

1.4.2- SISTEMAS EUTÉTICOS

Os sistemas eutéticos podem ser divididos em sistemas de solubilidade nula ou de solubilidade parcial. Estes sistemas apresentam a reação eutética, a qual ocorre para uma temperatura e uma composição química fixa, onde um líquido, no resfriamento, se transforma em duas fases sólidas distintas. Esta reação é normalmente representada da seguinte forma:

- a) $L \rightarrow A \text{ puro} + B \text{ puro}$ (para sistemas de ligas de solubilidade nula)
- b) $L \rightarrow \text{solução sólida } \alpha + \text{solução sólida } \beta$ (para sistemas de ligas de solubilidade parcial)

A figura 16 apresenta dois sistemas de ligas eutéticas, um de solubilidade nula (Fig. 16a) e outro de solubilidade parcial (Fig. 16b).

O sistema de solubilidade nula caracteriza-se por não admitir nenhum átomo do componente A em solução no reticulado cristalino de B, o mesmo ocorrendo para o componente B em relação ao componente A (Figura 16a). Para qualquer liga do sistema, após solidificação, sua microestrutura apresentará um conjunto de cristais (grãos), cujas fases presentes A e B apresentarão composições químicas de 100% A (A puro) e de 100% B (B puro), respectivamente. Todas as ligas deste sistema apresentam transformação eutética (note-se que a isoterma eutética atravessa todo o diagrama, o que não ocorre com o diagrama de solubilidade parcial), podendo ser classificadas em: a) ligas hipoeutéticas (as situadas à esquerda do ponto eutético); b) a liga eutética; e c) ligas hipereutéticas (situadas à direita do ponto eutético).

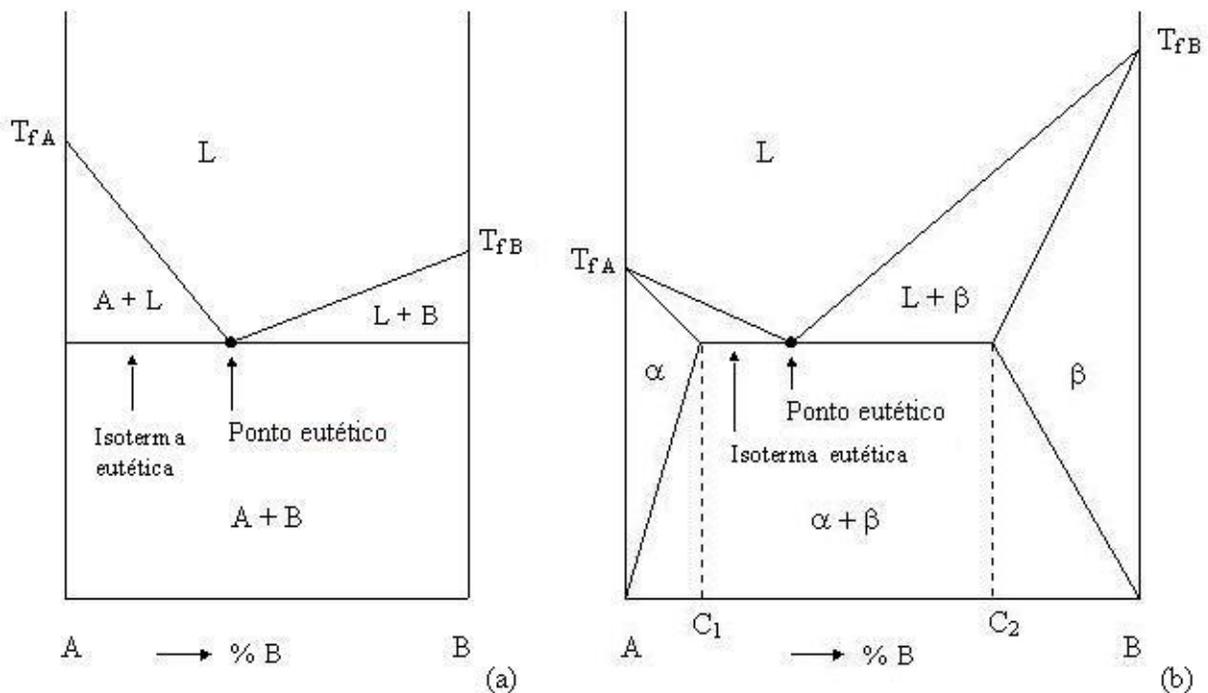


Figura 16 - Sistemas de liga eutético: a) de solubilidade nula; e b) de solubilidade parcial.

A liga eutética, que leva este nome por apresentar a composição química do ponto eutético, é sempre a liga de menor temperatura de fusão ou solidificação do sistema. Note-se que ela se comporta como um metal puro, pois sua solidificação ou fusão ocorre para uma temperatura fixa, e não para uma faixa de temperaturas, conforme se esperaria para uma liga. O líquido do ponto eutético solidifica-se formando o constituinte eutético, que é uma mistura das fases A + B (Fig. 16a) ou $\alpha + \beta$ (Fig. 16b). O constituinte eutético pode se encontrar sob a forma lamelar (forma mais comum), podendo ainda ser do tipo globular ou acicular. Na Figura 17 tem-se a representação esquemática da microestrutura lamelar típica de um constituinte eutético, o qual apresenta lamelas alternadas das fases sólidas A e B puros (Fig. 16a) ou das soluções (fases) α e β (Fig. 16b).

