

2 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES

2.1 Considerações iniciais

A compreensão de diagramas de fases para sistemas de ligas é extremamente importante, em função da forte correlação existente entre a microestrutura e as propriedades mecânicas do material. Além disso, o desenvolvimento da microestrutura em uma liga está relacionado às características do seu diagrama de fases. Tais diagramas fornecem informações valiosas sobre os fenômenos de diversos processos, como a fusão, a fundição, a cristalização, dentre outros.

2.2 Definições e conceitos fundamentais

A compreensão e a utilização dos diagramas de fases exigem o conhecimento de conceitos e definições básicos, os quais serão estudados a seguir.

2.2.1 Componentes

São elementos químicos e/ou compostos que constituem um material. Em um aço carbono comum, por exemplo, os componentes são os elementos ferro e o carbono; para o sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, os componentes são o óxido de alumínio e o óxido de cromo.

2.2.2 Sistema

De acordo com o significado empregado em termodinâmica ou físico-química, *sistema* é um corpo material isolado. Nesse contexto, o termo sistema se refere à série de possíveis ligas formadas dos mesmos componentes, porém independentes da sua composição.

Os sistemas podem ser de dois tipos: *homogêneo* ou *heterogêneo*. O sistema é dito *homogêneo*, no caso de ser completamente uniforme, o que significa ter as mesmas propriedades e composição em qualquer ponto (a sua constituição é de uma única fase). O gelo, a água e o vapor de água, considerados separadamente, constituem sistemas homogêneos.

O sistema é chamado *heterogêneo* quando é constituído de duas ou mais partes, cada uma das quais sendo homogênea se considerada separadamente, porém apresentando propriedades distintas umas das outras (o sistema é constituído de mais de uma fase). No ponto triplo ou tríplice da água (0,0061 atm e 0,0098°C), a água líquida, o gelo e o vapor de água, conjuntamente, formam um sistema trifásico heterogêneo; na temperatura de 0°C e pressão de 1 atm, coexistem duas fases, a água e o vapor de água, de tal forma que o sistema, em conjunto, é um sistema bifásico heterogêneo.

2.2.3 Fases de um sistema

Uma fase pode ser definida como uma porção homogênea de um sistema material, fisicamente distinta e separável por meios mecânicos, com composição química e estrutura definida. Todo material puro é considerado como sendo uma fase.

Os sistemas que possuem uma única fase são chamados de homogêneos; os sistemas compostos por duas ou mais fases são conhecidos por *misturas ou sistemas heterogêneos*.

A maioria dos sistemas metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos é heterogênea.

Geralmente, as fases interagem de tal maneira que a combinação de suas propriedades é diferente de qualquer uma delas individualmente, e também mais atrativa.

O estado de agregação de um material (sólido, líquido e gasoso) não é sempre suficiente para definir as fases, embora seja uma parte da descrição estrutural do material. Dentro do estado sólido, por exemplo, um elemento, um composto ou uma liga podem existir segundo várias fases com estruturas cristalinas diferentes; um material de dois componentes pode consistir de duas fases líquidas de composições diferentes.

2.2.4 Concentração

A concentração de dois ou mais elementos em uma solução (composição da solução) é o número de partes de um elemento contido em cem partes da solução, podendo ser calculada em peso, em volume ou em átomos.

2.2.5 Ligas metálicas

Poucos são os elementos metálicos puros que têm aplicação em engenharia; o cobre de alta pureza, por exemplo, é usado em circuitos microeletrônicos. Na maioria das aplicações, no entanto, são utilizadas as ligas metálicas.

Ligas metálicas são produtos que apresentam propriedades metálicas, provenientes da mistura ou combinação de um metal com um ou vários elementos que podem ser metais ou metalóides¹. São exemplos de ligas metálicas: aços-carbono são ligas de ferro e carbono mais impurezas; aços inoxidáveis (aços resistentes à corrosão) são ligas que normalmente contém ferro, carbono, cromo, níquel e outros elementos; bronzes são ligas à base de cobre e estanho; latões são ligas à base de cobre e zinco; e monéis são ligas à base de cobre e níquel.

¹ Metalóide: Termo utilizado para designar os elementos não-metálicos que apresentam algumas propriedades dos metais (C, B, Si, Ge, As, Sb, Te e Po).

Dependendo, portanto, das características dos elementos químicos que compõem a liga, estas podem ser constituídas de *elementos puros*, *soluções sólidas substitucionais*, *soluções sólidas intersticiais*, *compostos químicos* e *compostos intermetálicos*.

a) Elementos puros

A presença de elementos puros constituindo a liga ocorre quando um ou mais dos elementos químicos que a formam não apresentam miscibilidade no estado sólido com os outros elementos. Exemplos: Pb + Sn, Sn + Zn, Cd + Bi, Al + Si.

b) Soluções sólidas

Na maioria das aplicações de engenharia, a necessidade de propriedades específicas faz com que o uso de materiais metálicos nem sempre esteja restrito aos metais puros. Apenas alguns metais, usados comercialmente em aplicações de engenharia, são puros, como por exemplo:

- O cobre de alta pureza (99,99%) usado em condutores elétricos, devido à sua elevada condutividade elétrica;
- O zinco utilizado na galvanização de aços;
- O alumínio usado em utensílios domésticos, contendo apenas teores mínimos de outros elementos.

O tipo mais simples de liga metálica é aquela que forma uma solução sólida; portanto, *solução sólida* é um sólido que consiste de dois ou mais elementos atômica e molecularmente dispersos em uma estrutura monofásica.

