

Diagramas de Fase Metais

DEMEC – TM242-B

Prof Adriano Scheid

2010



Objetivos

- 1- Conhecer os fundamentos da construção de Diagramas de Fase,**
- 2- Entender o que são e para que servem Diagramas de Fase,**
- 3- Analisar e utilizar os Diagramas de fase e seus recursos,**
- 4- Associar os conceitos às Aplicações de Engenharia.**



A Abordagem será realizada a partir de:

- 1- Conhecimento dos Metais, Ligas Metálicas e suas Estruturas**
- 2- Fundamentos de Termodinâmica dos Materiais**
- 3- Apresentação dos principais tipos de Diagramas de Fases e suas características e informações**
- 4- Associação dos Conceitos à Aplicações de Engenharia por meio de exemplos**



Diagramas de Fase

1- Metais, Ligas Metálicas e suas Estruturas

Os metais são materiais cristalinos, ou seja, os seus átomos seguem organização espacial conforme posições definidas e conforme um determinado Sistema Cristalino. Os principais são:

| Sistema cristalino | Parâmetro de rede e ângulo entre os eixos | Estrutura cristalina |
|--------------------|--|--|
| Cúbico | Três eixos iguais em ângulo reto $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | Cúbica simples Cúbica de corpo centrado Cúbica de faces centradas |
| Tetragonal | Três eixos em ângulo reto, dois iguais $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado |
| Ortorrômbico | Três eixos desiguais em ângulo reto $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | Ortorrômbico simples Ortorrômbico de corpo centrado Ortorrômbico de bases centradas Ortorrômbico de faces centradas |
| Romboédrico | Três eixos iguais, ângulos iguais $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ | Romboédrico simples |
| Hexagonal | Dois eixos iguais a 120° , terceiro eixo a 90° $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=90^\circ$ | Hexagonal simples |
| Monoclínico | Três eixos desiguais, um ângulo diferente $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ | Monoclínico simples Monoclínico de bases centradas |
| Triclínico | Três eixos desiguais, ângulos desiguais $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Triclínico simples |

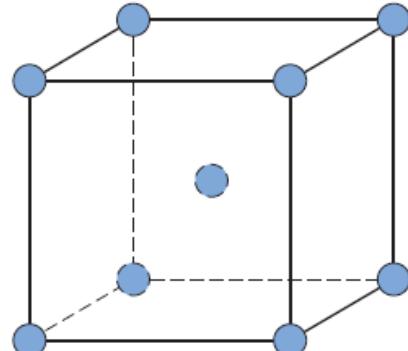
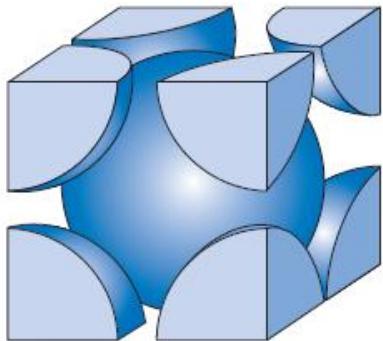


Diagramas de Fase

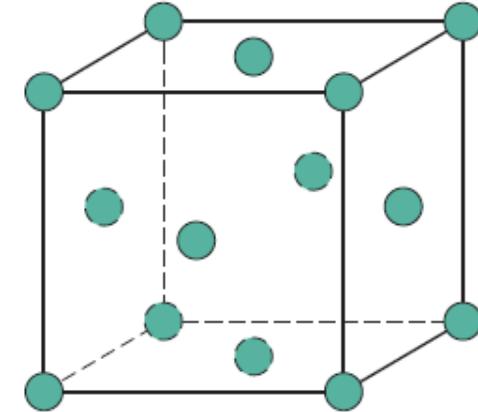
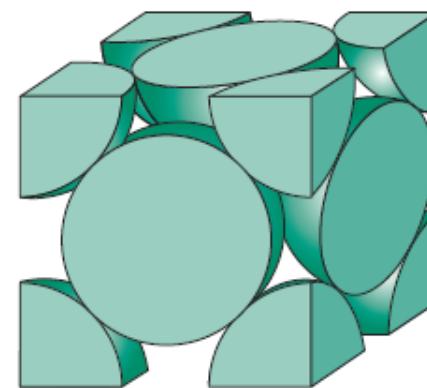
1- Metais, Ligas Metálicas e suas Estruturas

Exemplo: Estrutura Cristalina e organização do Ferro Puro Alfa (α) e Gama (γ).

Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
(ferro Alfa)



Estrutura Cúbica de Faces Centradas
(ferro Gama)





Diagramas de Fase

1- Metais, Ligas Metálicas e suas Estruturas

Metais Puros:

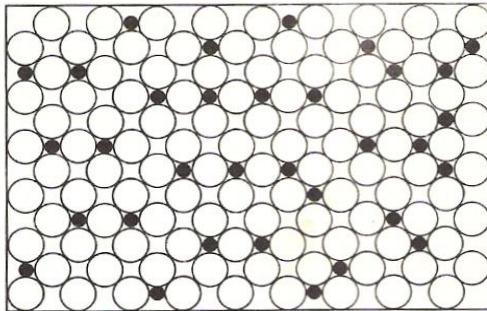
São metais que apresentam somente um elemento na composição química, não apresentando impurezas ou elementos adicionados intencionalmente.

Ligas Metálicas:

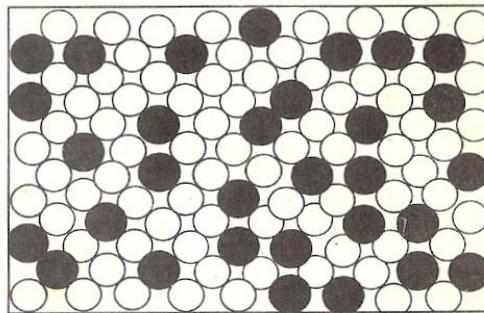
São formadas por um elemento químico metálico, ao qual adiciona-se intencionalmente um ou mais elementos químicos diferentes visando a alteração das propriedades.

Soluções Sólidas em Metais:

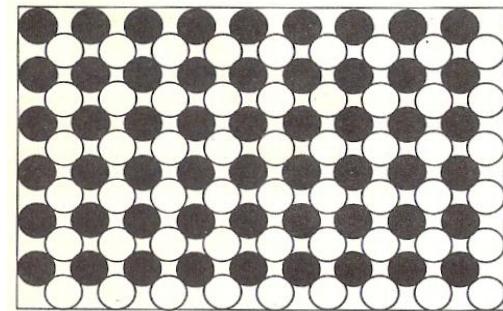
Intersticiais



Substitucionais ao Acaso



Substitucionais Ordenadas

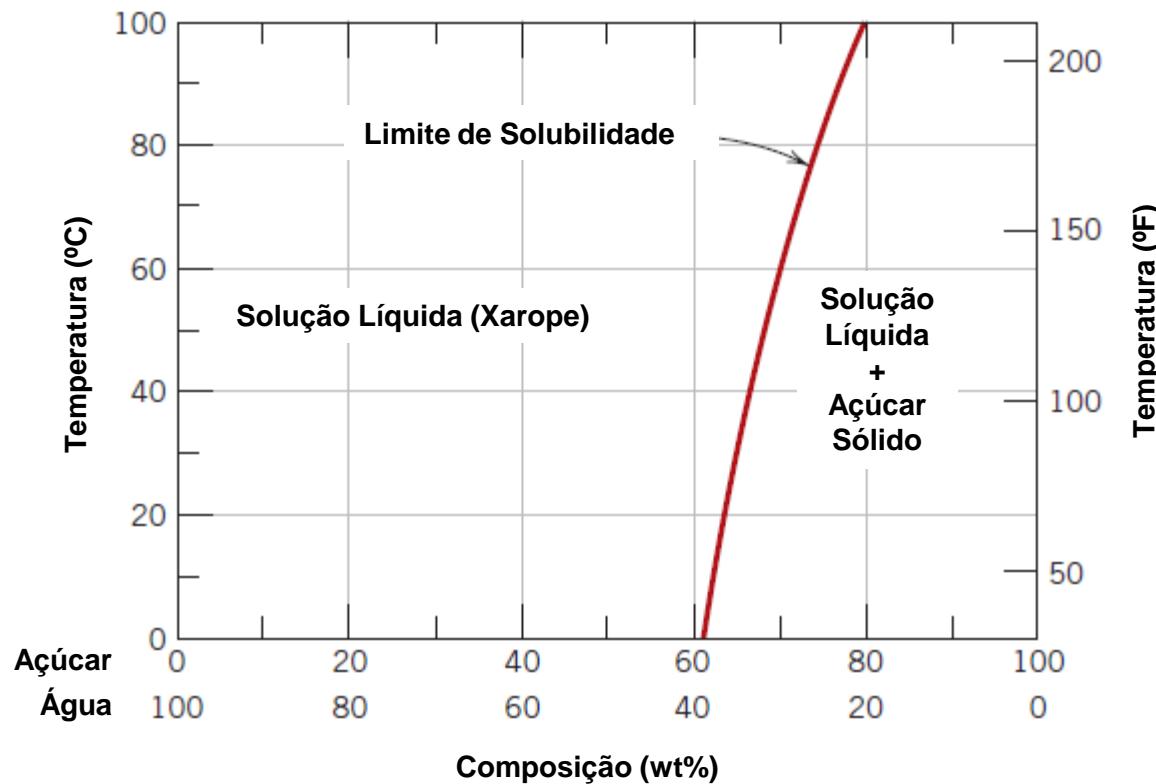




Diagramas de Fase

1- Metais, Ligas Metálicas e suas Estruturas

Limite de Solubilidade





Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Introdução:

Conceitos Termodinâmicos são utilizados quando analisamos transformações de fase, mudanças que ocorrem em um sistema, neste caso, uma liga metálica que pode existir como uma ou mais fases. Vejamos os principais:

Componentes:

Os componentes de uma liga são usados para fabricá-las (elementos químicos).

Sistema de Liga:

São todas as ligas que podem ser fabricadas dado um conjunto de componentes (ex. sistema Cu-Zn).

Fase:

Região de material que tem propriedades físicas e químicas uniformes. São representadas por símbolos Gregos.



Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Composição:

Usualmente medida em peso e o símbolo é W (weight) de A, B, C átomo em questão.

Constituição, descrita como:

- A Composição global,
- O nº de fases,
- A composição de cada fase,
- A proporção em peso de cada fase.

Equilíbrio Constitucional:

Um liga está em equilíbrio constitucional quando não existe tendência para a constituição mudar com o tempo.

Importante:

O Diagrama de Equilíbrio ou Diagrama de Fase resume o equilíbrio constitucional de um sistema.



Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Como a estabilidade de Fases ou Equilíbrio pode ser medida?

A estabilidade pode ser medida por meio da Termodinâmica. Para transformações em temperatura e pressão constantes, a estabilidade relativa de um sistema é definida pela Energia Livre de Gibbs (G), conforme equação:

$$G = H - TS$$

Onde:

- H é a entalpia,
- T é a temperatura absoluta,
- S é a entropia.



Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Entalpia (H): É uma medida do conteúdo de calor do sistema e é dada por:

$$H = E + PV$$

A **energia interna (E)** está associada à energia cinética e potencial dos átomos de um sistema, conforme segue:

Energia Cinética:

Sólidos e líquidos, está associada à vibração atômica,

Líquidos e gases aparece em adição a parcela de energia rotacional e translacional.

Energia Potencial:

Associada às interações atômicas ou ligações químicas entre os elementos.

Para fases condensadas (sólidos e líquidos), o termo PV é muito menor que E , podendo ser considerada a aproximação $H \sim E$.



Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Como a estabilidade de Fases ou Equilíbrio pode ser medida?

Um sistema é dito em equilíbrio, quando a energia livre é mínima para uma combinação específica de Pressão, Temperatura e Composição, ou seja, não há tendência de mudança de equilíbrio em um tempo infinitamente grande.

Para temperatura e pressão constantes, um sistema fechado (uma composição fixa) estará em equilíbrio estável se tiver o menor valor possível de *Energia Livre de Gibbs*, ou em termos matemáticos, $dG = 0$.

Pode-se concluir da equação $G = H - TS$ que o estado de maior estabilidade será aquele que apresentar o melhor compromisso entre entalpia e entropia. Por exemplo:

- em baixas temperaturas, as fases sólidas são as mais estáveis, pois apresentam ligações atômicas fortes e, então, as menores energias internas (entalpias).
- em altas temperaturas, as fases líquidas e gasosas são as mais estáveis, pois o termo predominante é o $-TS$ e, desta forma, são as fases com maior liberdade de movimentação atômica.

