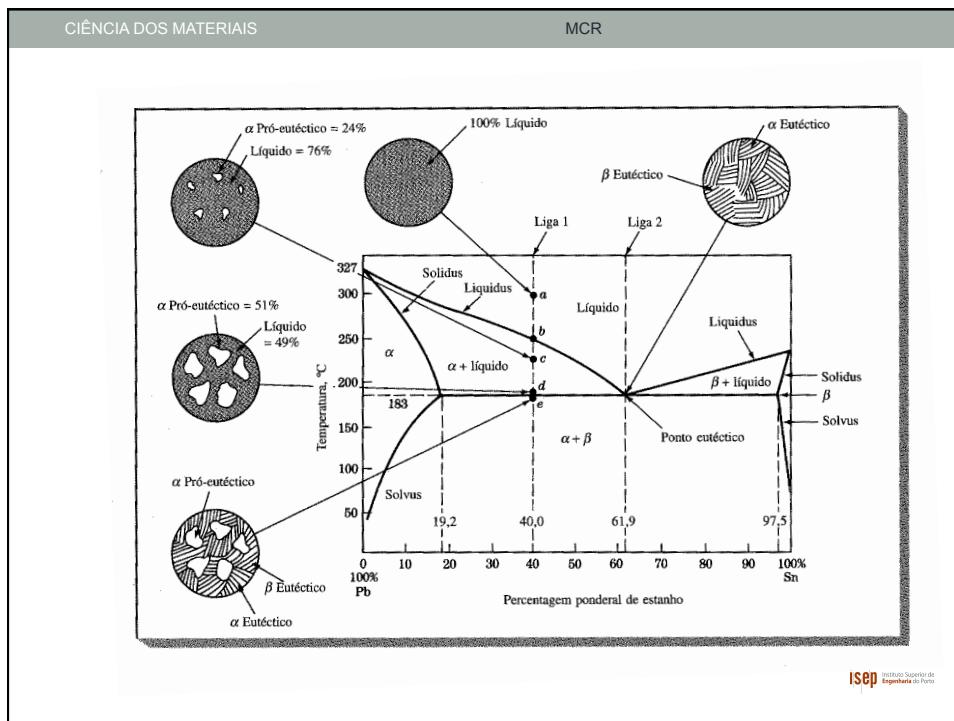
$$F + N = C + 2$$
 - F= nº de fases
 - N= nº de graus de liberdade (nº de variáveis- temperatura, pressão e composição- que podem ser alterados de modo independente sem alterar a fase ou fases presentes no sistema)
 - C= nº de componentes
 - Se a pressão for constante, a expressão fica:
$$F + N = C + 1$$

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto









CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Diagrama de fases Ferro - Carboneto de Ferro

- Designam-se por **aços-carbono** as ligas ferro-carbono que contêm quantidades de carbono desde valores muito baixos (cerca de 0,03%) até 1,2%, teores de manganês entre 0,25 e 1,00%, e quantidades reduzidas de outros elementos (silício, fósforo e enxofre, entre outras).

isen Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Produção de aço

- Pode ser obtido a partir da fusão das suas matérias-primas e/ou da refusão de sucata.
- Após a fusão, forma-se a **gusa** (metal líquido) que será refinada para as composições desejadas (extraíndo-se também alguns elementos que são indesejáveis (P e S em % elevadas tornam o aço quebradiço).



Minério de ferro



Foto: www.industriais.com.br/

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Principais minérios de ferro

Magnetite (Fe_3O_4 – 72% Fe)



Hematite (Fe_2O_3 – 70% Fe)



Siderite (FeCO_3 – 48% Fe)



Pirite (SFe – 48% Fe)

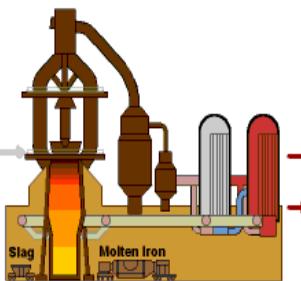


Fonte: https://www.geology.com

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Alto forno



- O ferro é extraído do minério no alto-forno (*blast furnace*).
- A carga é constituída por **minério, coque e fundentes**.
- É produzida a **gusa** (*molten iron*), com 4 %C (aprox.) juntamente com outras impurezas.
- As restante impurezas são removidas como escória (*slag*).