Em geral, existem dois tipos de soluções sólidas: *solução sólida substitucional* e *solução sólida intersticial*.

b.1) Soluções sólidas substitucionais

Nas soluções sólidas substitucionais formadas por dois elementos, os átomos do soluto podem substituir os átomos do solvente na rede cristalina. Nesse caso, a estrutura do solvente não é alterada, sendo comum ocorrer distorção da rede cristalina, já que os átomos do soluto não exibem o mesmo diâmetro atômico dos átomos do solvente, podendo ser maiores ou menores, conforme mostrado na Figura 2.1.

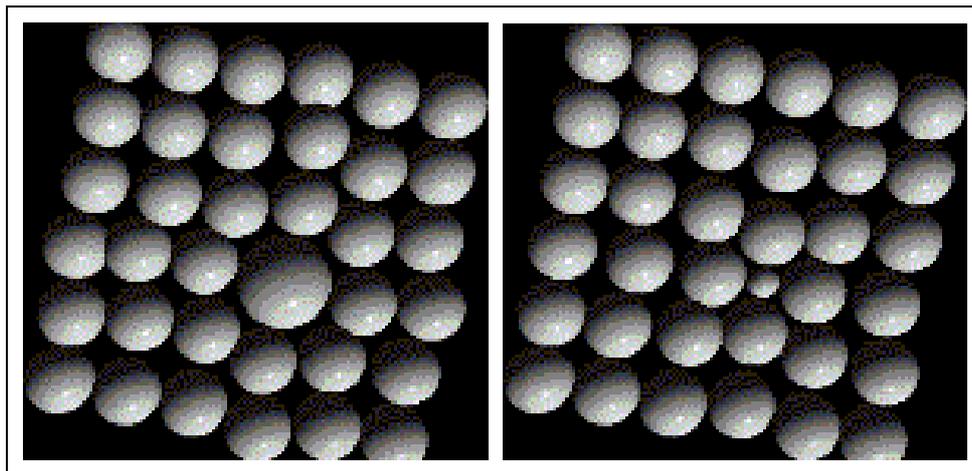


Figura 2.1 – Átomos de solutos substituindo átomos da rede cristalina (ASKELAND & PHULÉ, 2003).

A fração de átomos de um elemento que pode ser dissolvida na estrutura de outro, é definida como *solubilidade*, a qual varia de um valor muito pequeno até 100%, e é dada em porcentagem em peso (% em peso) ou em porcentagem atômica (% de átomos).

Para que haja uma substituição em proporções elevadas em uma solução sólida substitucional (solubilidade elevada), os seguintes requisitos, denominados *condições de Hume-Rothery*, devem ser satisfeitas:

- i. Os raios atômicos dos dois elementos não devem diferir em mais de 15%;
- ii. A estrutura cristalina dos dois elementos deve ser a mesma;
- iii. Não deve existir diferença significativa entre as eletronegatividades dos dois elementos, para que não haja a formação de compostos;
- iv. Os dois elementos devem ter a mesma valência.

O Quadro 2.1 mostra a relação entre a solubilidade e as condições listadas, para algumas ligas cujo solvente é o cobre (Cu), que apresenta as seguintes características: estrutura CFC, raio atômico = 1,278 Å, eletronegatividade de 1,9 e valência +1.

Quadro 2.1 – Solubilidade de alguns elementos no cobre, em função das condições listadas.

Solutos	Estrutura	Relação de raios	Eletronegatividade	Valência	Solubilidade	
					% em peso	% atômica
Ni	CFC	0,98	1,9	+2	100	100
Al	CFC	1,12	1,5	+1	9	19
Ag	CFC	1,14	1,9	+1	8	6
Pb	CFC	1,37	1,9	+2	≈ 0	≈ 0

Fontes: VAN VLACK, 1977; ASKELAND & PHULÉ, 2003

b.2) Soluções sólidas intersticiais

Nesse tipo de solução, um átomo pequeno pode se localizar nos interstícios da rede dos átomos maiores (o soluto intersticial é o que fica posicionado nos interstícios do solvente), conforme mostrado na Figura 2.2.

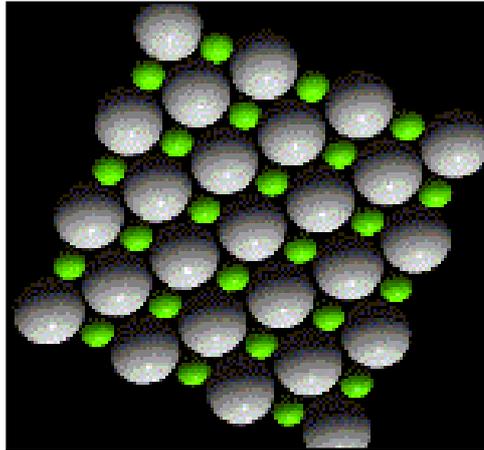


Figura 2.2 – Átomos de soluto localizados nos interstícios da rede do solvente (ASKELAND & PHULÉ, 2003)

As soluções sólidas intersticiais são formadas quando um átomo do soluto é muito menor que o átomo do solvente. O ferro (Fe), por exemplo, em temperaturas abaixo de 912 °C (910°C, segundo alguns autores) ocorre com uma estrutura CCC; acima desse valor existe uma faixa de temperatura na qual esse elemento tem uma estrutura CFC; neste reticulado, o interstício no centro da célula unitária é relativamente grande (a 1000°C o ferro apresenta o maior vão, de diâmetro igual a 1,0 Å), e o carbono, sendo extremamente pequeno (diâmetro = 1,5 Å) pode se alojar nesse vazio e produzir uma solução sólida de ferro e carbono; quando o ferro, em temperaturas mais baixas, passa a ser CCC, os interstícios dos seus átomos tornam-se menores e, conseqüentemente, a solubilidade do carbono no ferro CCC é relativamente pequena.