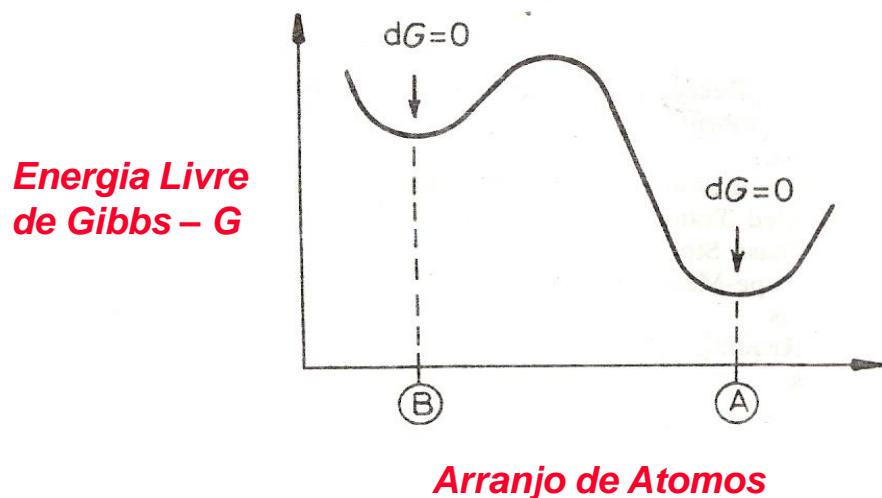


Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Equilíbrio Metaestável

Uma fase pode apresentar equilíbrio local, que difere do estado de equilíbrio estável ou de maior equilíbrio termodinâmico. Neste caso, dizemos que a fase está em Equilíbrio Metaestável.



Quando um sistema em equilíbrio metaestável, passar por flutuações térmicas, de pressão ou outras que possam fornecer energia ao sistema, ele rapidamente rearranja e passa ao estado de equilíbrio estável.



Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

No caso de equilíbrio de fases, quaisquer transformações que resultem em decréscimo da energia livre de Gibbs são possíveis. Então, o critério para a ocorrência uma dada transformação de fase é dada por:

$$\Delta G = G_A - G_B < 0$$

Sendo G_A a energia livre do estado final após transformação e G_B a energia livre do estado antes da transformação.

Velocidade das Transformações

Apesar da termodinâmica determinar a estabilidade das fases de um metal ou liga, a velocidade com que as transformações ocorrem, depende da física-química ou da Cinética das Transformações.

Em geral, depende da **barreira energética** de ativação necessária para iniciar a transformação ou elevação de energia necessária para ir de B para A.



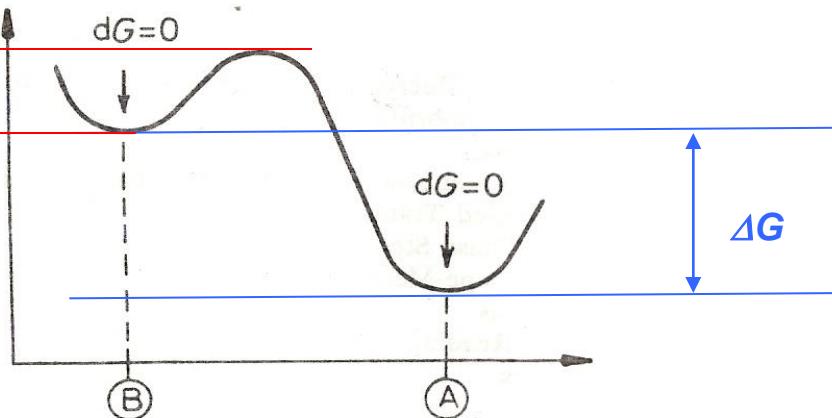
Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Velocidade das Transformações

Barreira
Energética ou
Energia de
Ativação

Energia Livre
de Gibbs – G



Arranjo de Atomos



Diagrams de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Determinação da Energia Livre de Gibbs:

A energia livre de Gibbs pode ser calculada para uma dada temperatura (T) a partir da entalpia (H) e da Entropia (S). Estas grandezas podem ser determinadas pelo calor específico isobárico (C_p).

Para um processo reversível isobárico, o calor (q) trocado entre o sistema e o ambiente é igual à variação de entalpia (H), ou seja, $q = dH$.

Entalpia (H):

Se:
$$Q = \int C_p dT$$

Então:
$$dH = \int C_p dT$$

Ou
$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT$$



Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Determinação da Energia Livre de Gibbs:

Entropia (S):

Se: $dS = dQ / dT$, então $dS = \int (C_p/T) dT$, ou

$$S = S_0 + \int_0^T (C_p/T) dT$$

- Sendo em 0K, $S_0 = 0$ (3º princípio da termodinâmica).

Energia Livre de Gibbs (G):

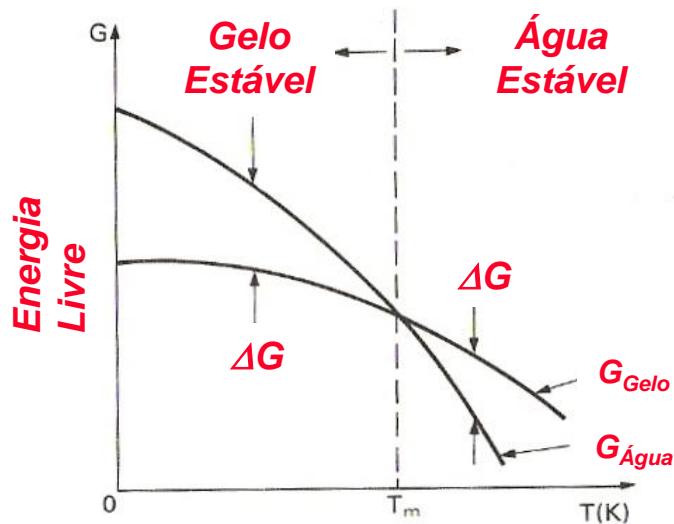
Se: $G = H - TS$, então: $G = H_0 + \int_0^T C_p dT - T \left(\int_0^T (C_p/T) dT \right)$



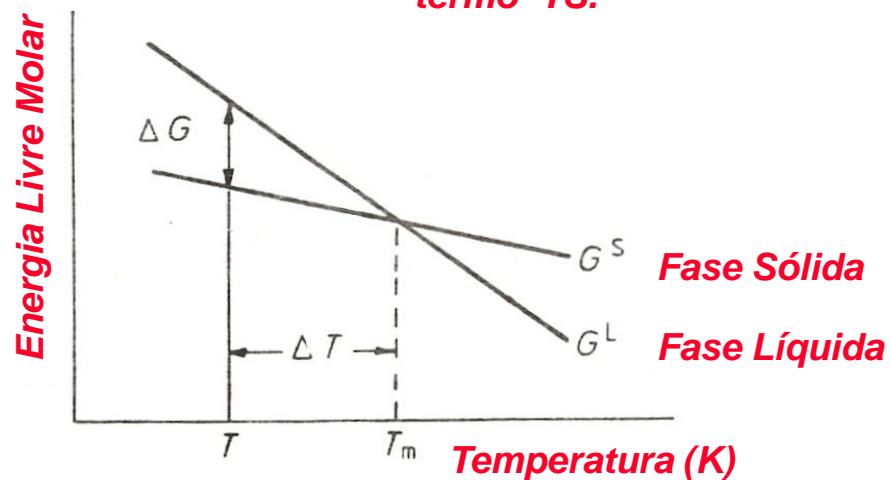
Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Energia Livre de Gibbs (G):



Curvas de Energia Livre de Gibbs - Água



Curvas de Energia Livre de Gibbs – Metal Puro

OBS: As curvas mostram que a Energia Livre das fases diminui com a temperatura, demonstrando a importância do termo $-TS$.



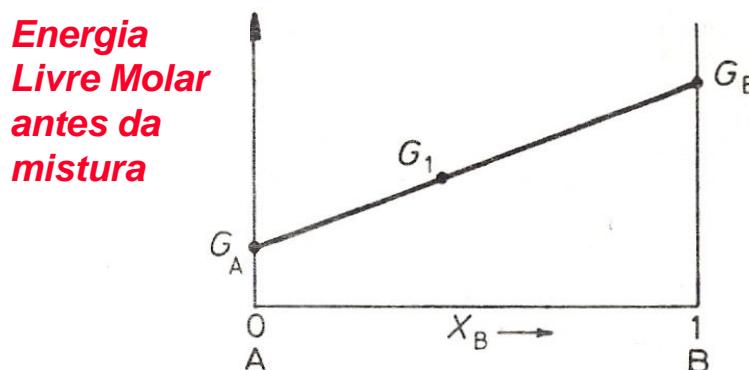
Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Curvas de Energia Livre x Composição:

Quando passamos da análise da Energia Livre de metais puros ou substâncias puras para **soluções**, ou metais com mais de um componente, precisamos analisar as curvas de Energia Livre de Gibbs em função da composição.

Energia Livre (G_1) antes da mistura será dada por: $G_1 = X_A G_A + X_B G_B$





Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Curvas de Energia Livre x Composição:

A Energia Livre (G_2) após a mistura será dada pela energia livre referente a cada fase pura vezes a sua fração molar acrescida de uma variação da energia livre devida à mistura dos elementos (ΔG_{mix}):

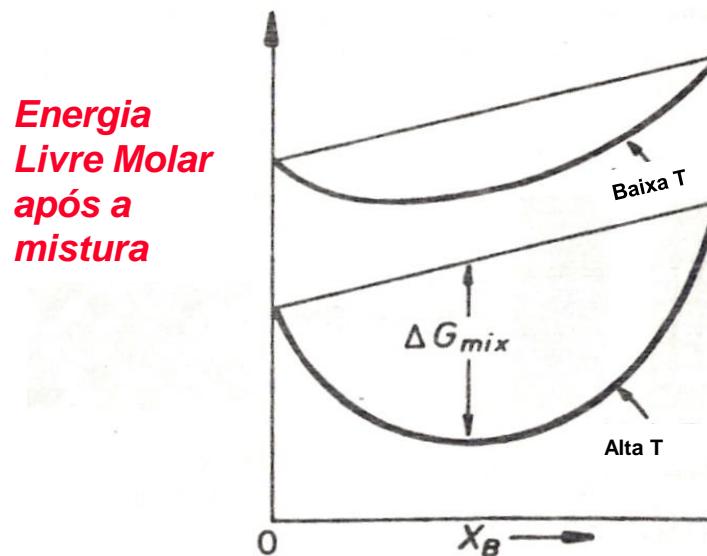
$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix}, \text{ onde:}$$

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B$$

e

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$$

Para Soluções Ideais, $\Delta H_{mix} = 0$, ou seja, a mistura dos elementos será sempre favorável e acarretará em redução da energia Livre.





Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Curvas de Energia Livre x Composição:

No caso de **Soluções Regulares**, $\Delta H_{mix} \neq 0$ e apenas a Energia Potencial será alterada, como consequência da alteração dos vizinhos mais próximos. Para medir este efeito, define-se um **parâmetro de interação Ω** , que pode ser estimado em função das energias de interação entre vizinhos em uma mistura. Sendo assim, $\Delta H_{mix} = \Omega X_A X_B$

Considerando-se uma mistura de A e B átomos, existem **três possibilidades**:

1- Quando átomos preferem vizinhos iguais, menor ΔH será atingido quando ligações A-A ou B-B. Neste caso, haverá formação de fase rica em átomos A ou B.

2- Quando átomos preferem vizinhos diferentes, menor ΔH será atingido para ligações A-B. Neste caso, haverá formação de segunda fase ordenada.

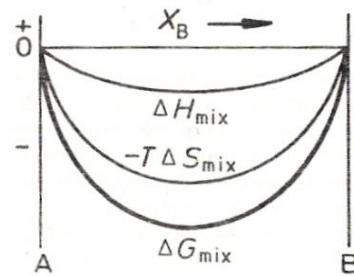
3- Quando não existir preferência, será formada solução sólida ao acaso ou aleatória.



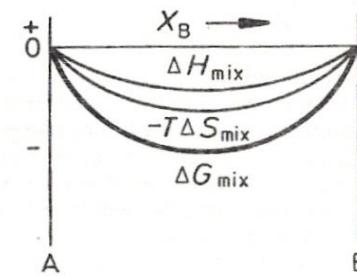
Diagramas de Fase

2- Fundamentos de Termodinâmica

Quando $\Omega < 0$, a mistura é exotérmica e independente da temperatura, $\Delta G_{mix} < 0$, favorecendo a formação de soluções.