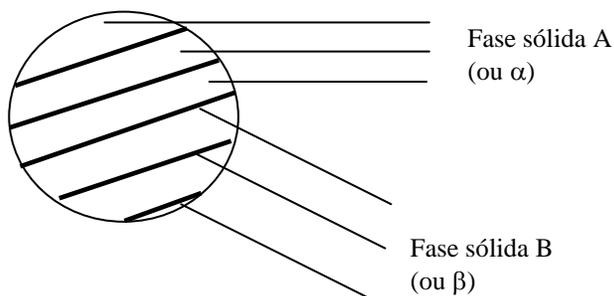
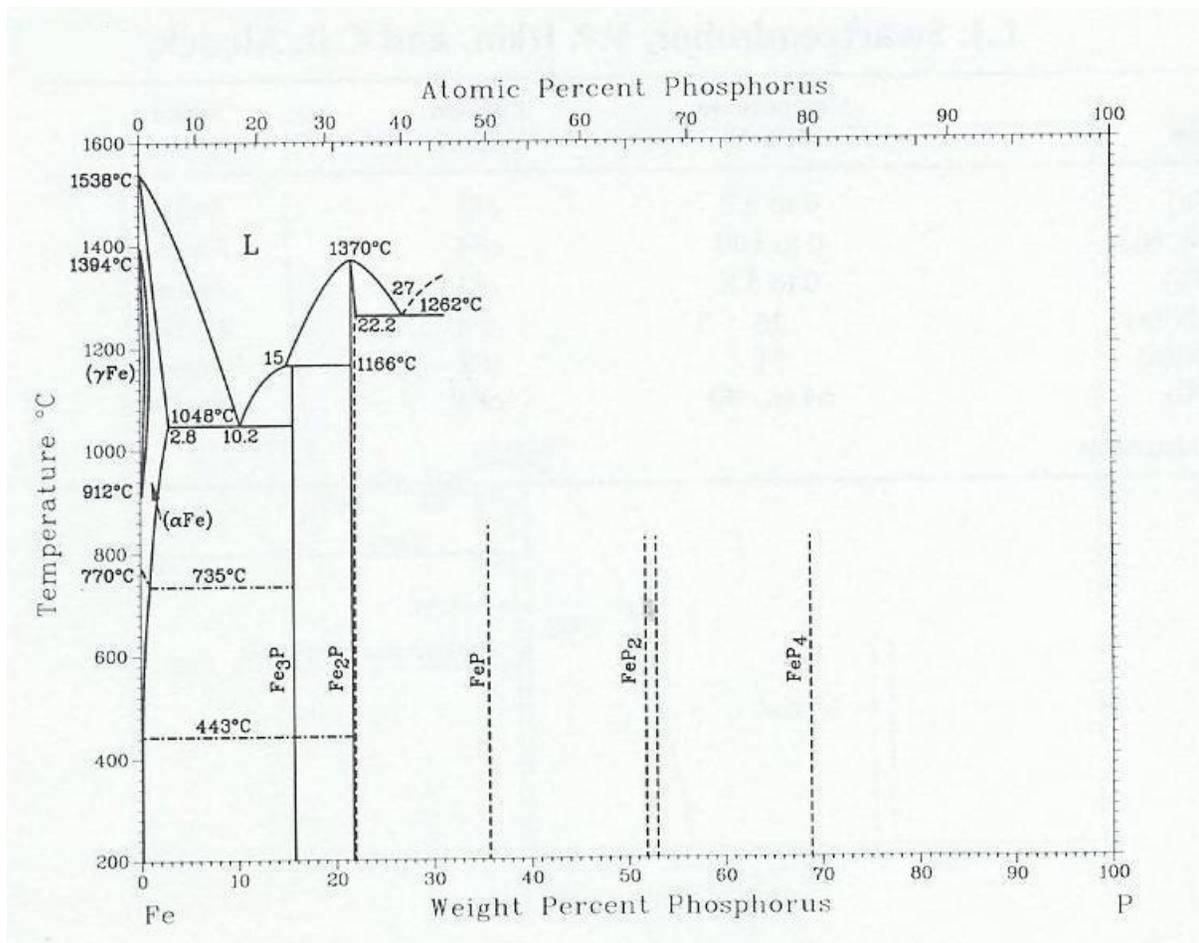


Figura 17 - Representação esquemática da microestrutura lamelar típica de um constituinte eutético (A + B, sistema de solubilidade nula; $\alpha + \beta$, sistema de solubilidade parcial).

Por sua vez, nos sistemas de solubilidade parcial (Figura 16b), os componentes que formam o sistema de ligas admitem, mesmo que em pequenas quantidades, átomos de um elemento no outro, em seus reticulados cristalinos, formando os campos monofásicos de solubilidade parcial, α e β , respectivamente. Neste sistema a composição C_1 corresponde ao valor da máxima solubilidade do componente B no reticulado de A, assim como a composição C_2 corresponde ao valor da máxima solubilidade do componente A no reticulado de B, ambas as máximas solubilidades ocorrendo para a temperatura eutética.

Nas Figuras 18, 19 e 20 são apresentados, respectivamente, os diagramas de equilíbrio Fe-P, Fe-S e Fe-Nb, exemplos típicos de sistemas eutéticos de solubilidade parcial.

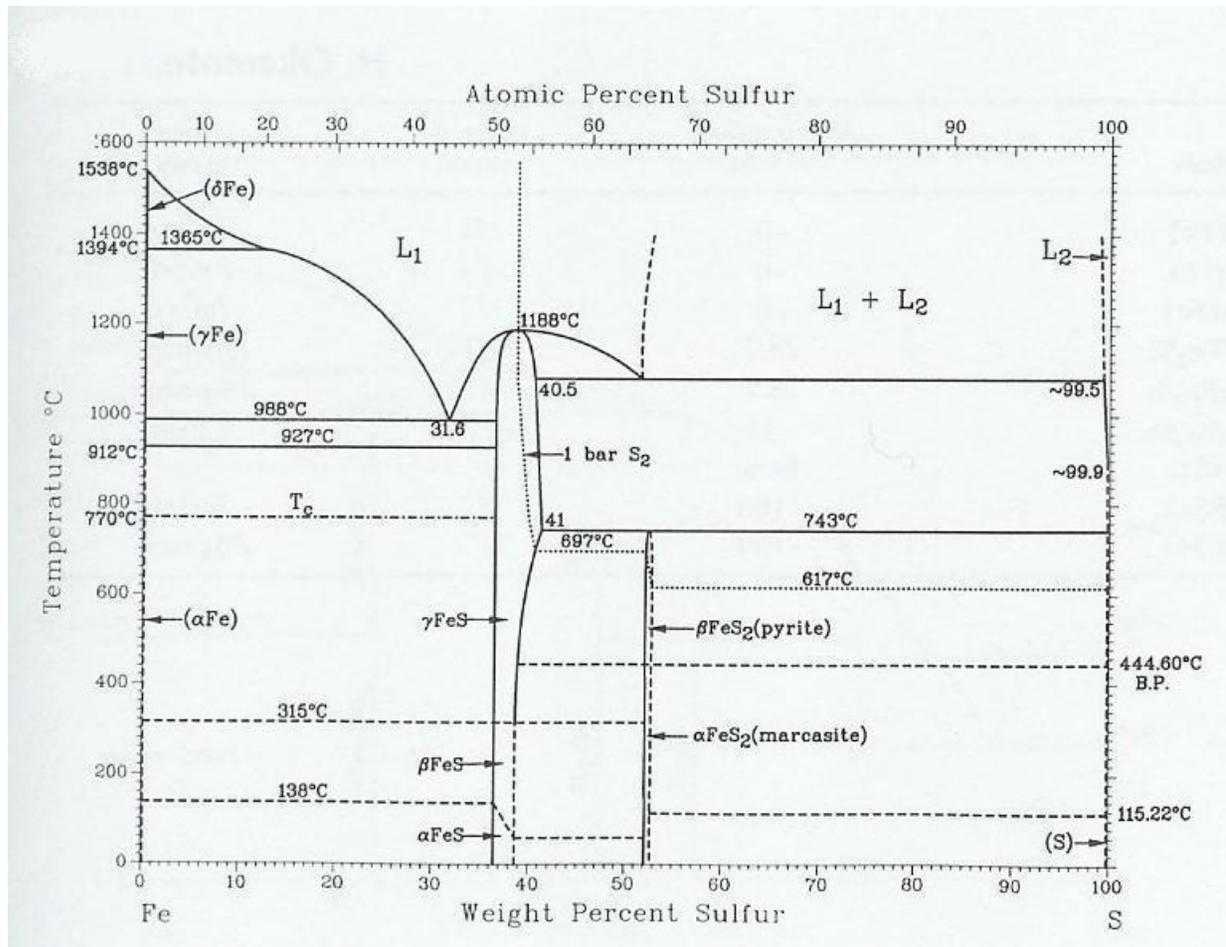
Os sistemas Fe-P e Fe-S (Figuras 18 e 19) são extremamente importantes na metalurgia, pois ambos os elementos, o fósforo e o enxôfre, estão sempre presentes nos aços, mesmo que em pequenos teores. A presença destes elementos provêm da matéria-prima, carvão coque, usado na produção do ferro-gusa de primeira fusão, que por sua vez é usado na fabricação do aço. Como visto, sistemas eutéticos tendem a apresentar as ligas de mais baixo ponto de fusão do sistema. Ocorre que estes dois elementos, em particular, são responsáveis por formar, com o Fe, pontos eutéticos com temperaturas de fusão muito baixas. O ponto eutético do sistema Fe-P ocorre para a composição de 10,2% P, em peso, na temperatura de 1048 °C. Por sua vez, o ponto eutético do sistema Fe-S ocorre para a composição de 31,6% S, em peso, na temperatura de 988 °C. A título de comparação, é interessante lembrar que o Fe puro possui ponto de fusão de 1538 °C. A grande diferença de temperatura de fusão evidenciada entre as ligas eutéticas desses sistemas em relação



Phase	Composition, wt% P
(γFe)	0 to 0.31
(αFe)	0 to 2.8
Fe ₃ P	16
Fe ₂ P	21.7 to 22.2
FeP	36
FeP ₂	52 to 53
FeP ₄	69
(P) (white)	100

Figura 18 - Diagrama de equilíbrio Fe-P (ASM Handbook, H. Okamoto, 1992).