Além do carbono (diâmetro = 1,5 Å), o maior interstício do ferro também pode abrigar facilmente o hidrogênio (diâmetro = 0,90 Å) e o boro (diâmetro = 0,92). No caso do carbono, a solubilidade desse elemento no ferro apresenta um máximo de 2,08 % em peso, e ocorre a 1148°C.

Solubilidade máxima (Limite de solubilidade)

Para muitos sistemas e em uma dada temperatura específica, existe uma concentração máxima de átomos de soluto que pode se dissolver no solvente para formar uma solução sólida.

Solubilidade máxima ou limite de solubilidade é a quantidade máxima de um elemento que pode ser dissolvido por outro, em certa temperatura; se essa quantidade for extrapolada, ocorrerá a formação de uma outra solução sólida ou de outro composto com composição marcadamente diferente, ou ainda de um dos próprios elementos que compõem o material. Por exemplo: há um limite muito bem definido na quantidade de estanho que pode ser dissolvido na rede do cobre para formar o bronze e este ainda manter a estrutura CFC; o estanho em excesso, além da quantidade correspondente a essa solubilidade sólida, forma uma outra fase.

Grau de elevação da resistência por formação de solução sólida

Em materiais metálicos, um dos mais importantes efeitos da formação de solução sólida é o aumento da resistência mecânica do material, o qual é causado pela elevação da resistência ao movimento de discordâncias. Exemplos:

- A formação de solução sólida é uma das razões importantes que tornam os latões (ligas Cu-Zn) mais resistentes que o cobre puro; da mesma forma que o carbono eleva a resistência dos aços pela formação do carbetto de ferro (Fe_3C) e de outras fases.
- A prata e o ouro puros são extremamente dúcteis e maleáveis, o que impede que jóias feitas desses materiais mantenham a sua forma; assim, elementos de liga são adicionados a esses materiais (o cobre, por exemplo) para elevar as suas resistências.

O grau de elevação da resistência por formação de solução sólida depende de dois fatores. Primeiro, uma grande diferença no tamanho atômico entre o átomo do solvente e o átomo do soluto aumenta a resistência; segundo, quanto maior a quantidade de elemento de liga adicionado, maior a resistência do material (Figura 2.3).

Se uma quantidade muito elevada de átomos grandes ou pequenos é adicionada, o limite de solubilidade pode ser excedido, e um diferente mecanismo de elevação da resistência (por efeito de dispersão) é produzido. Na elevação de resistência por efeito de dispersão, a interface entre a fase principal e a fase secundária resiste ao movimento de discordâncias e contribui para o aumento da resistência do material.

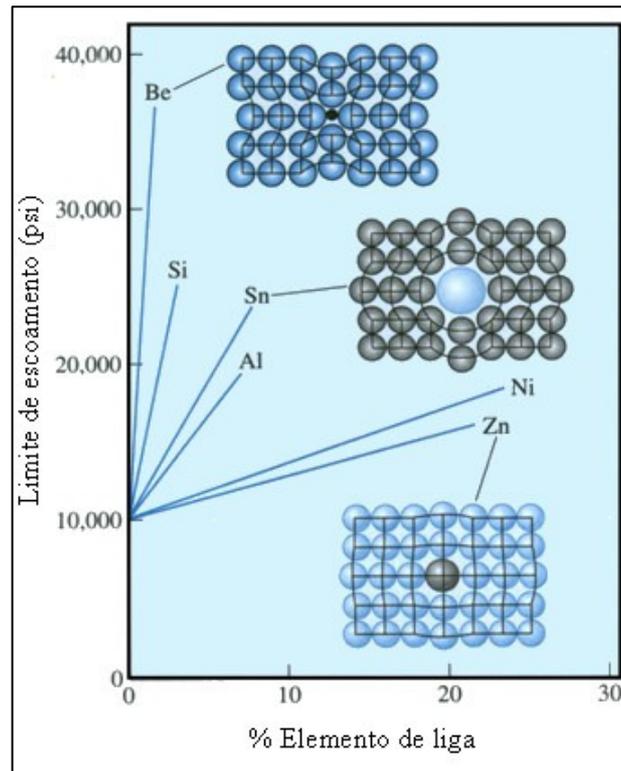


Figura 2.3 - Efeitos de vários elementos de liga no limite de escoamento do cobre (Adaptada de ASKELAND & PHULÉ, 2003).

Efeitos da formação de solução sólida nas propriedades

Os efeitos da formação de solução sólida nas propriedades de um material metálico incluem os seguintes (Figura 2.4):

- i. O limite de escoamento, a resistência à tração e a dureza da liga são maiores que as do metal puro. Esta é uma das razões pela preferência do uso de ligas em vez do uso de metais puros. Por exemplo, pequenas concentrações de Mg são adicionadas ao alumínio para fornecer maior resistência às ligas de alumínio usadas na fabricação de latas de bebida.
- ii. Quase sempre, a ductilidade da liga é menor que a do metal puro. Apenas raramente, como no caso das ligas de cobre-zinco, a solução sólida aumenta tanto a resistência como a ductilidade.
- iii. A condutividade elétrica da liga é muito menor que a do metal puro, pois a distribuição aleatória de átomos intersticiais ou substitucionais nas ligas diminuem os caminhos livres para os elétrons.
- iv. A resistência ao *creep* (ou perda de resistência às temperaturas elevadas) é melhorada pelo aumento de resistência por formação de solução sólida. Altas temperaturas não causam uma mudança catastrófica nas propriedades de ligas com aumento de

resistência por solução sólida. Muitas ligas resistentes às altas temperaturas, tais como as usadas em turbinas de avião, utilizam em parte o aumento de resistência por formação de solução sólida.