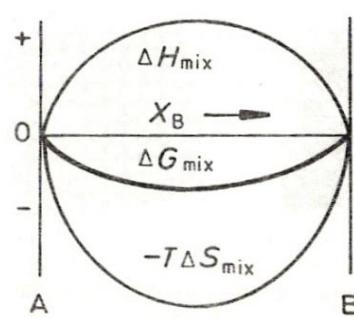


a) $\Omega < 0$, Alta T

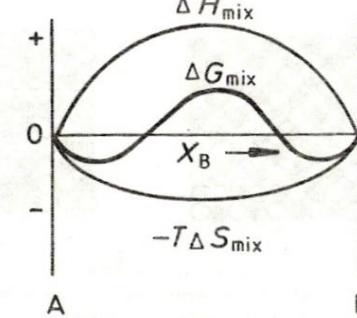


b) $\Omega < 0$, Baixa T

Quando $\Omega > 0$, a mistura é endotérmica, em temperatura elevada $\Delta G_{mix} < 0$ e quando a temperatura é baixa, $\Delta G_{mix} > 0$ para composições intermediárias, levando à separação de fases. As fases formadas terão as composições dos pontos mínimos da curva ΔG_{mix} .



c) $\Omega > 0$, Alta T



d) $\Omega > 0$, Baixa T



Diagramas de Fase

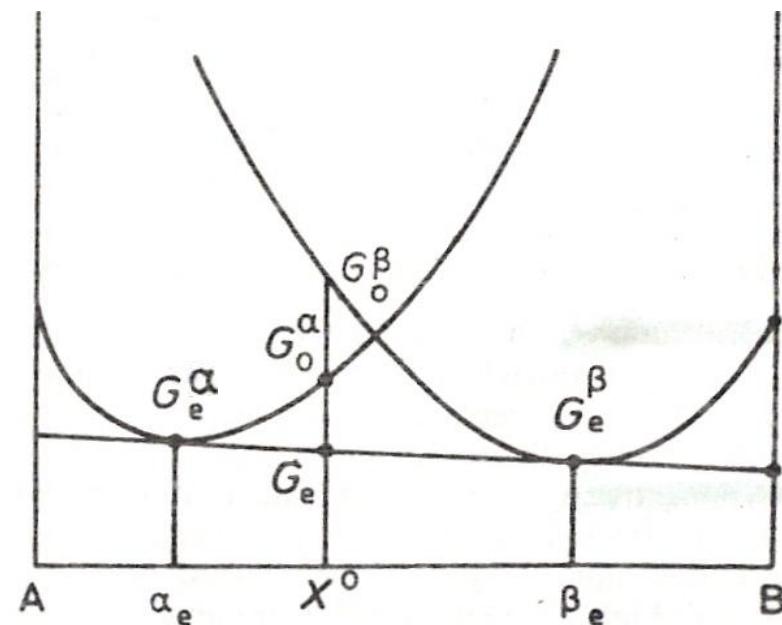
2- Fundamentos de Termodinâmica

Para o caso em que as fases formadas não desenvolvem a mesma estrutura cristalina, cada uma das fases apresentará a sua própria curva de energia livre.

A região de composição entre os pontos de tangente comum (α_e e β_e) é a região bifásica e a composição de cada fase segue a do ponto tangente. A figura mostra um exemplo deste sistema.

Para a composição X^0 , vemos que a energia livre da fase α e a energia da fase β conforme as curvas são maiores do que a energia livre resultante da decomposição em uma mistura de duas fases.

Assim, G_e (energia livre de equilíbrio) ocorrerá para uma mistura de fases de composição α_e e β_e .





Diagramas de Fase

3- Diagramas de Fase Binários

3.1 Definição:

Diagramas de Fase são também chamados de Diagramas de Equilíbrio ou de Constituição e são mapas que apresentam a relação de fases em equilíbrio em função da temperatura, pressão e composição. Fornecem as informações necessárias para o controle das fases e microestruturas em um dado metal ou liga conforme o equilíbrio termodinâmico.

3.2 Informações importantes dos Diagramas de Fase:

- a- Temperatura de fusão / solidificação de metais e ligas.
- b- Fases presentes em função da temperatura.
- c- Composição química das fases.
- d- Proporção das fases.
- e- Limites de Solubilidade.
- f- Distribuição de fases.

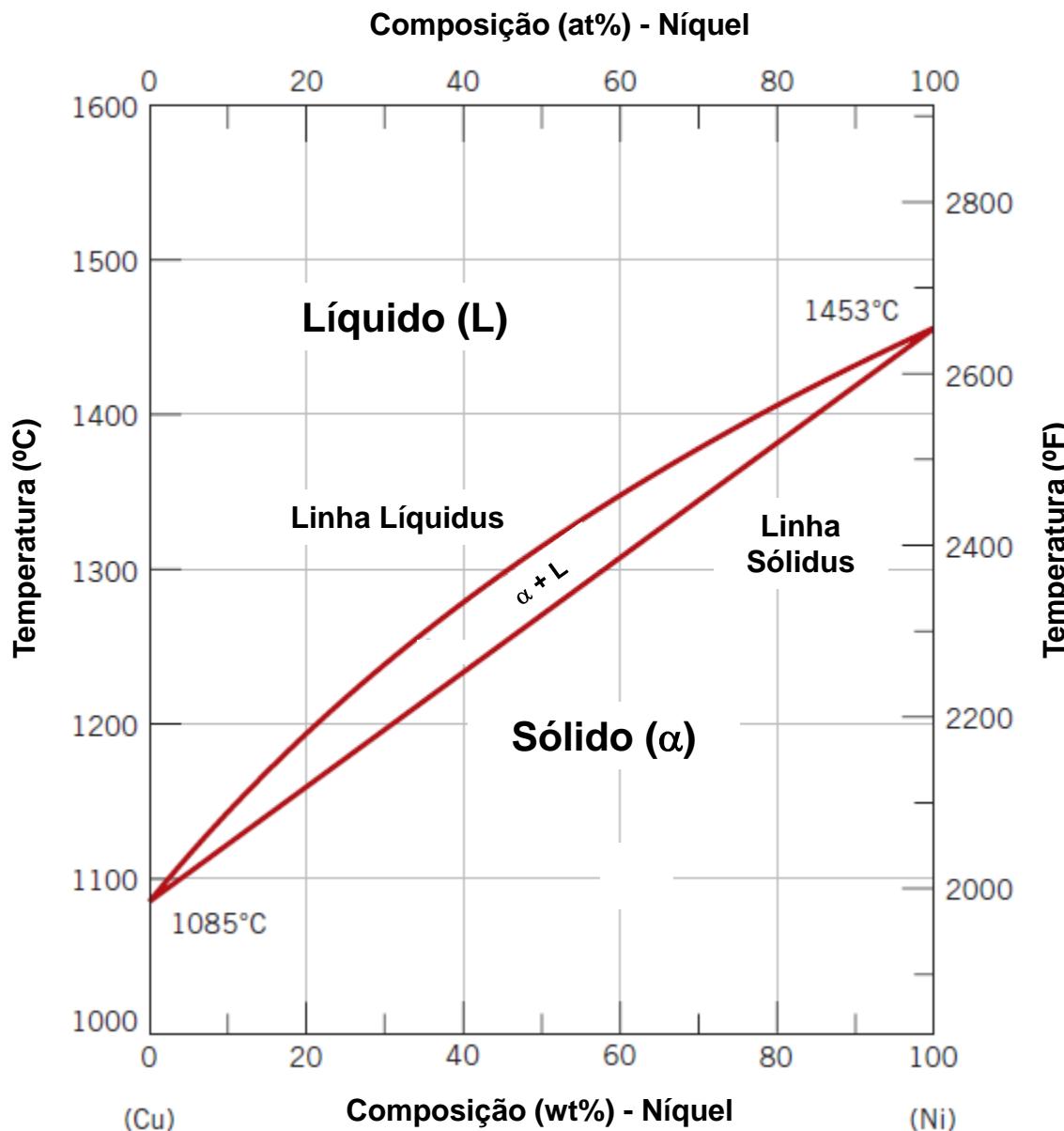


3- Diagramas Binários

3.3 Sistema Isomorfo:

É o sistema binário mais simples, no qual somente ocorre um único tipo de estrutura cristalina para todas as proporções de componentes.

Este caso ocorre quando os elementos que compõe a liga são totalmente miscíveis, ou seja, para quaisquer proporções apresentam-se como soluções sólidas ao acaso.

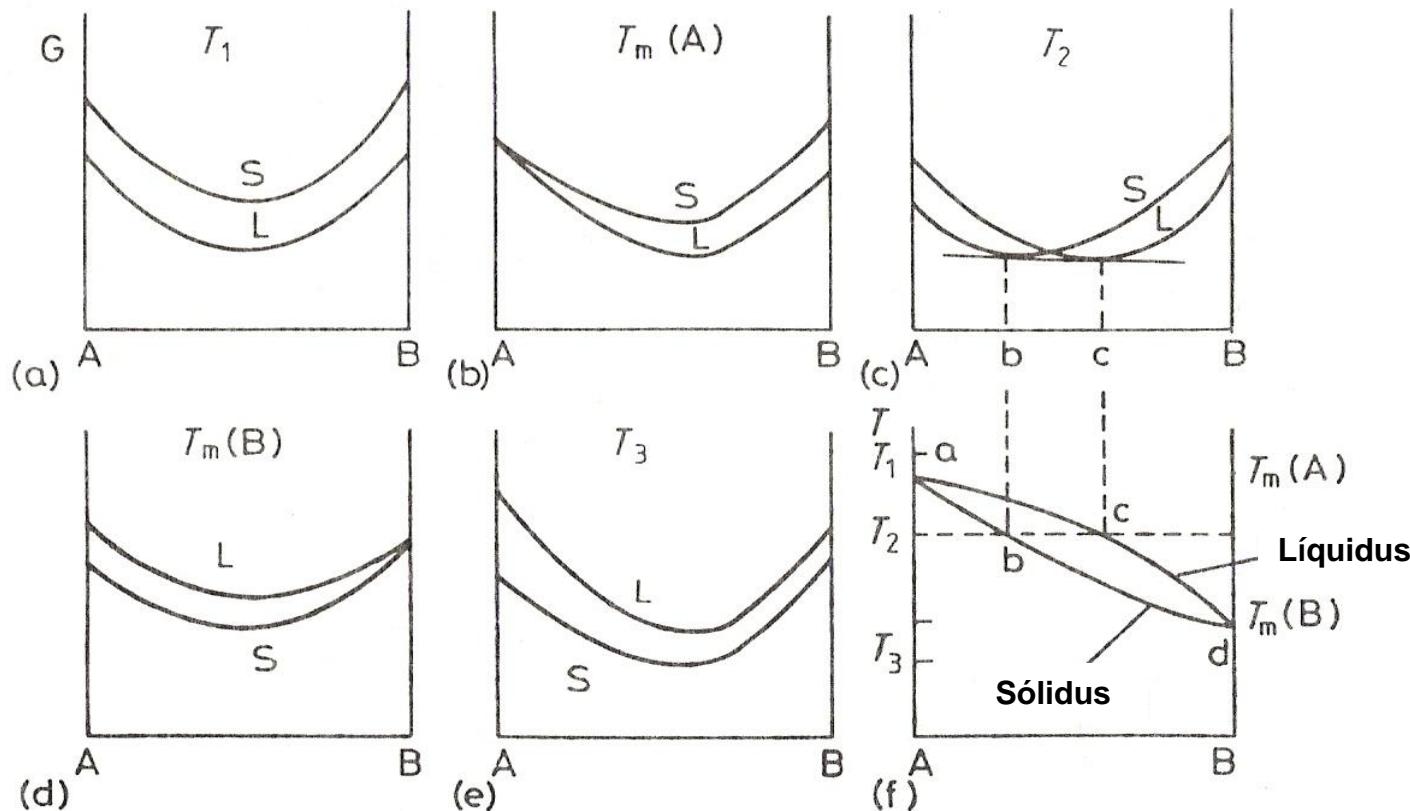




Diagramas de Fase

3- Diagramas de Fase Binários

Construção do *Diagrama Isomorfo* a partir das curvas de Energia Livre de Gibbs das fases:





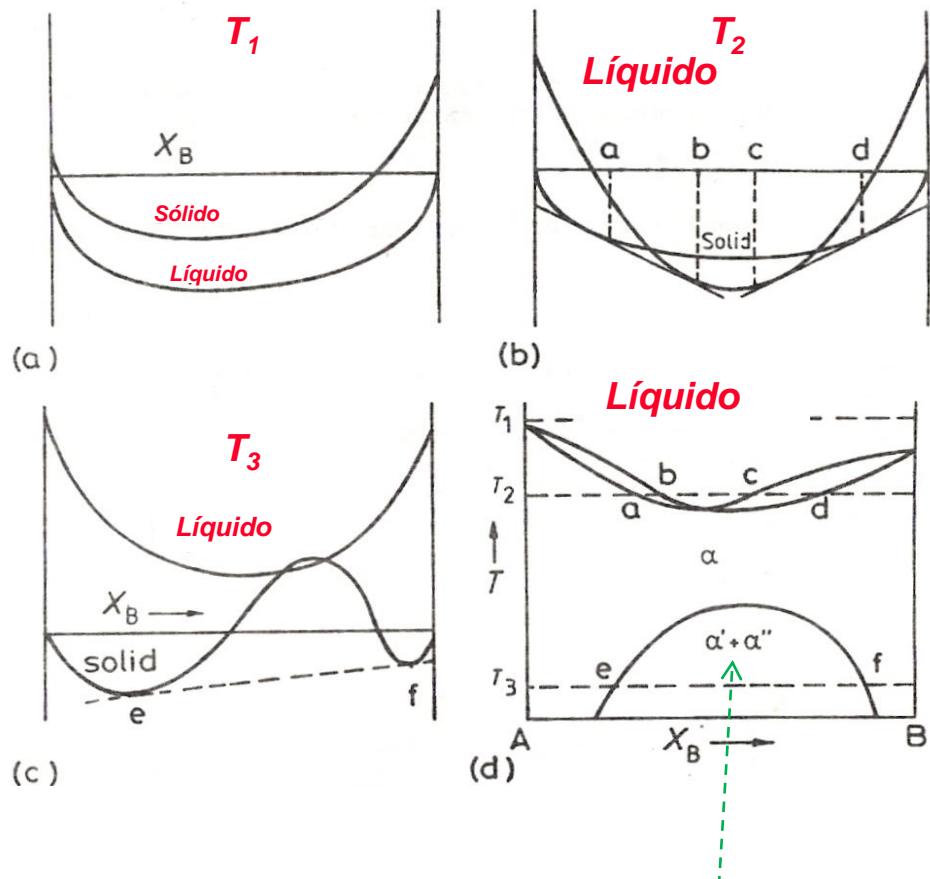
Diagramas de Fase

3- Diagramas Binários

3.4 Sistema com “Gap de Miscibilidade”:

É o sistema binário em que, em uma mistura de átomos A e B, os atomos preferem vizinhos iguais próximos, pois há aumento no ΔH_{mix} (entalpia de mistura), levando à elevação na energia livre para o estado em solução “A + B” com vizinhos diferentes.

Neste caso, uma mistura de fases α' e α'' é mais estável com as suas respectivas composições ‘e’ e ‘f’.



Esta região é conhecida como: “Gap de Miscibilidade”.



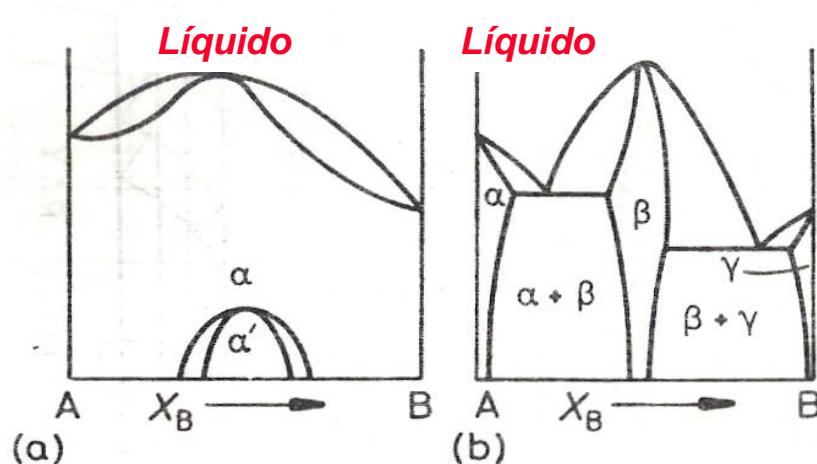
Diagramas de Fase

3- Diagramas Binários

3.5 Sistema com “Fases Ordenadas”:

É o que ocorre de forma oposta ao “Gap de Miscibilidade” ou, em uma mistura de átomos A e B, **os átomos preferem vizinhos diferentes**. Isto ocorre pois há uma redução do ΔH_{mix} (entalpia de mistura), levando à redução da energia livre para o estado “A vizinho de B”.

Nestas ligas, existe tendência à ordenação em baixas temperaturas, podendo se estender até a temperatura de fusão.





Diagramas de Fase

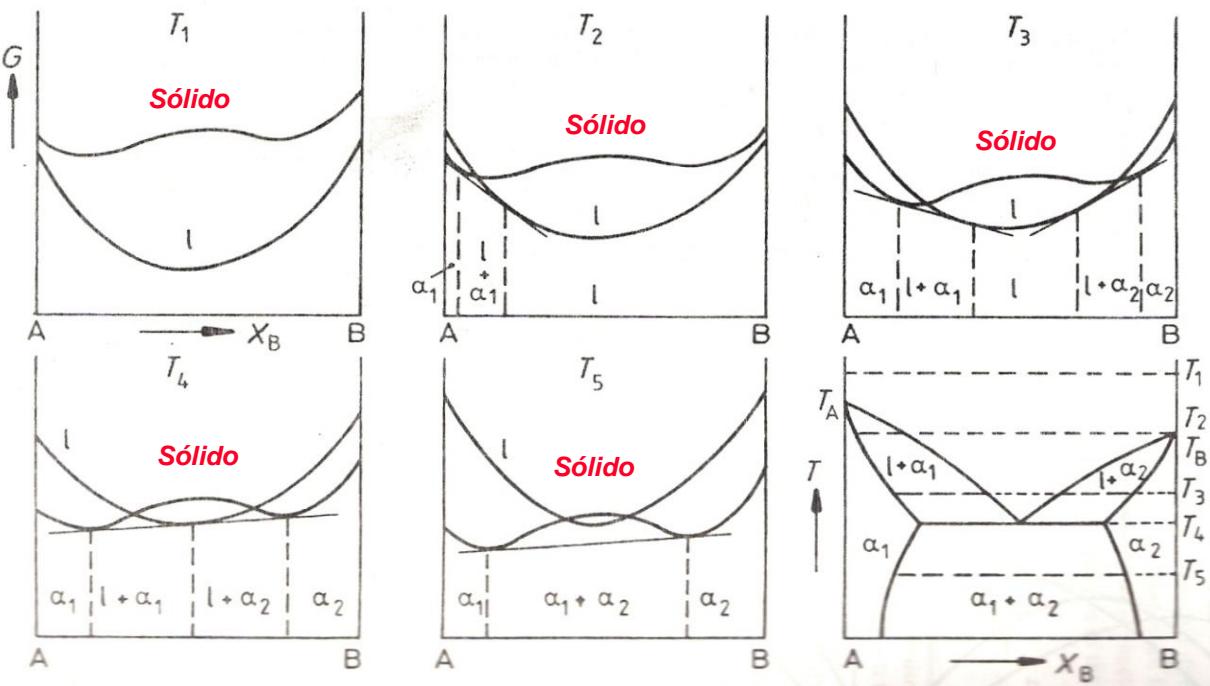
3- Diagramas de Fase Binários

3.6 Sistemas Eutéticos Simples:

É o mesmo caso que ocorre no “Gap de Miscibilidade”, com a diferença de que ΔH_{mix} é muito maior, levando o “Gap” até a temperatura de fusão.

Temp. de fusão mais baixa que cada um dos elementos puros.

A e B com mesma estrutura cristalina.

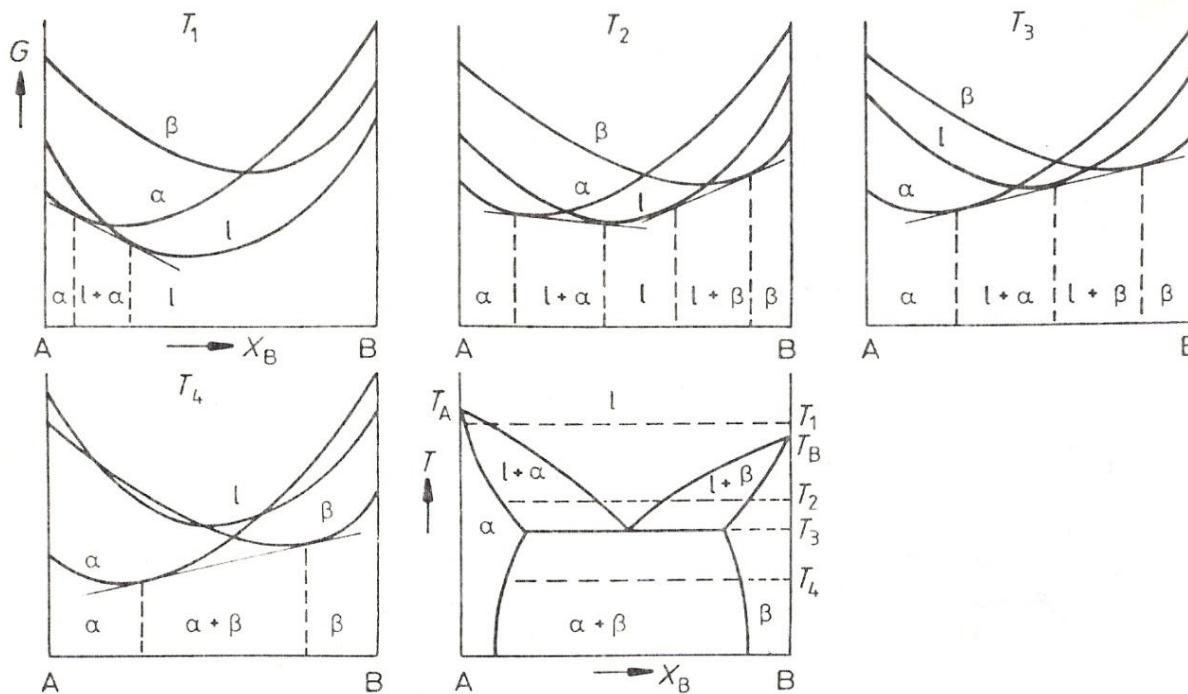




Diagramas de Fase

3- Diagramas de Fases Binários

3.6 Sistemas Eutéticos Simples:



Temp. de fusão mais baixa que cada um dos elementos puros.

A e B com diferente estrutura cristalina.

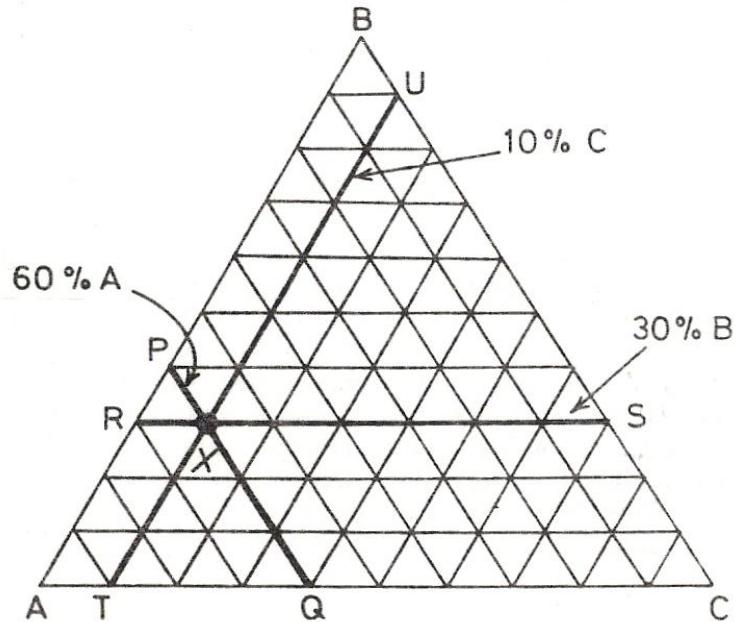


Diagramas de Fase

3- Diagramas de Fases Ternários

Uma vez que as ligas comerciais estão baseadas em três ou mais componentes, o entendimento dos diagramas de fase ternários é de grande importância prática. Todos os conceitos apresentados para os diagramas binários pode ser estendida para sistemas de três ou mais componentes.