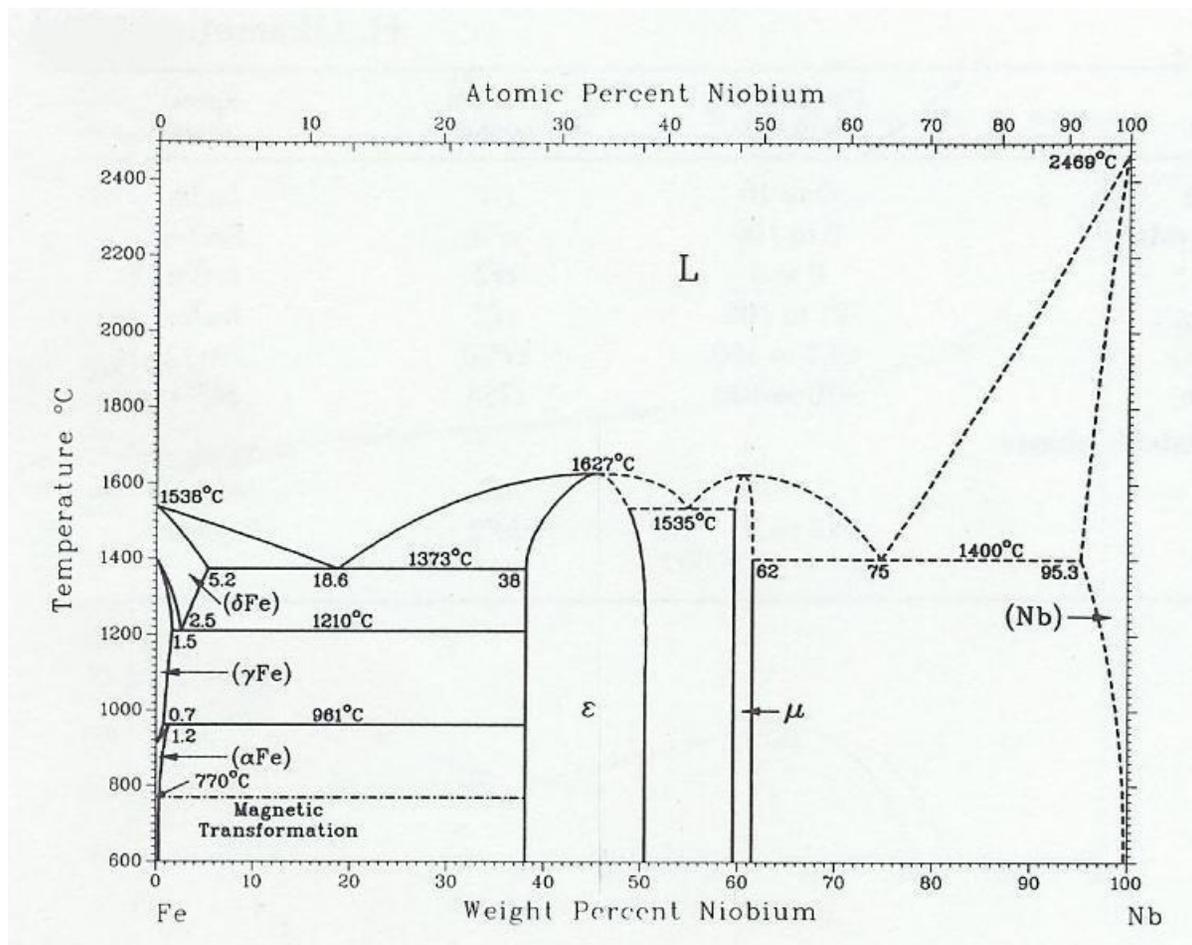
ao Fe puro, a qual é de 490 °C, para o eutético do sistema Fe-P e de 550 °C, para o eutético do sistema Fe-S, explica o porque destes dois elementos serem considerados os principais fragilizantes a quente nos aços.



Phase	Composition, wt% S
(δFe)	0 to ~0.14
(γFe)	0 to ~0.05
(αFe)	0 to 0.019
γFeS	36.5 to 41
βFeS	36.5 to ~38
αFeS	36.5 to ~38
βFeS ₂	~53.5
αFeS ₂	~53.5

Figura 19 - Diagrama de equilíbrio Fe-S (ASM Handbook, From [Kubaschewski] 9).

Na Figura 20 é apresentado do sistema de ligas binário Fe-Nb. Merece destaque a presença de uma fase intermetálica (fase intermediária) ε-Fe₂Nb ocorrendo entre 38 e 51% Nb, em peso, sendo que a fase apresentando 46% Nb, comporta-se como metal puro apresentando ponto de fusão de 1627



Phase	Composition, wt% Nb
δ or (δFe)	0 to 5.2
γ or (γFe)	0 to 1.5
α or (αFe)	0 to 1.2
ε or Fe ₂ Nb	38 to 51
μ or FeNb	60 to 62
(Nb)	95.3 to 100

Figura 20 - Diagrama de equilíbrio Fe-Nb (ASM Handbook, E. Paul and L.J. Swartzendruber, 1992).

°C. Note-se que entre o Fe puro e esta fase existe uma reação eutética ocorrendo para a composição de 18,6% Nb, em peso, na temperatura de 1373 °C. Outras duas reações eutéticas podem ser observadas neste sistema, para composições aproximadas de 56% e 75% Nb em peso, nas temperaturas de 1535 e 1400 °C.

1.4.3 - SISTEMAS COMPLEXOS

Sistemas complexos são sistemas que apresentam mais de um tipo de reação invariante (reações que ocorrem para uma composição química e uma temperatura fixas). Além da reação eutética, merecem destaque, ainda, as seguintes reações invariantes: a) peritética; b) eutetóide; e c) peritetóide.