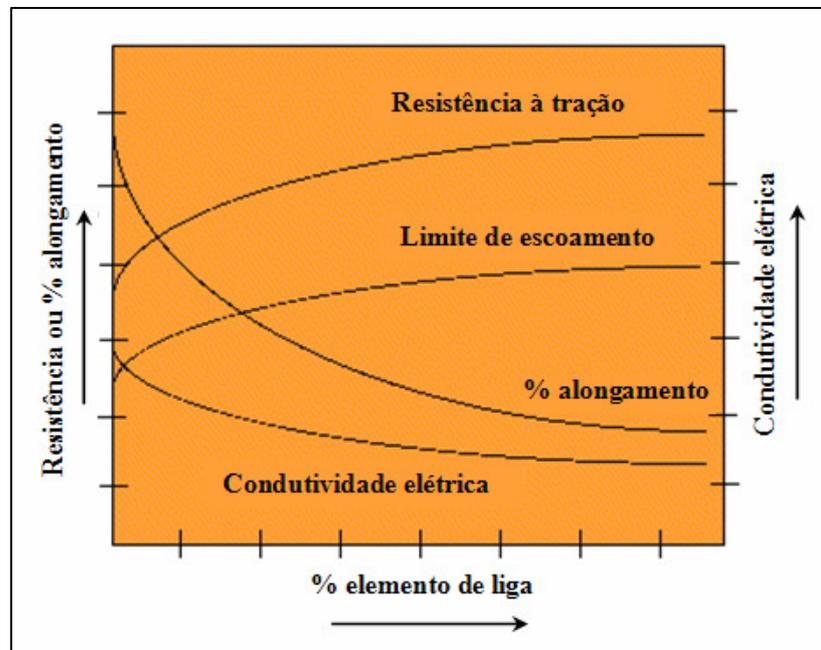


Figura 2.4 – Efeito da adição de elementos de liga (Adaptada de ASKELAND & PHULÉ, 2003).

c) Compostos químicos

Se dois dos elementos que compõem a liga apresentarem eletroafinidade, ou seja, um for eletropositivo e o outro eletronegativo, a combinação química que ocorrerá entre eles será baseada nas suas valências, formando assim compostos químicos. Esses compostos, por não possuírem ligações metálicas, não apresentarão caráter metálico; entretanto, se a liga possuir outros componentes, estes poderão garantir as propriedades metálicas da liga.

d) Compostos intermetálicos

Alguns elementos metálicos formam compostos que se diferenciam pelas propriedades dos seus componentes, denominados compostos intermetálicos. Diferentemente dos compostos químicos, os compostos intermetálicos são constituídos de dois ou mais elementos metálicos; esses elementos produzirão uma nova fase com composição, estrutura cristalina e propriedades próprias.

Os compostos intermetálicos são quase sempre muito duros e frágeis.

Intermetálicos ou compostos intermetálicos são semelhantes aos materiais cerâmicos em termos de propriedades mecânicas; entretanto, como já mencionado, são formados pela combinação de dois ou mais elementos metálicos.

Freqüentemente, as ligas endurecidas por dispersão contêm um composto intermetálico como fase dispersa.

Muitos compostos intermetálicos, por si próprio (não como uma segunda fase), estão sendo pesquisados e desenvolvidos para aplicações em altas temperaturas.

d.1) Compostos intermetálicos estequiométricos

São fases ou compostos constituídos por dois ou mais elementos metálicos com proporções atômicas bem definidas. Os aços são freqüentemente reforçados por um composto estequiométrico, o carbeto de ferro (Fe_3C), que apresenta uma relação constante de três átomos de ferro para um átomo de carbono.

Como os compostos intermetálicos estequiométricos possuem uma composição fixa, eles são representados no diagrama de fases por uma linha vertical.

d.2) Compostos intermetálicos não-estequiométricos

São fases que apresentam uma faixa de possíveis composições e são algumas vezes chamados de soluções sólidas intermediárias. Exemplos:

– No sistema molibdênio-ródio (Mo-Rh), cujo diagrama está mostrado na Figura 2.5, a fase β é um composto intermetálico não-estequiométrico. A relação atômica entre os dois elementos não é fixa, e a fase γ contém de 45 a 83% em peso de ródio a 1600°C.