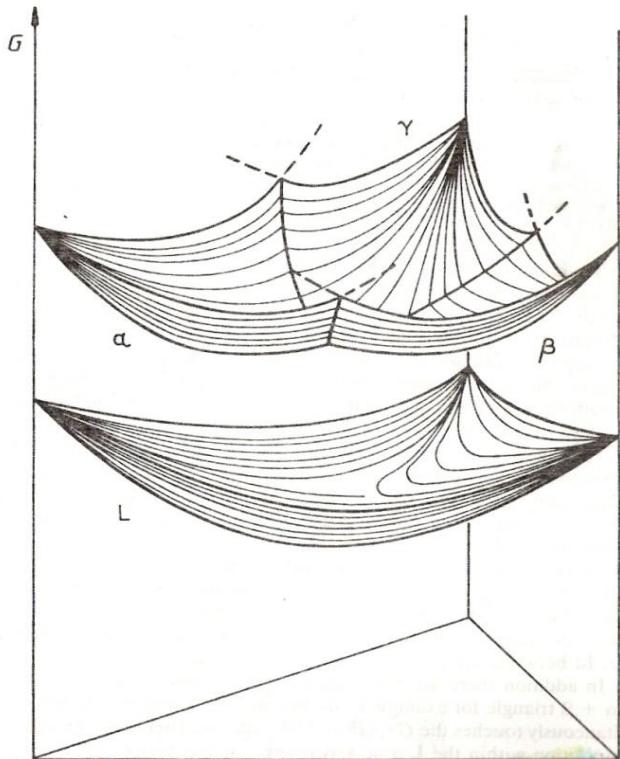
A composição de um diagrama ternário pode ser indicada por um triângulo equilátero, que representa 100% do componente A, B ou C. Todos os pontos ao longo da paralela BC, contém a mesma quantidade do elemento A e assim vale para as paralelas a AC (mesmo teor de B) ou ainda AB (mesmo teor de C).



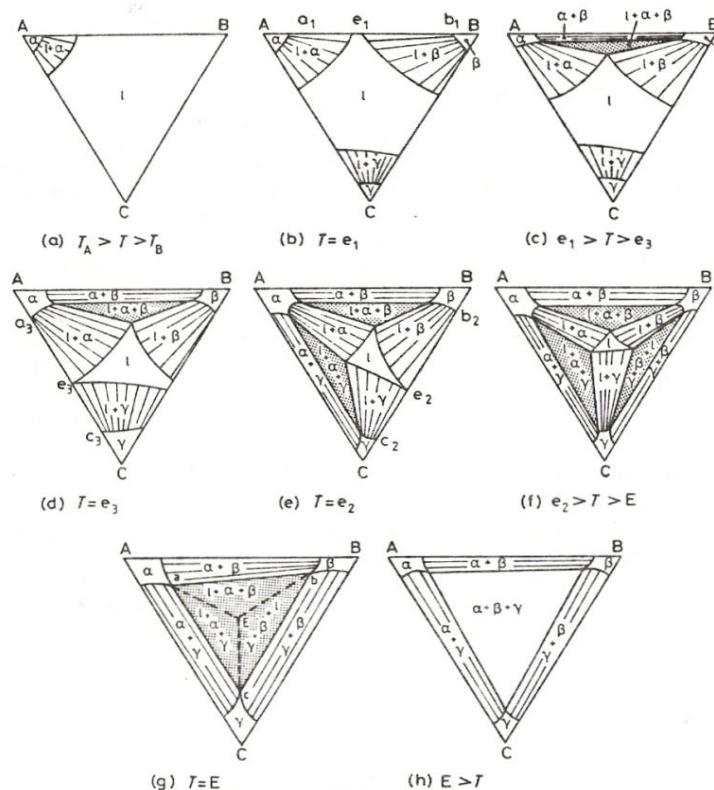


Diagramas de Fase

3- Diagramas de Fase Ternários



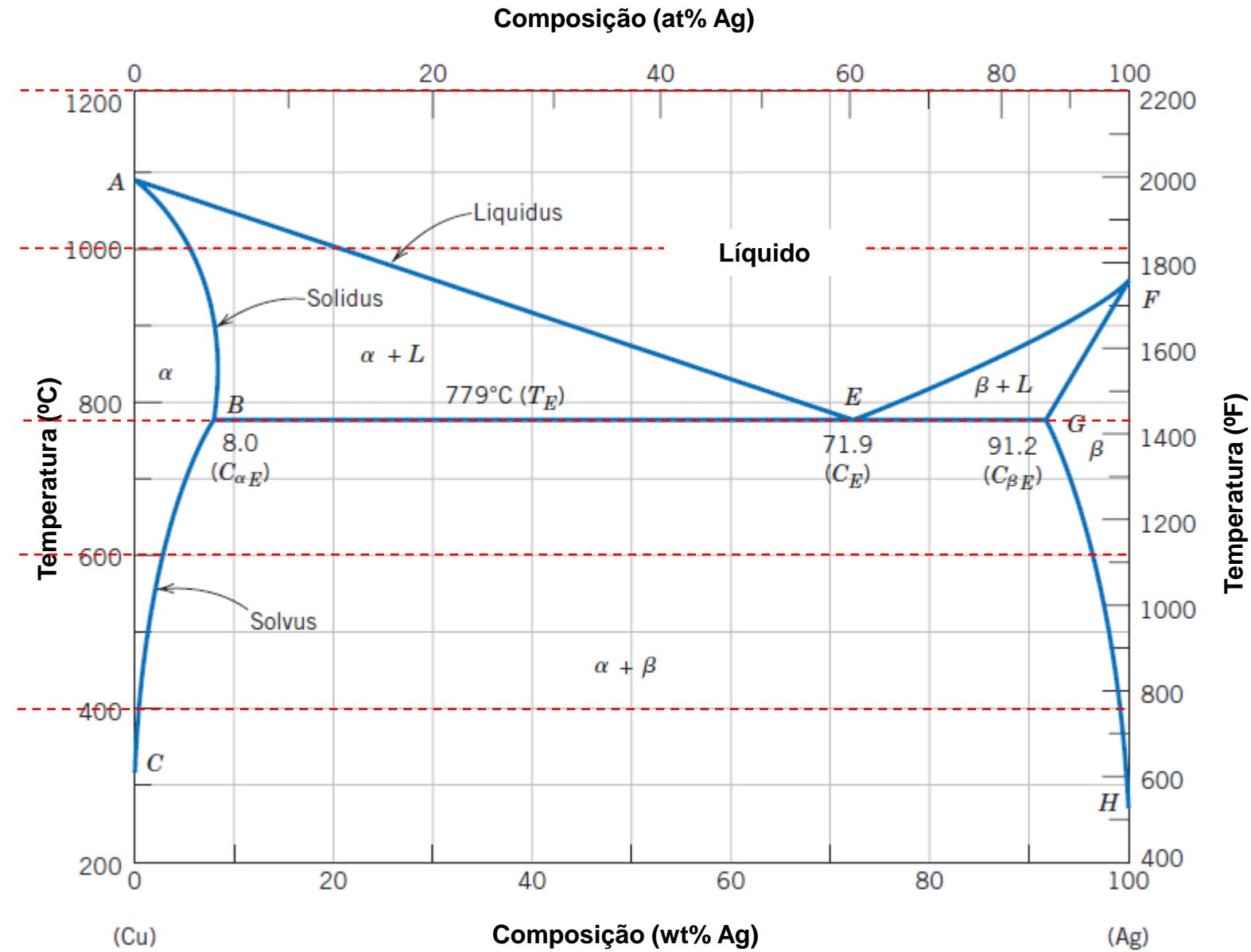
Superfícies de Energia Livre



Seções: Temperatura Constante

1- Desenhe as curvas de energia livre para as temperaturas:

$T_1: 1200^{\circ}\text{C}$
 $T_2: 1000^{\circ}\text{C}$
 $T_3: 779^{\circ}\text{C}$
 $T_4: 600^{\circ}\text{C}$
 $T_5: 400^{\circ}\text{C}$





Diagramas de Fase

Exercício: Para a liga eutética Chumbo-Estanho a 183°C, determine:

A Constituição da Liga:

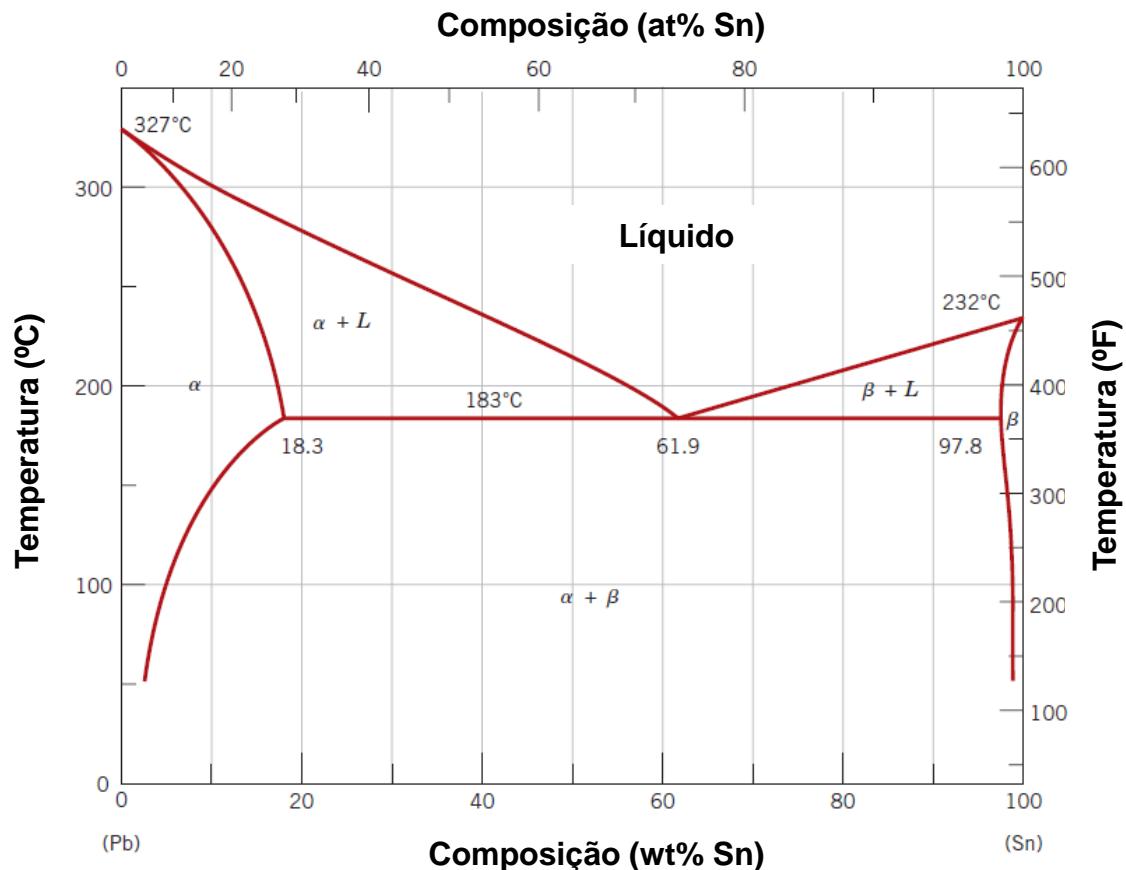
Nº Fases:

Proporção de Fases – Regra da Alavanca:

Composição de Química de Cada Fase:

Limite de Solubilidade das fase (α) e (β):