Define-se:

Reação peritética: reação em que uma fase líquida e outra sólida se transformam, no resfriamento, em uma outra fase sólida distinta. Esta reação é normalmente representada pela seguinte forma:
 $L + \alpha \rightarrow \beta$;

Reação eutetóide: reação em que uma fase sólida se transforma, no resfriamento, em duas outras fases sólidas distintas. Esta reação é normalmente representada pela seguinte forma: $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$;

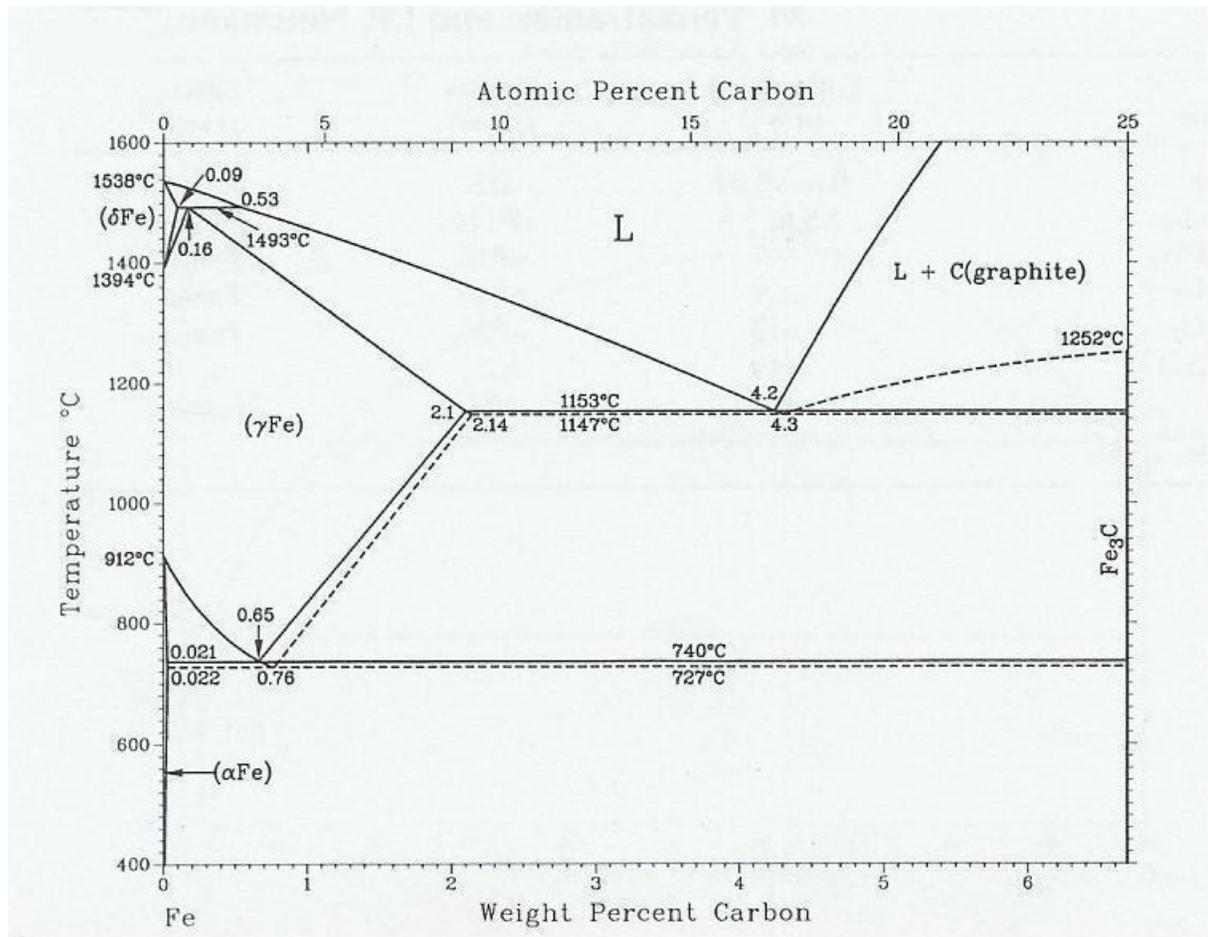
Reação peritetóide: reação em que duas fases sólidas se transformam, no resfriamento, em uma outra fase sólida distinta. Esta reação é normalmente representada pela seguinte forma:
 $\gamma + \alpha \rightarrow \beta$;

Nas Figuras 21, 22 e 23, são apresentados três diferentes exemplos de sistemas complexos, respectivamente, os diagramas de equilíbrio Fe-C, Fe-N e Fe-O. Todos estes diagramas são representativos de sistemas binários formados por elementos intersticiais e o Fe. Estes sistemas são especialmente importantes no setor metal-mecânico, pois, o sistema Fe-C, é a base do estudo dos aços e dos ferros fundidos; o sistema Fe-N, fundamenta o estudo dos tratamentos de nitretação em ligas ferrosas; e o sistema Fe-O, fornece uma noção importante dos diferentes tipos de óxidos de ferro que podem ser formados em atmosferas e meios oxidantes.

Define-se:

Aço: na sua definição mais simples (baseada do diagrama Fe-C, Figura 21), é uma liga de ferro cujo teor de carbono que pode variar desde traços até 2,14% C, em peso. Note-se que esta variação coincide integralmente com a faixa de composições químicas na qual, o campo da fase γ (CFC), ocorre no diagrama.

O sistema Fe-C pode ser representado de duas formas (Figura 21): a) diagrama de fases estável Ferro-Grafita (utilizando-se apenas das linhas contínuas), no qual o eixo das composições varia de 100% Fe até 100% C, em peso; e b) o diagrama de fases metaestável Ferro-Cementita (utilizando-se das linhas tracejadas), no qual o eixo das composições varia de 100% Fe até 6,7% C, em peso. No setor metal-mecânico, o diagrama metaestável é o mais utilizado, pois a grafita pura que é a fase estável do C neste sistema apresenta pouco interesse para o engenheiro. Exatamente o contrário ocorre em relação à cementita, pois, apesar de ser a fase metaestável na qual o carbono se apresenta neste sistema, a cementita apresenta grande importância nos estudos dos aços. O diagrama metaestável indica que as ligas deste sistema sempre apresentarão duas fases à temperatura ambiente: a fase α (CCC), chamada de Ferrita, e a fase carboneto de ferro, Fe_3C (ou Cementita).



Phase	Composition, wt% C
(δFe)	0 to 0.09
(γFe)	0 to 2.1
(αFe)	0 to 0.021
(C)	100

Figura 21 – Diagrama de equilíbrio Fe-C (ASM Handbook, H. Okamoto, 1992).

Define-se:

Ferrita ou Fe-α: solução sólida de carbono no ferro, apresentando estrutura cúbica de corpo centrado, contendo traços de carbono, ou seja, a solubilidade do carbono na ferrita é praticamente nula a temperatura ambiente, atingindo o valor máximo de 0,021% C a temperatura de 727°C. Apresenta estrutura de grãos poligonais irregulares, é uma fase de baixa dureza (HB 90, “Hardness Brinell”), de baixo limite de resistência a tração (350 MPa), apresentando porém excelente

resistência ao choque em função de sua elevada ductilidade ($\epsilon = 40$ a 44%, alongamento em 2") e é magnética (Figura 22).