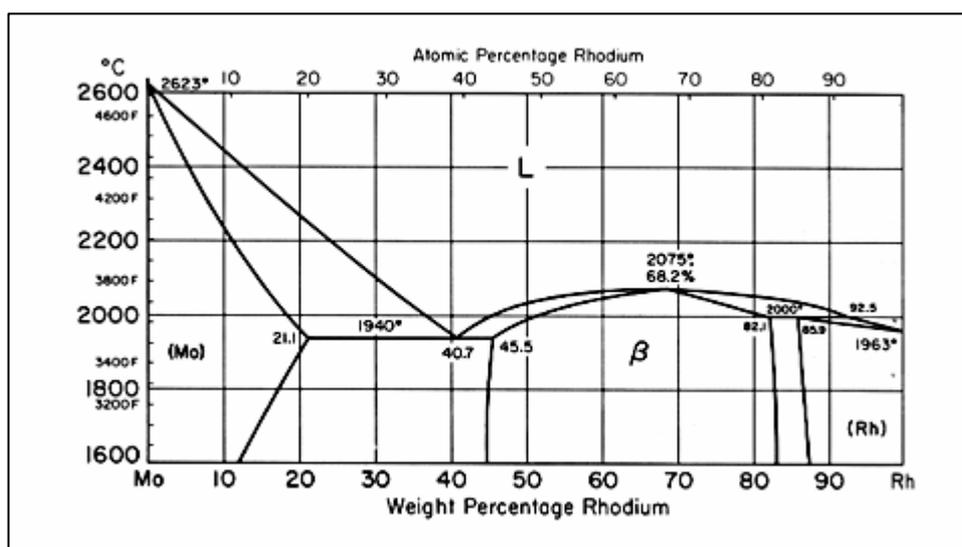


Figura 2.5 – Diagrama Molibdênio-Ródio (Adaptada de METALS HANDBOOK, ASM INTERNATIONAL, 1992).

– A precipitação do composto intermetálico não-estequiométrico CuAl_2 causa o aumento de resistência em importantes ligas de alumínio.

2.2.6 Microestrutura

Muitas vezes, as propriedades físicas e, particularmente, o comportamento mecânico de um material, dependem da sua microestrutura.

Em ligas metálicas, a microestrutura é caracterizada pelo número de fases presentes, por suas proporções e pela maneira pela qual elas estão distribuídas ou arrançadas.

A microestrutura de uma liga depende de variáveis tais como os elementos presentes, suas concentrações e o tratamento térmico da liga; no caso deste último, a temperatura, o tempo de aquecimento à temperatura do tratamento e a taxa de resfriamento até a temperatura ambiente.

A microestrutura é revelada por meio da observação microscópica direta, utilizando-se a microscopia ótica (MO) ou a microscopia eletrônica (MEV e MET) em amostras adequadamente preparadas, onde as diferentes fases podem ser diferenciadas por suas aparências. No caso de uma liga bifásica, por exemplo, uma fase pode aparecer clara, enquanto a outra aparece escura; no caso do material ser constituído de uma única fase, a textura será uniforme, exceto pelos contornos de grãos, que podem estar revelados.

2.2.7 Equilíbrio de fases

O *equilíbrio de fases* pode ser melhor descrito em termos de uma grandeza termodinâmica conhecida por *energia livre*.

A energia livre de um sistema é uma função da sua energia interna e também da aleatoriedade ou desordem dos átomos ou moléculas que o compõem (entropia).

Um sistema está em equilíbrio se a sua energia livre se encontra em um valor mínimo para alguma combinação específica de temperatura, pressão e composição.

Em um sentido macroscópico, isto significa que as características do sistema não mudam ao longo do tempo, mas persistem indefinidamente se essas variáveis não forem alteradas; isto é, o sistema é *estável*.

Uma alteração na temperatura, na pressão e/ou na composição de um sistema em equilíbrio, resultará em aumento da energia livre e em possível mudança espontânea para um outro estado no qual a energia livre seja reduzida.

A expressão equilíbrio de fases se refere ao equilíbrio do sistema, uma vez que se aplica aos sistemas nos quais pode existir mais de uma fase; o equilíbrio de fases é refletido por uma constância no que se refere às características da fase de um sistema em

relação ao tempo. No caso, por exemplo, de um xarope composto de açúcar e água contido no interior de um recipiente fechado, em contato com açúcar no estado sólido a 20°C:

- Se o sistema se encontra em equilíbrio, a composição do xarope é de 65% $C_{12}H_{22}O_{11}$ e 35% H_2O (porcentagens em peso), e as quantidades relativas e composições de xarope e de açúcar sólido irão permanecer constantes ao longo do tempo;
- Se a temperatura do sistema for elevada repentinamente (100°C, por exemplo), esse equilíbrio ficará temporariamente perturbado, pois nessa nova temperatura, o limite de solubilidade foi aumentado para 80% em peso de $C_{12}H_{22}O_{11}$;
- Dessa forma, uma parte do açúcar sólido irá se transferir para a solução, no xarope, até que a nova concentração de equilíbrio seja estabelecida à temperatura determinada.

Esse exemplo ilustrou o princípio do equilíbrio de fases usando um sistema líquido-sólido; em muitos sistemas metalúrgicos e de materiais de interesse, no entanto, o equilíbrio de fases envolve apenas fases sólidas. Nesse sentido, o estado do sistema está refletido nas características da microestrutura, a qual necessariamente inclui não apenas as fases presentes, mas as quantidades relativas das fases e os seus arranjos ou distribuições espaciais.

Estado de não-equilíbrio ou equilíbrio metaestável

No caso em que um estado de equilíbrio nunca é completamente atingido, pois a taxa segundo a qual se chega ao equilíbrio é extremamente lenta, diz-se que tal sistema se encontra em um estado de *não-equilíbrio ou metaestável*.

Um estado ou microestrutura metaestável pode persistir indefinidamente, experimentando somente alterações extremamente pequenas e praticamente imperceptíveis com o passar do tempo.