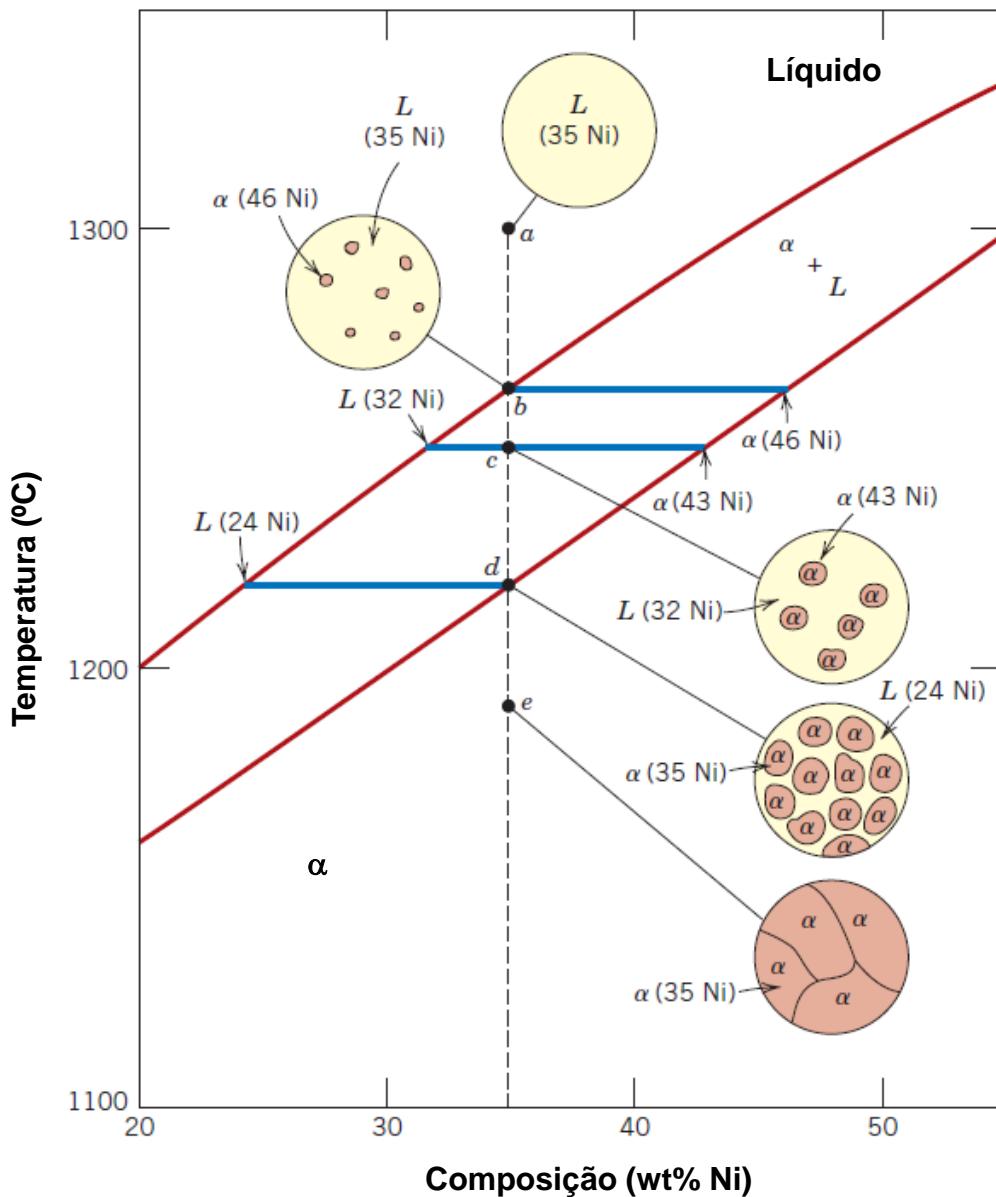
Distribuição de Fases:

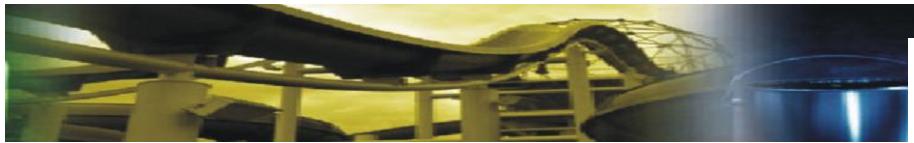




Solidificação em Sistemas Isomorfos

*Resfriamento muito lento:
Equilíbrio entre as fases é
mantido!*



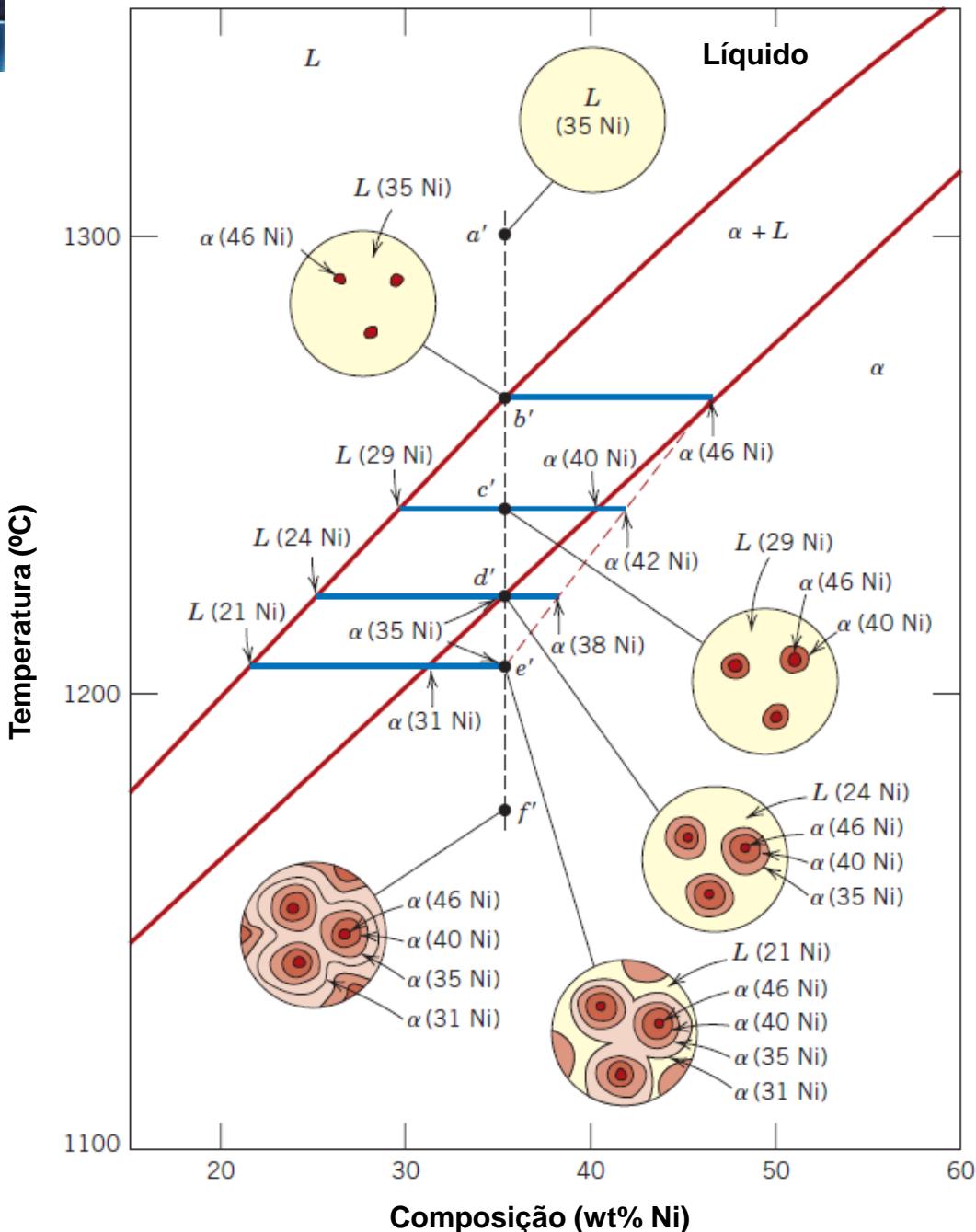


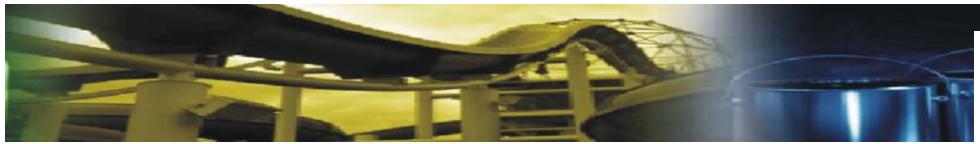
Solidificação em Sistemas Isomorfos

Resfriamento fora das condições de Equilíbrio! = Segregação ou Zonamento.

A limitação da difusão no sólido induz a alteração da linha solidus, que passa a seguir a linha pontilhada. Como resultado da média ponderada entre o sólido anterior e o sólido de equilíbrio.

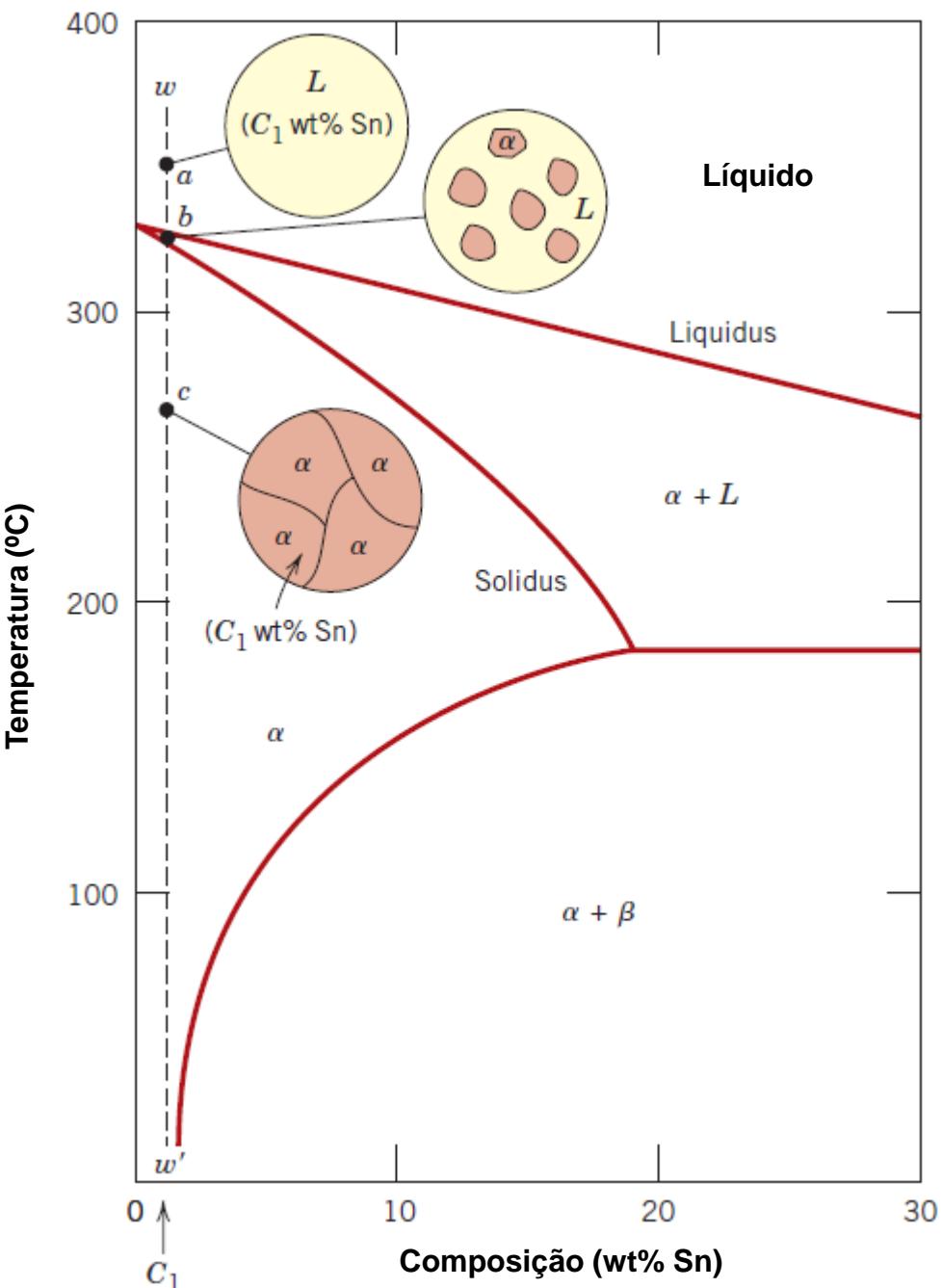
Ex: Na Temp. c', a composição real é a média de 46 e 40%Ni, ou seja, 42%Ni.