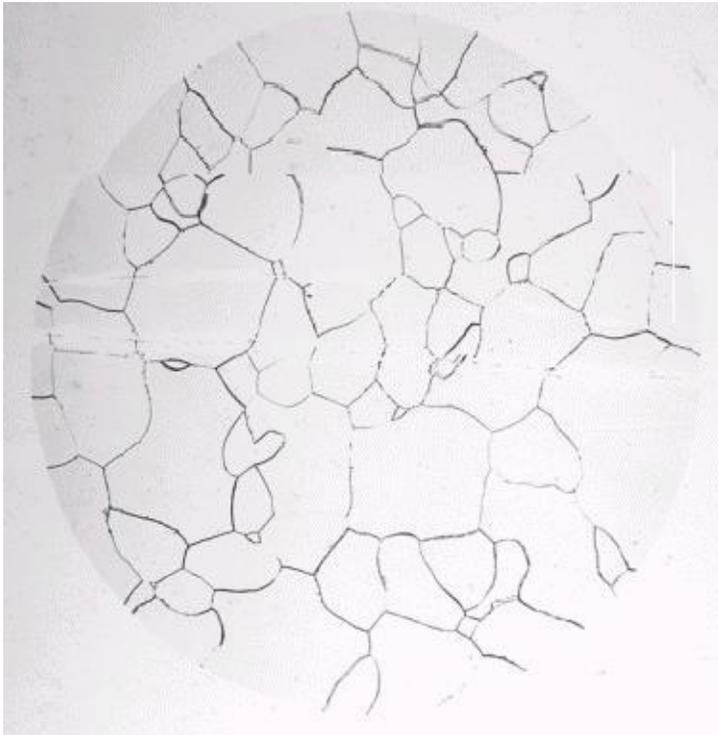


Figura 22 – Aspecto dos cristais de Ferrita (Fe- α , CCC), em Ferro com pureza de 99,99% (Tratamento: recozimento a 800 °C durante 2 horas em hidrogênio, laminado). Ataque químico: Nital 3%. Aumento: 250x. (Metallographic supplies – P.F. Dujardin & CO. Düsseldorf, 1958).

Cementita ou Fe₃C: é o nome dado ao carboneto de ferro. A cementita é um composto intermetálico, de estrutura cristalina ortorrômbica, com relação estequiométrica definida, Fe₃C, a qual apresenta a composição química fixa de 6,67% C (+ 93, 33% Fe). Esta fase é muito dura (HB 650), sendo portanto muito quebradiça. Apresenta baixa resistência à tração (aproximadamente 30 MPa) e ductilidade nula (Figura 23). É, portanto, a fase responsável pelas elevadas dureza e resistência nos aços de alto-carbono, quando obtidos para condições de resfriamento próximas do equilíbrio.

A comparação dos tamanhos dos campos α (CCC), γ (CFC), e δ (CCC), junto às ligas deste sistema (Figura 21), ilustra a ação do carbono como elemento gamagêneo e, portanto, estabilizador da fase γ (CFC), chamada de Austenita. Pode-se observar ainda, neste sistema, três reações invariantes distintas, a saber:

- Reação peritética (ponto peritético ocorre para 0,16% C a 1493 °C): $L + \delta \rightarrow \gamma$;
- Reação eutética (ponto eutético ocorre para 4,3% C a 1147 °C): $L \rightarrow \gamma + Fe_3C$
- Reação eutetóide (ponto eutetóide ocorre para 0,76% C a 727 °C): $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$

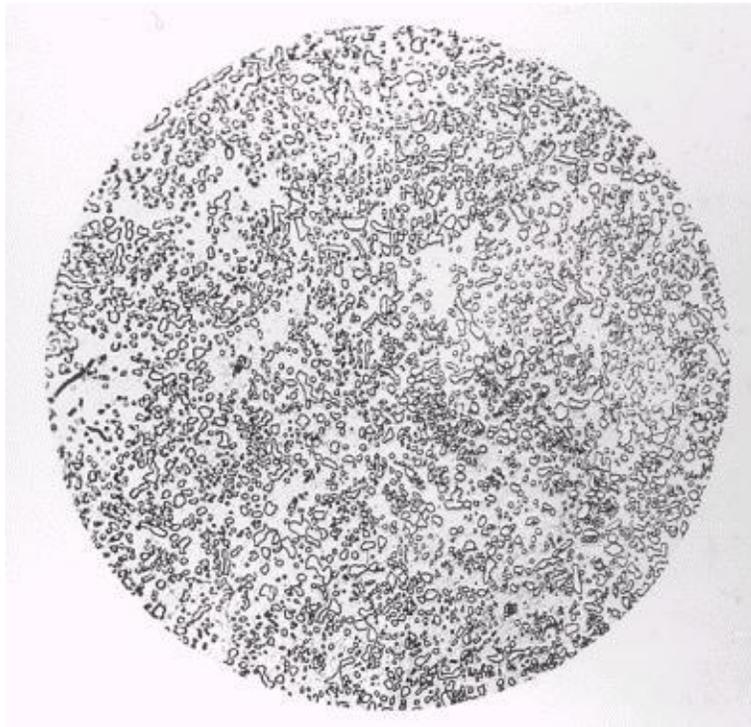


Figura 23 – Aspecto de cristais de Cementita (Fe_3C), do tipo granular, obtidos da esferoidização da perlita em aço alto-carbono com composição química, em peso, de: 1,34% C - 0,13% Si - 0,11% Mn - 0,024% S - 0,022% P (Tratamento: recozimento de esferoidização). Ataque químico: Nital 2%. Aumento: 500x. (Metallographic supplies – P.F. Dujardin & CO. Düsseldorf, 1958).

Define-se:

Austenita ou Fe- γ : solução sólida de carbono no ferro, apresentando estrutura CFC, a qual admite elevados teores de carbono em solução, apresentando ainda um limite de solubilidade máximo em torno de 2,14% C à temperatura de 1147°C (Figuras 24 e 25). Nos aços-carbonos comuns esta fase só é estável acima de 727°C. Caracteriza-se por grãos poligonais irregulares. Possui boa resistência mecânica, apreciável tenacidade e é não-magnética.

A reação peritética é importante no estudo do processamento de materiais que envolvem altas temperaturas, tais como soldagem e conformação a quente (em especial no lingotamento contínuo). A reação eutética é fundamental na fabricação dos ferros fundidos (ligas ferrosas cujos teores de carbono variam de 2,10 a 6,67% C, segundo este diagrama), por apresentar as ligas de mais baixo ponto de fusão de todo o sistema. Por fim, a reação eutetóide, cuja extrema relevância baseia-se no fato de ser devido à sua presença, neste sistema, que a transformação martensítica (transformação de fase fora do equilíbrio termodinâmico e, conseqüentemente, não prevista neste diagrama), pode ser levada à termo, quando da realização do tratamento térmico de têmpera dos aços.

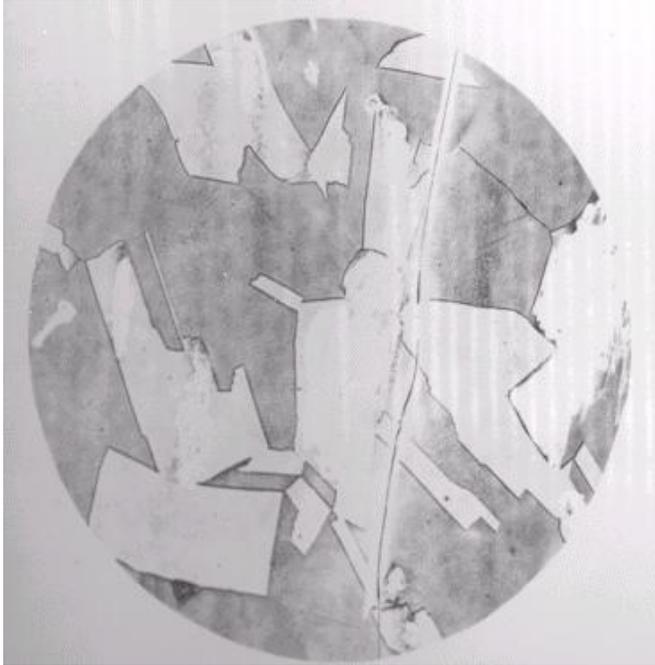


Figura 24 – Aspecto de cristais de Austenita (Fe- γ , CFC), do tipo poliédricos, em aço ao níquel, laminado, com uma composição química, em peso, de: 0,63% C - 0,38% Si - 0,94% Mn - 0,04% S - 0,032% P - 24,56% Ni. Ataque eletrolítico (equipamento: Disa-Electropolisher; lixamento: papel 2/0; máscara: \varnothing 11 mm; polimento: 20 seg. - 2,2 A - 45 V; ataque: 3 seg. - 0,5 A; eletrólito: A 2 *after knuth winterfeldt*). Aumento: 250x. (Metallographic supplies – P.F. Dujardin & CO. Düsseldorf, 1958).