Freqüentemente, as estruturas metaestáveis possuem um significado mais prático do que as estruturas em equilíbrio; a resistência de alguns aços, por exemplo, depende do desenvolvimento de microestruturas metaestáveis durante tratamentos térmicos cuidadosamente projetados.

Dessa forma, além da compreensão dos estados e estruturas em condições de equilíbrio, também é importante o conhecimento da velocidade ou taxa segundo a qual essas condições são estabelecidas; além disso, os fatores que afetam essa taxa devem ser considerados.

2.2.8 Curvas de Resfriamento

São diagramas *Temperatura (T) x Tempo (t)* que mostram todas as transformações que ocorrem em um material, durante o seu resfriamento lento à pressão constante.

A partir da análise da curva de resfriamento aproximada da água, à pressão de 1 atm (760mmHg), ilustrada na Figura 2.6, pode-se explicar o seguinte:

- À medida que o vapor resfria, a energia cinética média de suas partículas diminui.
- Na temperatura de 100°C, a energia cinética da maioria das partículas é insuficiente para se contrapor às forças de van der Waals que atuam entre elas. As partículas com energia menor que a energia cinética média irão se unir, ou seja, formarão gotas da fase líquida, iniciando a condensação. A temperatura que tem início a condensação, é frequentemente chamada *ponto de orvalho do vapor*.
- À medida que a energia cinética é dissipada, as partículas se condensam em um número cada vez maior, o que ocorre isotermicamente (à temperatura constante). A energia cinética se dissipa na forma de energia calorífica (calor latente de vaporização).
- Por outro lado, algumas partículas com energia superior à energia cinética média não condensam, permanecendo na fase gasosa. A condição necessária é que estas partículas da fase gasosa exerçam uma pressão igual à pressão ambiente.
- O processo continua, e quando a maioria das partículas tiver passado para a fase líquida, a temperatura decresce novamente, desde que o sistema continue a dissipar energia calorífica; ocorrendo então a condensação de algumas partículas que permaneciam na fase gasosa.
- Este processo é reversível. Se o líquido for aquecido até a temperatura de 100°C, as primeiras bolhas de vapor aparecem e o processo pode continuar com a adição de mais calor, calor latente de vaporização. O líquido continua a se vaporizar isotermicamente até que todas as partículas tenham passado para a fase gasosa. Se após a vaporização total o fornecimento de calor ao sistema continuar, a temperatura do vapor aumenta e a energia cinética de suas moléculas também cresce. A temperatura na qual começam a surgir partículas de vapor é denominada *ponto de borbulhamento*. Para as substâncias puras, o ponto de orvalho e o ponto de borbulhamento estão à mesma temperatura, geralmente conhecida como *ponto de ebulição*.

No caso do ferro puro, se uma amostra desse metal, à pressão de 1 atm (760 mmHg) e à temperatura de 2200°C, for resfriada tão lentamente de formas que o equilíbrio seja mantido durante todo o tempo, será obtida a curva de resfriamento mostrada na Figura 2.7. Pode-se observar que todas as variações bruscas na declividade da curva indicam o início ou fim de uma transformação de fase.

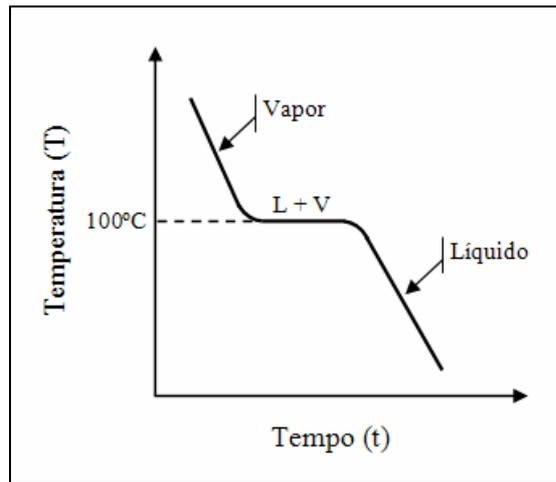


Figura 2.6 - Curva de resfriamento esquemática da água pura.

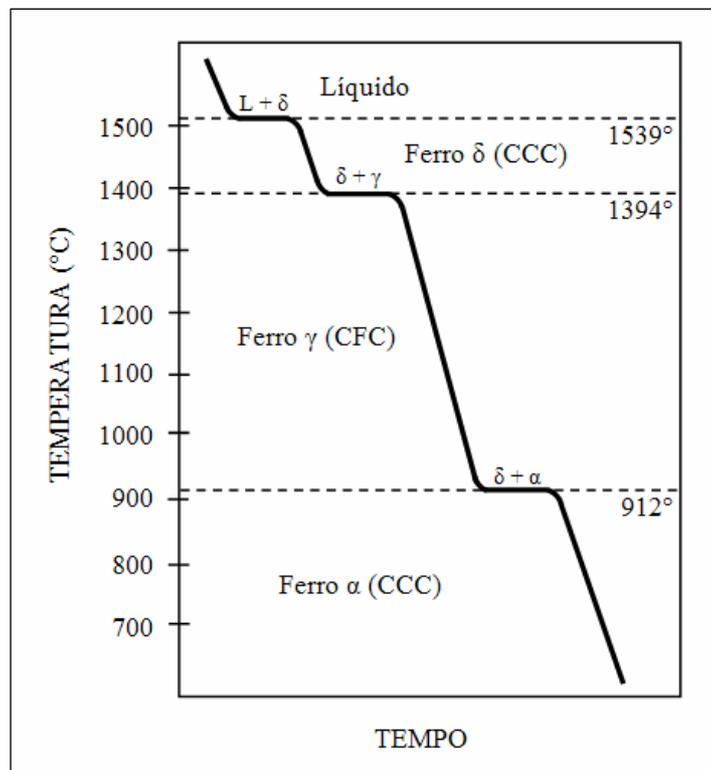


Figura 2.7 - Curva de resfriamento esquemática do ferro puro.