Solidificação em Sistemas Eutéticos Binários

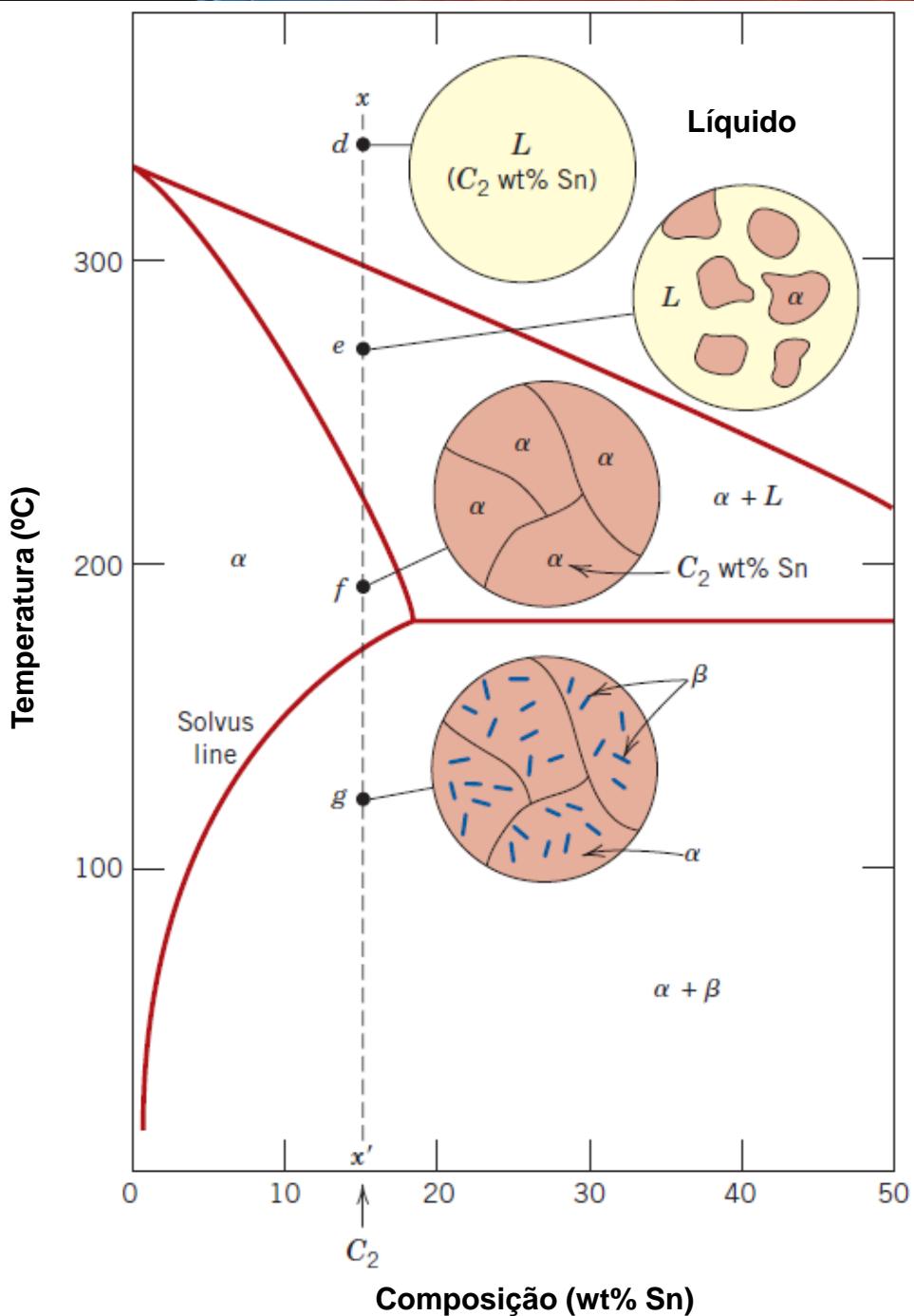
Sequência de Solidificação dentro do campo monofásico Alfa, na região de solubilidade total.





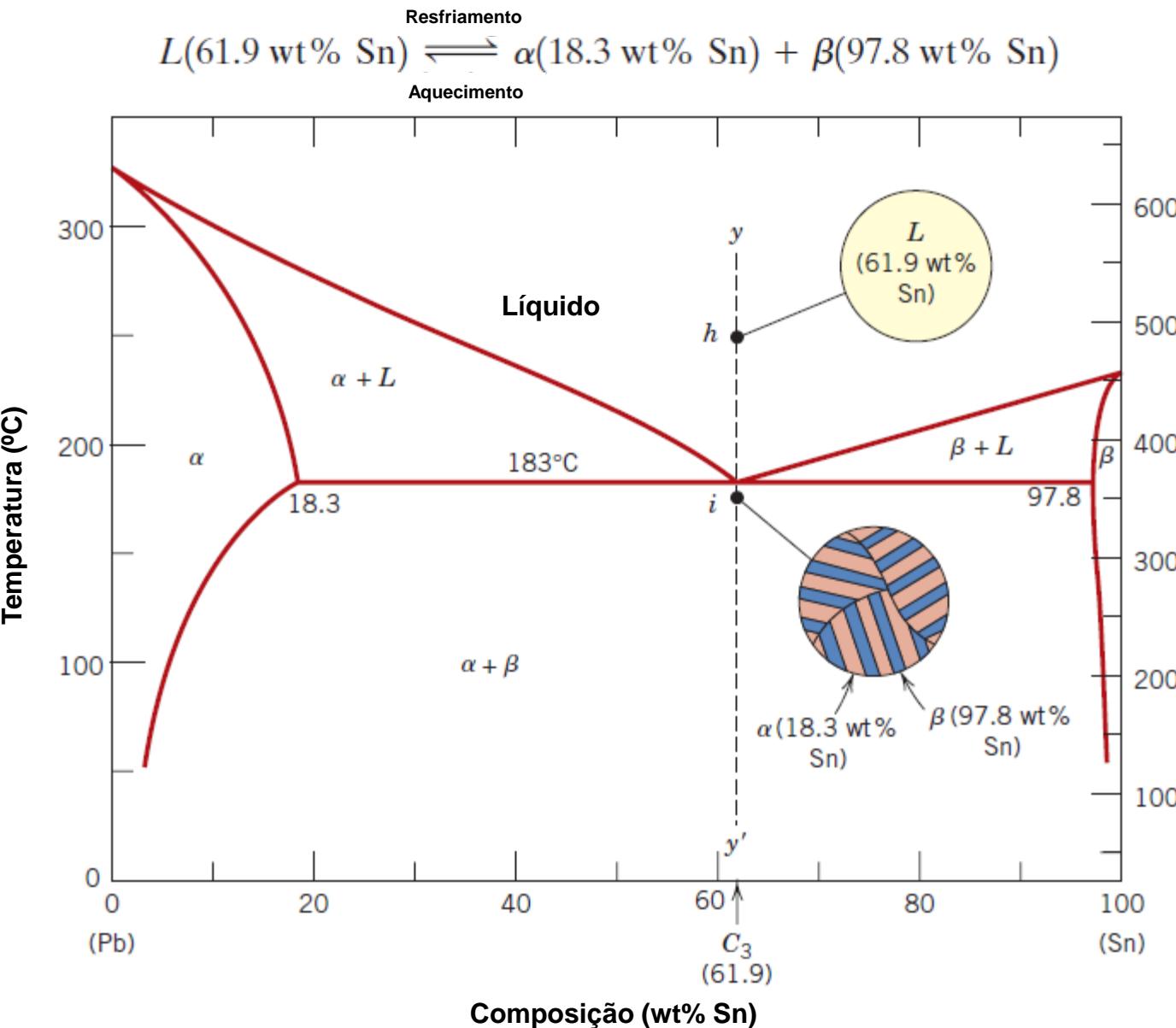
Solidificação em Sistemas Eutéticos Binários

Sequência de Solidificação dentro do campo monofásico Alfa com solubilidade entre o mínimo e o máximo para Estanho em Chumbo.

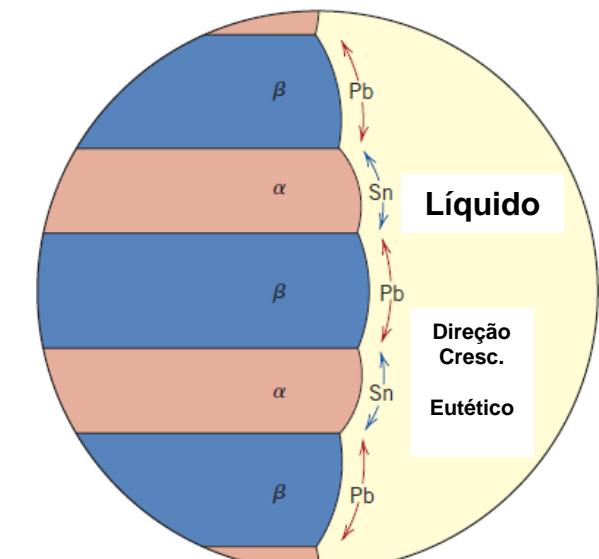


Solidificação em Sistemas Eutéticos Binários

Solidificação na Composição Eutética

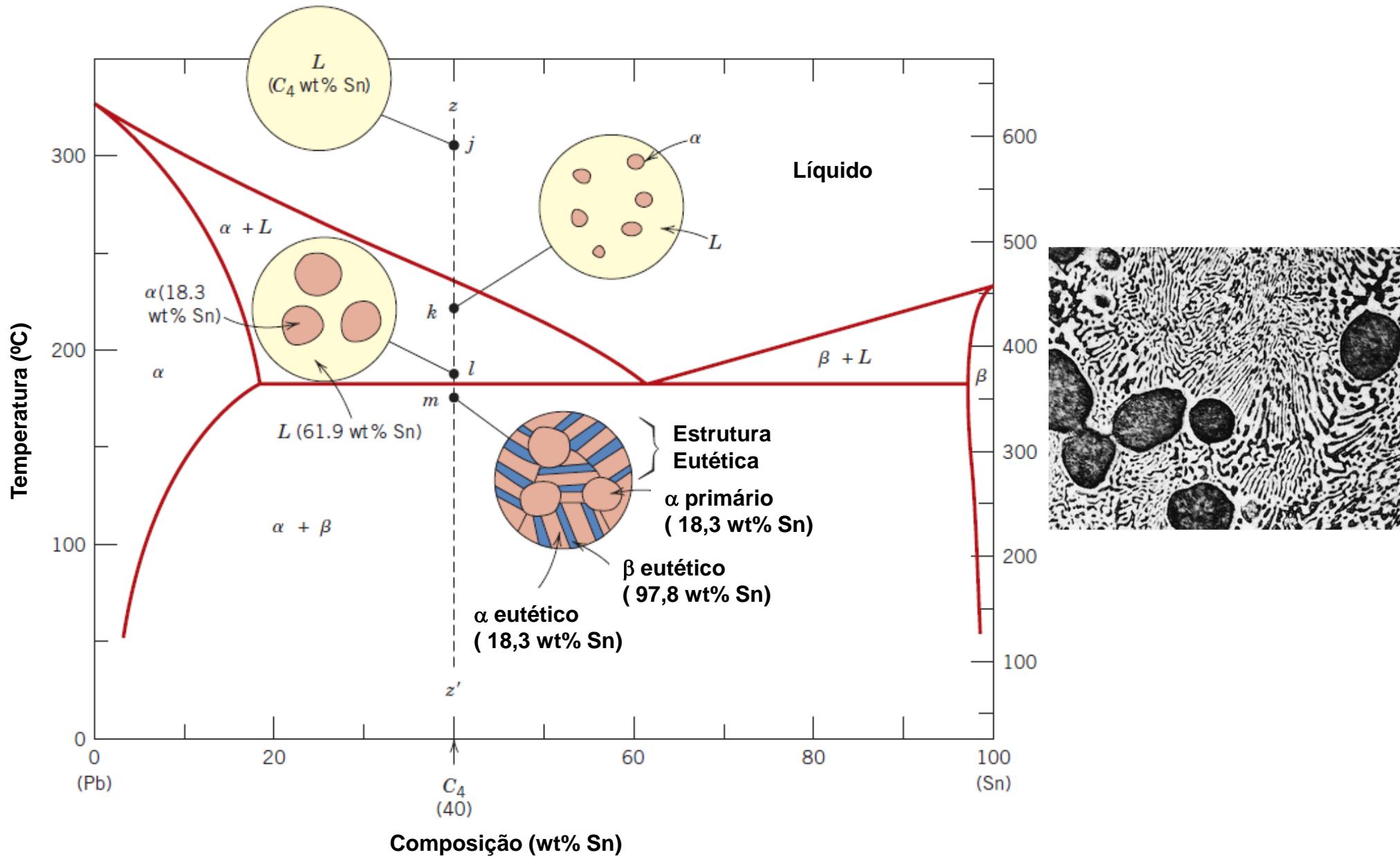


Pb difunde no líquido em direção a α e Sn em direção a β .
Crescimento Lamelar = Difusão facilitada (menores distâncias)