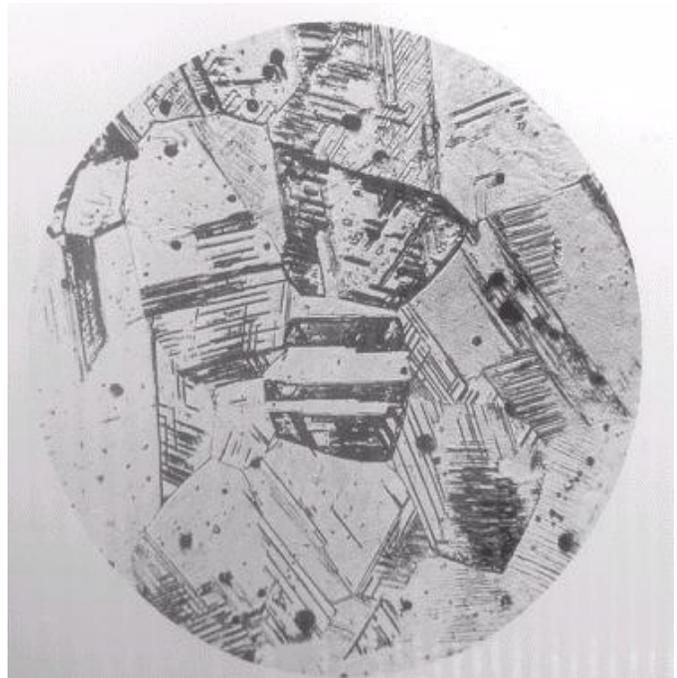


Figura 25 – Aspecto de cristais de Austenita (Fe- γ , CFC), do tipo poliédricos e gêmeos

“twinned-crystals”, em aço inoxidável ao cromo-níquel, laminado, com uma composição química, em peso, de: 0,15% C - 0,35% Si - 0,27% Mn - 0,004% S - 0,019% P - 8,95% Ni - 19,09% Cr (Tratamento: têmpera em água de 1200 °C). Ataque químico: água régia. Aumento: 250x. (Metallographic supplies – P.F. Dujardin & CO. Düsseldorf, 1958).

Note-se que não é por acaso que as Figuras 24 e 25, representando cristais de austenita, foram obtidas a partir de aços de alta liga (ambos contendo elevados teores de Ni), pois conforme o diagrama Fe-C (Figura 21), a austenita neste sistema binário só é estável acima de 727 °C. Para obter uma imagem da fase austenita deste sistema, seria necessário o recurso de microscopia de câmara quente. Na Figura 24, em particular, está ilustrado também de forma indireta, o efeito dos elementos C, Ni e Mn (elementos de liga gamagêneos) sobre o sistema Fe-C, resultando na ampliação do campo γ (CFC) para a temperatura ambiente (ver diagramas de equilíbrio Fe-Ni e Fe-Mn, nas Figuras 14 e 15, respectivamente).

Uma última particularidade do sistema Fe-C, recai no produto obtido da transformação eutetóide ($\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$). Este produto, chamado de Perlita, consiste em um constituinte microscópico lamelar, bifásico, formado por lamelas alternadas das fases α (CCC) + Fe_3C (Figura 26). Apresenta elevada resistência a tração (aproximadamente 830 MPa), uma boa dureza (de HB 250 a 300) e boa ductibilidade ($\epsilon = 10\%$, alongamento em 2”). Apenas a título de curiosidade, o produto obtido da transformação eutética ($L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$) é chamado de Ledeburita, sendo também bifásico, ocorrendo, porém, apenas nos ferros fundidos. Por fim, a aplicação do diagrama Fe-C no estudo dos aços será abordada de forma mais aprofundada, à frente.

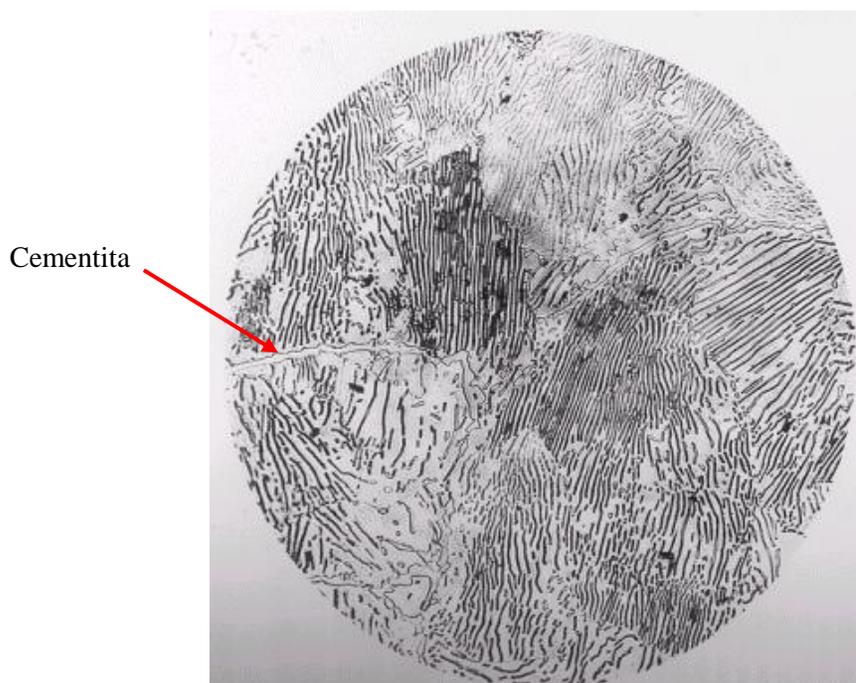


Figura 26 – Aspecto de perlita lamelar grosseira (pode-se observar também entre as colônias de perlita uma rede interligada e agulhas de cementita), em aço alto-carbono com composição química, em peso, de: 1,34% C - 0,13% Si - 0,11% Mn - 0,024% S - 0,022% P (Tratamento: superaquecimento a 1050 °C). Ataque químico: Nital 2%. Aumento: 500x. (Metallographic supplies – P.F. Dujardin & CO. Düsseldorf, 1958)

Na Figura 27 é apresentado o diagrama de equilíbrio Fe-N. Este sistema é muito parecido com o sistema Fe-C, no que se refere às fases α (CCC) e γ (CFC) do Fe. Apresenta, basicamente, as seguintes características:

- a austenita de nitrogênio, fase γ (CFC), é estável acima de 592 °C;
- existe uma reação eutetóide para a composição química de 2,35% N, em peso, e para a temperatura de 592 °C: $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_4\text{N}$;
- tal qual no sistema Fe-C, para resfriamentos suficientemente rápidos, a austenita de nitrogênio pode sofrer transformação martensítica (transformação de fase fora do equilíbrio termodinâmico e, conseqüentemente, não prevista neste diagrama);
- igualmente ao verificado para o sistema Fe-C, os elementos de liga também exercem influência sobre os campos α (CCC) e γ (CFC), podendo ampliá-los ou restringi-los, de acordo se são alfacêneos ou gamagêneos, respectivamente;