- O coque é obtido carbonizando o carvão. Desempenha 3 papéis fundamentais no alto forno: 1) reduz os óxidos de ferro a ferro livre; 2) fornece as passagens do gás redutor na gusa fundida; 3) fornece fonte de calor que ajuda a fundir a restante carga.
- Os fundentes ou outros fluxos são introduzidos para remover impurezas, chamadas escórias, que flutuam sobre a **gusa**.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Classificação dos aços

Baseada:

- na percentagem de carbono => aços de baixo, médio e alto teor de C.
- na composição => aços não ligados e ligados de baixa e alta liga.
- na constituição estrutural => ferríticos, perlíticos, austeníticos, martensíticos e ledeburíticos.
- no modo de produção: Bessemer, Thomas, oxiconvertidores, Siemens Martin, eléctricos, cadiño,...
- no grau de desoxidação: aços calmados (R), aços especialmente calmados (RR) e efervescentes (U).
- segundo o fim a que se destinam: aços de construção, para ferramentas e especiais.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Classificação dos aços

- A quantidade de Carbono presente no Aço define a sua classificação:
 - baixo carbono possuem no máximo 0,30% de Carbono;
 - médio carbono possuem de 0,30 a 0,60%;
 - alto carbono possuem de 0,60 a 1,00%.
- A maioria dos aços que se utilizam tem um teor de C < 0,5%.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Aços de baixo teor em carbono

- Baixa resistência e dureza e alta tenacidade e ductilidade.
- São bastante deformáveis e soldáveis e apresentam baixo custo de produção.
- Normalmente não são tratados termicamente.
- Entre as suas aplicações típicas estão as chapas automobilísticas, perfis estruturais e placas utilizadas na fabricação de tubos, construção civil, pontes e latas de folhas-de-flandres.



isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Aços de médio teor em carbono

- Quantidade de carbono suficiente para a realização de tratamentos térmicos de têmpera e revenido, com taxas de arrefecimento elevadas e em secções finas para serem efectivos.
- Maior resistência e dureza e menor tenacidade e ductilidade do que os aços baixo carbono.
- São utilizados em rodas e equipamentos ferroviários, engrenagens e outras peças de máquinas que necessitam de elevadas resistências mecânica e ao desgaste e tenacidade.



isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Aços de alto teor em carbono

- São os de maiores resistência e dureza, porém de menor ductilidade entre os aços carbono.
- Quase sempre utilizados na condição temperada e revenida, possuindo boas características de manutenção de um bom fio de corte.
- Tem grande aplicação em talhadeiras, folhas de serrote, martelos e facas.



isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Classificação dos aços

- Para além dos aços poderem ser classificados de acordo com a quantidade de carbono, podem ainda ser classificados de acordo com a **composição química**:
 - **sem liga**, vulgarmente chamado, “**aço-carbono**” se não contiver nenhum elemento de liga em percentagem superior às indicadas:

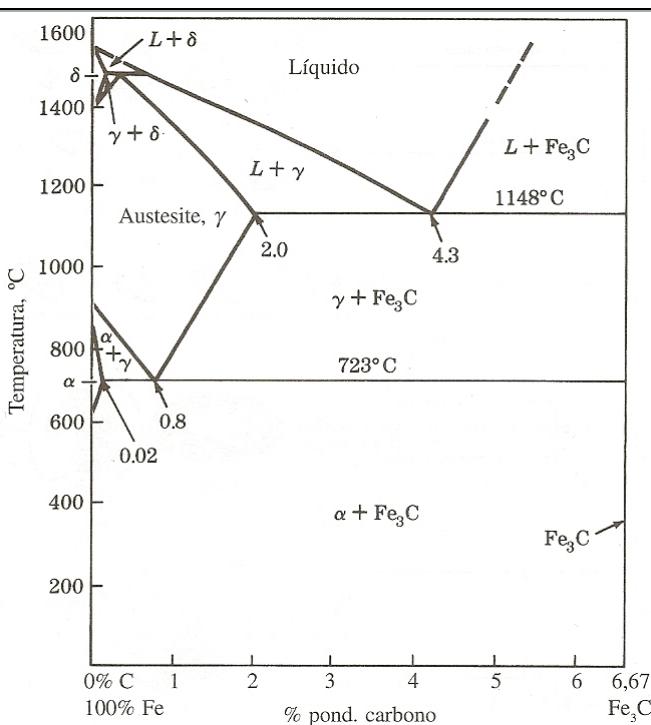
Al – 0,10	Ni – 0,30
Bi – 0,10	Nb – 0,06
B – 0,0008	Pb – 0,40
Cr – 0,30	Se – 0,10
Co – 0,10	Si – 0,50
Cu – 0,05	Ti – 0,05
Mn – 1,65	W – 0,01
Mo – 0,08	V – 0,10

 - **baixa liga** se nenhum elemento de liga atingir os 5%;
 - **alta liga** se pelo menos um dos elementos ultrapassar os 5%.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

Diagrama de fases Ferro - Carboneto de Ferro

- As fases presentes, após arrefecimento muito lento de ligas ferro-carbono, podem ser identificadas no diagrama de fases Fe- Fe_3C para diferentes temperaturas e composições até 6,67% de carbono.
- Este diagrama não é propriamente um diagrama de equilíbrio, pois o composto que se forma - carboneto de ferro (Fe_3C), não é verdadeiramente uma fase de equilíbrio.
- Em determinadas circunstâncias, o Fe_3C , que se designa por *cementite*, pode decompor-se em fases mais estáveis de ferro e carbono (grafite).
- No entanto, na maioria das situações práticas o Fe_3C é bastante estável e pode ser tratado como uma fase de equilíbrio.



CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Fases sólidas presentes no diagrama de fases Fe-Fe₃C

- Ferrite α** - Esta fase é uma solução sólida intersticial de carbono na rede cristalina do ferro CCC. O carbono é muito pouco solúvel na ferrite- α , atingindo a solubilidade máxima de 0,02% à temperatura de 723°C. A solubilidade do carbono na ferrite- α diminui para 0,005% a 0°C.
- Austenite (γ)** - É uma solução sólida intersticial de carbono no ferro- γ . A austenite tem estrutura cristalina CFC e dissolve muito mais carbono que a ferrite- α . A solubilidade do carbono na austenite atinge um máximo de 2,08% a 1148°C e diminui para 0,8% a 723°C.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Fases sólidas presentes no diagrama de fases Fe-Fe₃C

- Cementite (Fe₃C)** - O composto intermetálico Fe₃C denomina-se cementite. A cementite tem limites de solubilidade desprezáveis (muito pequenos) e possui uma composição de 6,67% C e 93,3% Fe. A cementite é um composto frágil e duro.
- Ferrite (δ)** - Designa-se por ferrite- δ a solução sólida intersticial de carbono no ferro- δ . Tal como a ferrite- α tem estrutura cristalina CCC, muito embora tenha um parâmetro de rede superior. A solubilidade máxima do carbono na ferrite- δ é 0,09% a 1465°C.