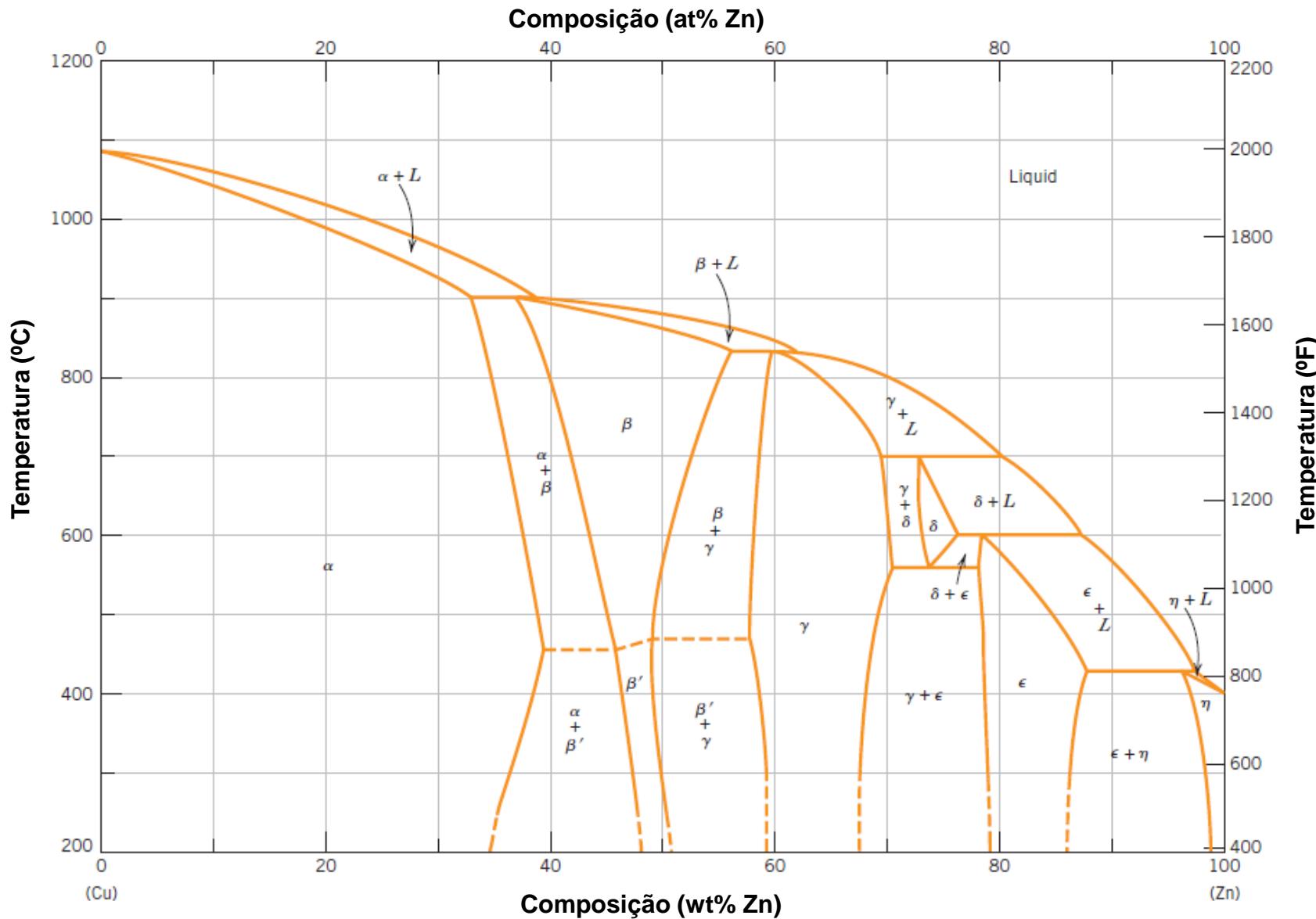


Solidificação em Sistemas Eutéticos Binários

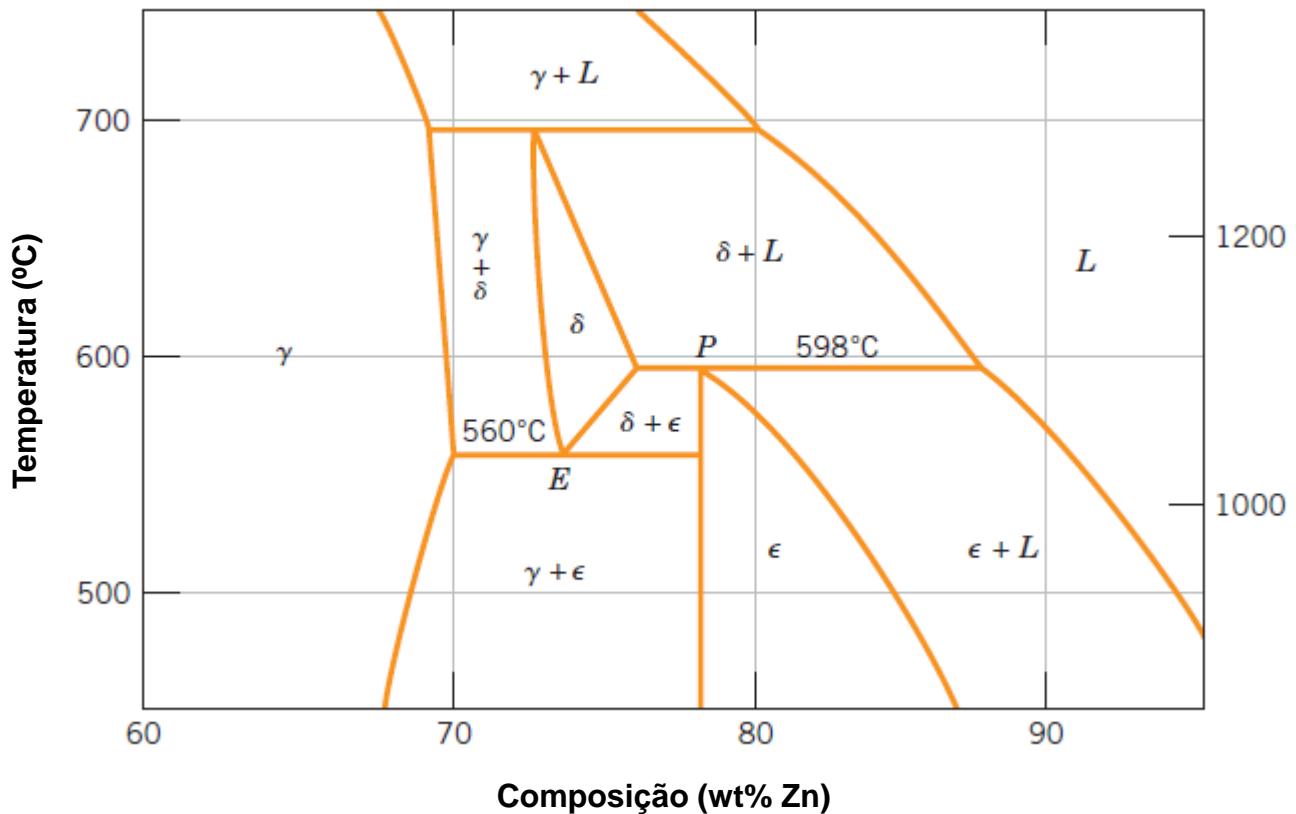
Solidificação em Composições fora do Eutético



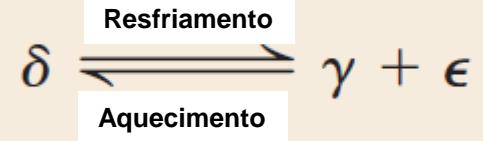
Diagramas de Fase com Compostos Intermediários



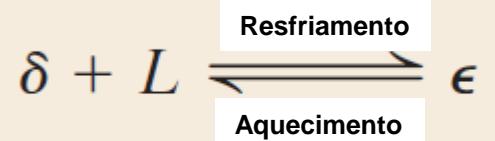
Diagramas de Fase com Compostos Intermediários



Reação Eutetóide



Reação Peritética





Regra das Fases de Gibbs

Representa um critério para o número de fases que irá coexistir em um sistema em equilíbrio e é expressa por:

$$P + F = C + N$$

Onde:

P é o número de fases presentes,

F é o número de Graus de Liberdade (temperatura, composição, pressão) que podem ser alteradas sem modificar o número de fases em equilíbrio

C é o número de componentes do sistema (elementos químicos)

N é o número de variáveis não relacionadas à composição.

Se a pressão é constante de 1 atm, então $N = 1$ pois a temperatura é a única variável não relacionada à composição, então:

$$P + F = C + 1$$

Se uma liga binária estiver sendo analisada, $C = 2$ e reescrevemos: $F = 3 - P$



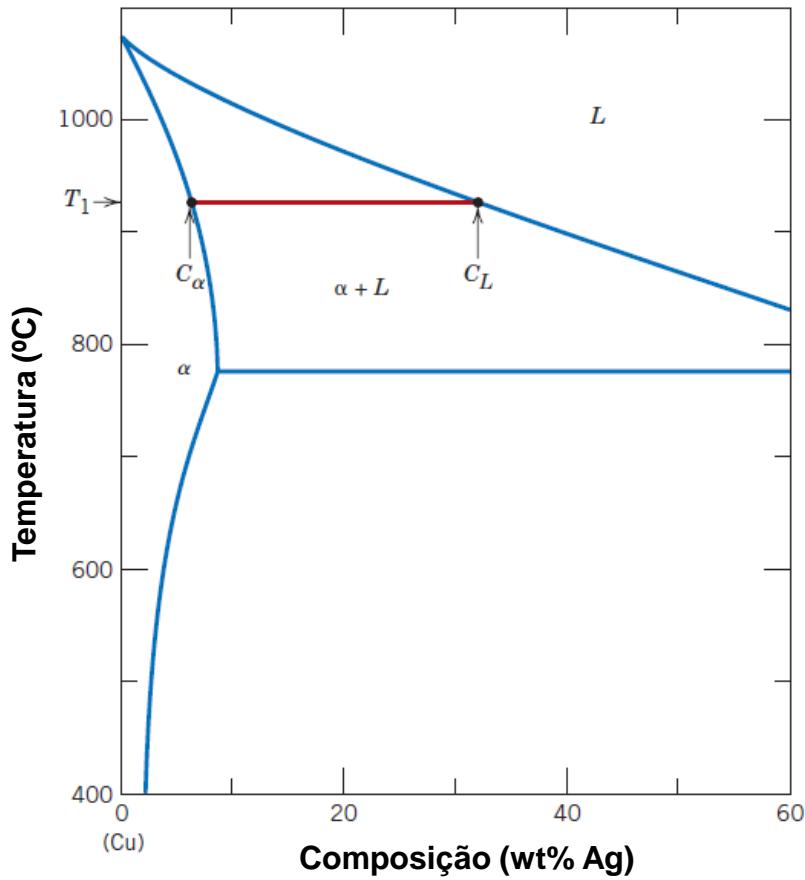
Regra das Fases de Gibbs ($F = 3 - P$)

Para um campo monofásico de um diagrama binário, $P = 1$ (nº fases presentes), então F será 2, (ou teremos 2 graus de liberdade).

Em outras palavras, nestes campos, podemos variar a composição e a temperatura, que o número de fases não será alterado.

Para campos bifásicos, teremos $F = 1$, ou apenas um grau de liberdade, como a composição .

Para variar a composição conforme ilustração, devemos fixar a temperatura em T_1 .





Regra das Fases de Gibbs (F = 3 - P)

Quando três fases estiverem presentes (pontos invariantes) temos $F = 0$ ou zero graus de liberdade, o que significa dizer que as composições das três fases (reação eutética) e da temperatura (183°C) estão fixas.