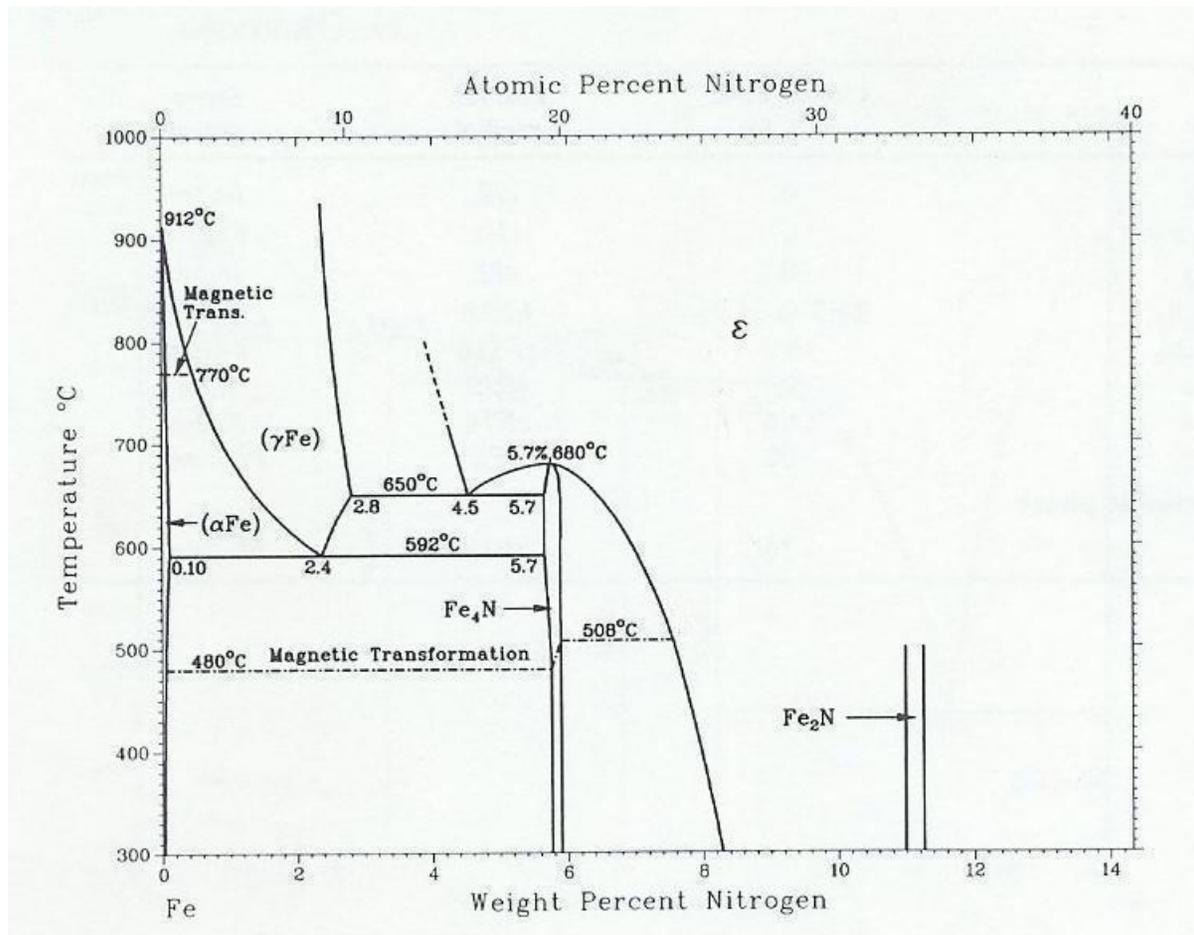
No caso específico de aços para nitretação (com adições de Cr, Mo, Al, Ti, V, W) a transformação α (CCC) \rightarrow γ (CFC), e portanto a temperatura de transformação eutetóide do sistema Fe-N, pode ser superior à 630 °C, o que está de acordo com a influência dos elementos de liga na temperatura da reação eutetóide, de modo idêntico ao verificado para o sistema Fe-C, conforme será visto à frente.

Com relação às fases nitretos, todos os nitretos de ferro são meta-estáveis, sendo de interesse no setor metal-mecânico apenas as fases ε (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N). Os diferentes nitretos de ferro possíveis no sistema Fe-N são:

- ζ (Fe_2N): estável até 420 °C a 1 atm, evolui termicamente para a fase ε (Fe_{2-3}N), liberando N. Indesejável em aplicações mecânicas devido a sua alta fragilidade, baixa aderência e baixa estabilidade térmica;
- α'' (Fe_{16}N_2): esta fase é obtida a partir do revenimento da martensita entre 200 e 250 °C. Apresenta uma estrutura de super-reticulado ordenado, evoluindo quando aquecida para a fase γ' (Fe_4N). Esta fase tem sido o alvo de estudos recentes na busca de novos materiais, principalmente pelas suas propriedades magnéticas;
- γ' (Fe_4N): apresenta estrutura cristalina CFC, possui uma faixa de estequiometria variando entre 5,30 e 5,75% N, em peso. É a fase mais estável do sistema Fe-N, apresentando estabilidade térmica até 650 °C. Esta fase apresenta uma menor dureza e maior ductilidade na interface entre a camada branca e a matriz, comparativamente à fase ε (Fe_{2-3}N), apresentando melhores características mecânicas;
- ε (Fe_{2-3}N): apresenta estrutura cristalina HC, possui uma larga faixa estequiométrica, variando entre 5,75 e 11% N, em peso. É estável termicamente até 580 °C, evoluindo para a fase γ' (Fe_4N), à temperaturas superiores. Por ser mais dura, é também mais frágil que a fase γ' (Fe_4N).

Na Figura 28 é apresentado o diagrama de equilíbrio Fe-O. Uma particularidade deste sistema é que, no estado líquido, ocorre a formação de dois líquidos imiscíveis L_1 e L_2 . No estado sólido, pode-se observar que a solubilidade do O no reticulado do Fe é praticamente nula (compare a Fig.