2.3 Diagramas de Fases em Condições de Equilíbrio

Os diagramas de fases, também denominados frequentemente de *diagramas de equilíbrio* ou *diagramas constitucionais*, mostram de maneira conveniente e concisa as modificações de fases que podem ocorrer no metal puro (ou no composto puro) para cada

composição específica de uma liga metálica, nas diversas temperaturas desde a temperatura de fusão, e nas diversas pressões.

Esses diagramas são classificados de acordo com o número de componentes do material a que se referem. Assim, são chamados de:

- *Unários*, quando se referem aos materiais com apenas um componente, como é o caso do diagrama da H_2O e do ferro puros;
- *Binários*, quando se referem aos materiais formados a partir de dois componentes, como os diagramas das ligas Cu-Ni e das ligas Ag-Cu;
- *Ternários*, quando se referem aos materiais compostos de três componentes;
- *De ordem superior*, no caso de diagramas de materiais com mais de três componentes (mais complexos).

2.3.1 Diagramas unários

São diagramas de equilíbrio de um só componente e, desta forma, as suas coordenadas são temperatura e pressão (a composição, evidentemente, é constante).

O diagrama simples de fases da Figura 2.8 mostra a relação entre a temperatura, a pressão e as fases, nas quais a água pura pode existir.

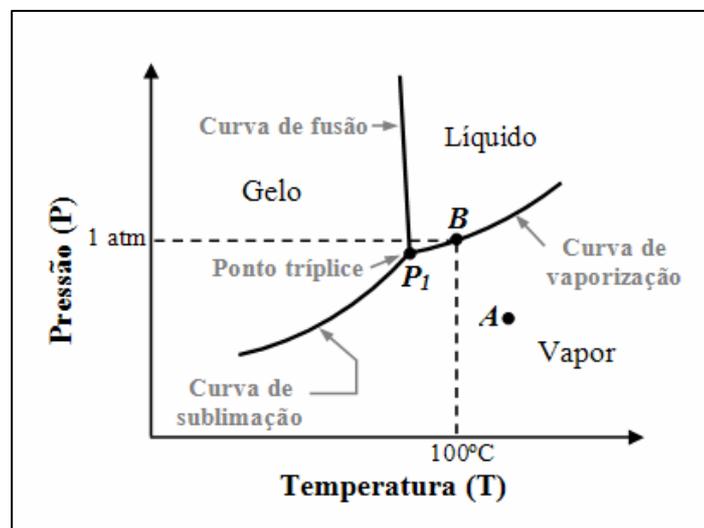


Figura 2.8 - Diagrama de fases aproximado da água.

Utilizando este diagrama é possível determinar as fases da água para uma dada combinação de pressão e temperatura, como também o efeito de qualquer alteração dessas duas variáveis termodinâmicas na estabilidade de uma determinada fase. Assim:

- A “curva de fusão” é quase vertical, o que significa que a temperatura de fusão da água é praticamente independente da pressão. Para os pontos de fusão dos metais, o mesmo princípio é válido; nessas condições, no estudo dos diagramas de equilíbrio das ligas (que será visto posteriormente), os efeitos da pressão são negligíveis.
- A “curva de vaporização”, no entanto, mostra que o ponto de ebulição da água varia bastante com a pressão. À pressão de 1 atm (ponto *B*), a água vaporiza a 100°C. A elevação da pressão acima deste valor eleva o ponto de ebulição, enquanto que uma redução do valor reduz bastante o ponto de ebulição da água.
- A “curva de sublimação” indica que, em baixas pressões, o gelo sólido pode vaporizar sem passar pela fase líquida (sublimação).
- No ponto tríplice ou triplo P_T (0,0061 atm e 0,0098°C), e apenas nestas condições, a água pode existir nos estados líquido, sólido e gasoso, simultaneamente. Qualquer variação na temperatura ou na pressão citadas causará o desaparecimento de, pelo menos, uma das fases.

Regra das fases

Desenvolvida por *Josiah Willard Gibbs* (1875-1876), a regra das fases descreve a relação entre o número de componentes (C) e o número de fases para um dado sistema (P), com o número de variáveis termodinâmicas que podem ser modificadas sem alterar o equilíbrio do sistema, também chamado de graus de liberdade (F).

A regra das fases de Gibbs tem a seguinte forma:

$$2 + C = F + P$$

onde C (*de components*), é o número de componentes quimicamente independentes (elementos ou compostos) que podem ser usados para formar o sistema; F (*de freedom*), é o número de variáveis termodinâmicas (temperatura e pressão/composição) que podem sofrer variações, independentemente uma das outras, sem alterar o número de fases em equilíbrio (é também chamado de grau de liberdade ou variância); P (*de phase*), é o número de fases presentes nas condições dadas (não confundir com pressão); 2 (constante), implica que é permitida a alteração tanto da temperatura como da pressão.