isenp Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

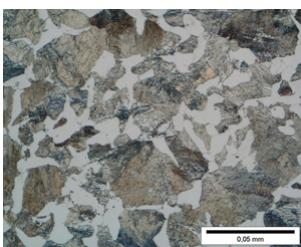
Aços carbono eutectóides

- Se uma amostra de um aço-carbono com 0,8% de C (eutectoide) for aquecida a 750°C e mantida a essa temperatura durante tempo suficiente, a sua estrutura será convertida em austenite homogénea. Este processo chama-se **austenitização**.
- Se o aço eutectóide for depois arrefecido lentamente, a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura eutectóide, a sua estrutura permanecerá austenítica.
- O arrefecimento posterior até à temperatura eutectóide, ou a uma temperatura ligeiramente inferior, vai provocar a transformação de toda a austenite numa estrutura lamelar de placas alternadas de ferrite- α e cementite (Fe_3C). Esta estrutura eutectóide chama-se **perlite**, porque se assemelha a madrepérola.

isenp Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Microestruturas de aços



- Imagem de microscopia óptica de um aço dúctil cuja microestrutura consiste em ferrite (branco) e perlite que foram formadas após arrefecimento lento.

isenp Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

Formação de martensite



- Se uma amostra de um aço-carbono austenitizada for arrefecida rapidamente até à temp^a ambiente por meio de imersão em água (tempera), a sua estrutura vai passar de austenite para **martensite**.
- A martensite nos aços-carbono é uma fase metaestável que consiste numa solução sólida sobressaturada de carbono dissolvido intersticialmente no ferro cúbico de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado (a tetragonalidade é causada por uma pequena distorção da célula unitária CCC do ferro).
 - Como resultado de os átomos de carbono se localizarem nos interstícios da rede cristalina, os átomos de Ferro deslocam-se ligeiramente originando elevadas tensões internas, tornando a martensite dura mas também frágil.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MCR

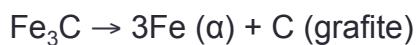
Ferros fundidos

- Os **ferros fundidos** são uma família de ligas ferrosas com uma larga gama de propriedades e, tal como o próprio nome indica, têm o objectivo de ser *fundidas* na forma desejada, em vez de serem trabalhadas no estado sólido.
- Contrariamente aos aços que contêm normalmente teores de carbono inferiores a 1%, os ferros fundidos têm em geral **2 a 4% de carbono** e **1 a 3% de silício**. Podem estar presentes outros elementos de liga para controlar ou modificar certas propriedades.

isep Instituto Superior de Engenharia do Porto

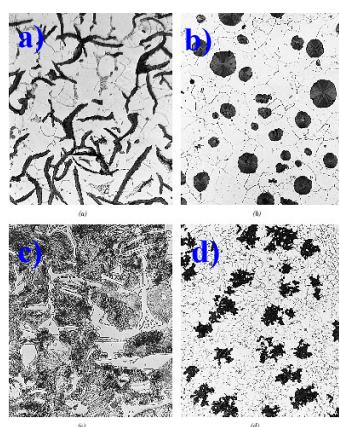
Tipos de ferros fundidos

- A cementite (Fe_3C) é um composto metaestável e sob certas condições pode decompor-se formando ferrite a e grafite (forma alotrópica do carbono):



- Existem quatro tipos diferentes de ferros fundidos:
 - branco
 - cinzento
 - maleável e
 - nodular (dúctil)

Microestruturas de ferros fundidos



- (a) - **Ferro fundido cinzento**: os flocos de grafite estão envolvidos numa matriz ferrítica α
- (b) - **Ferro fundido (dúctil) nodular** (os nódulos de grafite estão rodeados de uma matriz ferrítica α)
- (c) - **Ferro fundido branco**: as regiões claras de cementite estão rodeadas por perlite
- (d) - **Ferro fundido maleável**: rosetas escuras de grafite numa matriz ferrítica α

Diagramas ternários

- Nos diagramas ternários estamos em presença de três componentes.
- As composições de sistemas ternários são geralmente indicadas usando como base um triângulo equilátero.
- As composições são representadas colocando os componentes puros em cada um dos vértices do triângulo.
- Os diagramas de fases ternários com base triangular de composição, são geralmente construídos à pressão constante de 1 atmosfera. Se a temperatura for constante em todo o diagrama, este designa-se por secção isotérmica.

Diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$