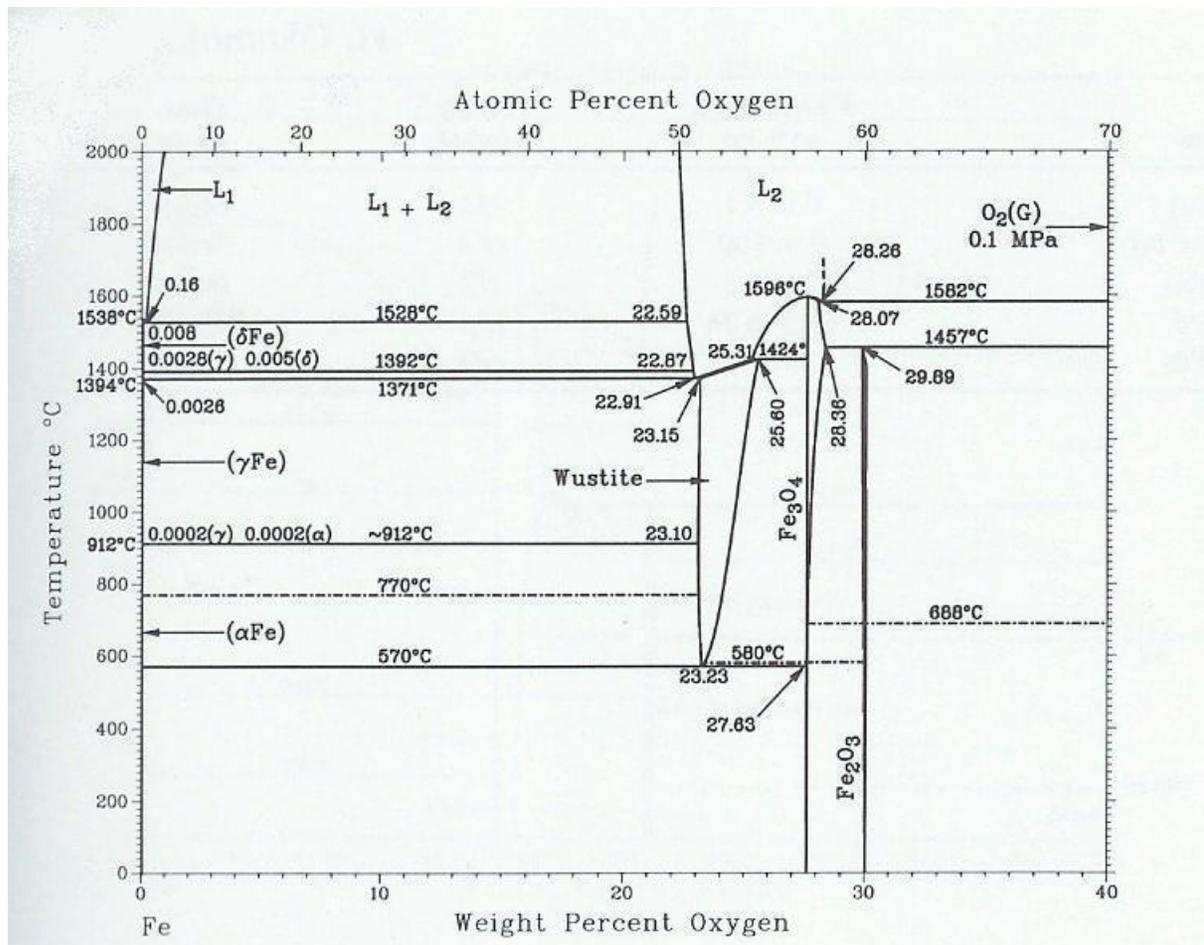
16a com a Fig. 28). Conforme visto no item 1.3, a baixa solubilidade do oxigênio é devida à sua natureza eletronegativa, a qual resulta preferencialmente na formação de óxidos estáveis,



Phase	Composition, wt% N
Stable at 0.1 MPa	
(δ)Fe	0 to ~0.9
(γ)Fe	0 to 2.8
(α)Fe	0 to 0.10
Fe ₄ N	5.7 to 5.9
ε	~4 to ~11
Fe ₂ N	~11.1
FeN ₆	~61
FeN ₉	~69

Figura 27 – Diagrama de equilíbrio Fe-N (ASM Handbook, H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger, 1992).

apresentando ligações iônicas, no lugar de soluções sólidas, as quais apresentam ligação metálica.



Phase	Composition, wt % O
Stable phases	
(δ Fe)	~0
(γ Fe)	~0
(α Fe)	~0
Wustite	23.15 to 25.60
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{LT})$	~27.6
Fe_3O_4	27.56 to 28.36
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	~30.1

Figura 28 – Diagrama de equilíbrio Fe-O (ASM Handbook, H.A. Wriedt, 1992).

Merece destaque, neste sistema, a fase Fe_3O_4 , a qual é a principal fase responsável pela proteção de superfícies ferrosas, quando do uso do tratamento superficial de ferroxidação.

É importante, neste ponto, conhecer de forma bem clara o papel do tipo de ligação interatômica nas características e nas propriedades dos diferentes tipos de materiais, bem como nas suas respectivas fases.

A título de revisão, existem três tipos de ligações interatômicas principais: a metálica, a iônica e a covalente. Independente do tipo de ligação, os átomos procurarão se ligar de forma a atingir uma configuração eletrônica estável, a qual é obtida quando suas camadas de valência adquirem 8 elétrons (apenas os gases perfeitos possuem configuração eletrônica estável, não precisando se ligar a nenhum outro átomo para atingir esta condição, são eles: He, Ar, Ne, Xe, Kr, Ra,...).

Ligação metálica: como sabido, os átomos metálicos apresentam 1, 2 ou, no máximo, 3 elétrons de valência. Com esta configuração, em um material sólido, estes elétrons não se ligam a nenhum átomo, em particular, sendo livres para derivar ao longo de todo o metal (é o que se chama de mar ou nuvem de elétrons). Ocorre em todos os metais e ligas e, portanto, em suas respectivas fases. Devido aos elétrons de valência livres, são bons condutores elétricos e térmicos. Normalmente os metais puros apresentam baixa dureza, alta ductilidade e, portanto, alta conformabilidade. Podem, ainda, apresentar energias de ligação tanto fortes (é o caso do Tungstênio, cuja temperatura de fusão é de $3410\text{ }^\circ\text{C}$), como fracas (sendo o caso do Mercúrio, cuja temperatura de fusão é de $-39\text{ }^\circ\text{C}$);

Ligação iônica: são encontradas em compostos constituídos por elementos metálicos e não-metálicos (átomos situados nas extremidades horizontais da tabela periódica). Na ligação iônica ambos os elementos passam a existir como íons. Os materiais iônicos apresentam configuração eletrônica estável, decorrente da ligação, sendo que a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor do íon (ligações ditas não-direcionais). Ocorre, predominantemente, nos materiais cerâmicos. Os materiais iônicos são caracteristicamente duros, frágeis, isolantes térmicos e elétricos, apresentando elevadas temperaturas de fusão, características estas que são típicas dos materiais cerâmicos (sendo o caso das fases óxidas, nitretos e carbonetos, normalmente presente no aço).

Ligação covalente: neste caso, a configuração eletrônica estável dos elementos que constituem o material é obtida através do compartilhamento de elétrons entre os átomos adjacentes. O número (N) de ligações covalentes possíveis para um determinado átomo é dado pela fórmula $N = 8 - N'$, onde N' representa o número de elétrons de valência. A ligação covalente é do tipo direcional, o que significa que só ocorre entre os átomos específicos da ligação e na direção de compartilhamento de elétrons. Ocorre em materiais sólidos como diamante (carbono), silício e em compostos constituídos por elementos do lado direito da tabela periódica, sendo o caso do SiC. A ligação covalente pode ser extremamente forte, como no diamante (funde acima de $3550\text{ }^\circ\text{C}$ e é muito duro) ou muito fraca, sendo o caso do bismuto (funde a $270\text{ }^\circ\text{C}$).

A maioria dos compostos (ou suas fases) é parcialmente iônica e covalente (poucos materiais apresentam ligações puramente iônicas ou covalentes). Quanto mais distanciados na tabela periódica (maior diferença em eletronegatividade) maior é o grau em ligação iônica. Por outro lado, quanto mais próximos na tabela, maior é o grau de covalência.

Finalizando este capítulo, cabe enfatizar, como não poderia ser diferente, que em todos os sistemas binários vistos, verifica-se junto ao eixo do Fe, sempre a presença dos três campos monofásicos, representativos de suas três fases alotrópicas, no estado sólido, que são os campos α (CCC), γ (CFC) e δ (CCC), sendo que este último estende-se até a temperatura de fusão do Fe, que é de 1538 °C, conforme visto.