A utilização da regra das fases de Gibbs pode ser mostrada a partir da análise do diagrama unário da água. Assim:

- O ponto *A* da Figura 2.8 indica que à temperatura de aproximadamente 110°C e à pressão de 0,59 atm (450mmHg), o composto H_2O existe como uma simples fase homogênea, o

vapor de água. Dentro de certos limites, é possível alterar, quase que independentemente, a pressão e a temperatura, sem que isso altere a natureza do sistema (o sistema permanecerá homogêneo). Um sistema desse tipo é chamado de *bivariante*, pois possui *dois graus de liberdade*, conforme mostra a regra das fases; ou seja, no ponto considerado $C = 1$ (um componente) e $P = 1$ (uma fase); então, $F = 2$ (dois graus de liberdade). O mesmo vale para as outras regiões do diagrama de uma única fase (água líquida e gelo).

- O ponto B da Figura 2.8 representa a temperatura de vaporização da água, nas condições de pressão atmosférica normal (1 atm). Nesse ponto, duas fases podem coexistir em equilíbrio, a água líquida e o vapor da água. O número de graus de liberdade, entretanto, foi reduzido a apenas um, pois só é possível variar a temperatura *ou* a pressão sem que as duas fases deixem de coexistir em equilíbrio; ou seja, a nova temperatura (ou nova pressão) deve estar localizada sobre a curva de vaporização, senão uma das fases desaparece (quando o ponto estiver localizado no lado esquerdo da curva, o vapor da água se condensa; quando o ponto estiver no lado direito daquela, o líquido vaporiza). Conseqüentemente, para manter as duas fases em equilíbrio, quando a temperatura é alterada a pressão também deve variar sincronizadamente com aquela. Portanto, nessas condições tem-se apenas *um grau de liberdade* (pressão e temperatura não podem variar independentemente uma da outra, sem alterar o número de fases em equilíbrio) e a este sistema se dá o nome de *univariante*. Da regra das fases, tem-se no ponto considerado que $C = 1$ (um componente) e $P = 2$ (duas fases); então $F = 1$ (um grau de liberdade).
- O ponto P_T da Figura 2.8, chamado de ponto tríplice, representa o equilíbrio entre as três fases (gelo, água líquida e vapor). Se a pressão ou a temperatura variarem, pelo menos uma das três fases desaparecerá, demonstrando que no sistema trifásico inexistente grau de liberdade, daí esse sistema ser denominado de *invariante*. Da regra das fases, tem-se no ponto tríplice $C = 1$ (um componente) e $P = 3$ (três fases); então $F = 0$ (nenhum grau de liberdade).

2.3.2 Diagramas Binários

Um par de elementos puros ou de compostos puros podem ser combinados segundo um número infinito de proporções diferentes, formando um sistema binário.

Para cada composição da liga, também chamada de composição global, o estado de equilíbrio (número de fases presentes, suas composições e as proporções relativas de cada uma) é uma função da temperatura e da pressão.

Nos sistemas binários, os efeitos da pressão não são considerados. Normalmente esses sistemas são constituídos apenas de fases líquidas e sólidas, e assim sendo, a variação da pressão tem um efeito negligível na temperatura de equilíbrio. Por outro lado, a maior parte das operações usadas no processamento dos materiais é feita à pressão atmosférica ou próxima desta. Portanto, freqüentemente, a pressão não é uma variável significativa e, nos diagramas que serão considerados, a pressão é fixada em 1 atm.

Em qualquer diagrama de equilíbrio binário, a *ordenada* representa a temperatura e a *abscissa* representa a variação desde 100% de um componente, em um lado do diagrama, até 100% do outro componente, no lado oposto. Na maioria dos diagramas, esses valores se referem à porcentagem em peso, apesar de que, em alguns casos, é mais relevante apresentar as porcentagens em termos de proporção atômica ou de moles.

Nos diagramas de equilíbrio, as fases são comumente denominadas pelas letras do alfabeto grego, a partir do lado esquerdo do diagrama (α , β , χ , δ , ϵ , γ , η , ...); no caso de fases terminais, as mesmas ainda podem ser representadas pelo símbolo do elemento principal colocado entre parênteses.

Regra das fases para os diagramas binários

Já que um grau de liberdade foi usado para se especificar a pressão, a regra das fases passa a ter a forma:

$$I + C = F + P$$

- Nos diagramas binários, como $C=2$ (dois componentes) por definição, o equilíbrio de uma fase ($P=1$) apresenta dois graus de liberdade ($F=2$): a temperatura e a composição da fase. No diagrama esse equilíbrio é representado por uma área (ou um domínio de fase).
- O equilíbrio de duas fases ($P=2$) tem um grau de liberdade ($F=1$); se a temperatura é especificada, as composições de ambas as fases em equilíbrio estão determinadas. O equilíbrio de duas fases é representado em um diagrama binário por duas linhas, que são as curvas temperatura-composição para as duas fases em equilíbrio entre si.
- O equilíbrio entre três fases ($P=3$) não apresenta grau de liberdade ($F=0$) e é representado por um ponto, denominado *ponto invariante*.

a) Sistemas isomorfos binários

Possivelmente, os diagramas de fases binários mais fáceis de serem compreendidos e interpretados são aqueles que representam os sistemas isomorfos. Esses diagramas são

encontrados em vários sistemas metálicos e cerâmicos, tais como os sistemas Cu-Ni e NiO-MgO, respectivamente.

Nos sistemas isomorfos somente uma fase sólida é formada, ou seja, os dois componentes no sistema apresentam completa solubilidade sólida.

Um diagrama isomorfo esquemático, de componentes A e B, é apresentado na Figura 2.9.

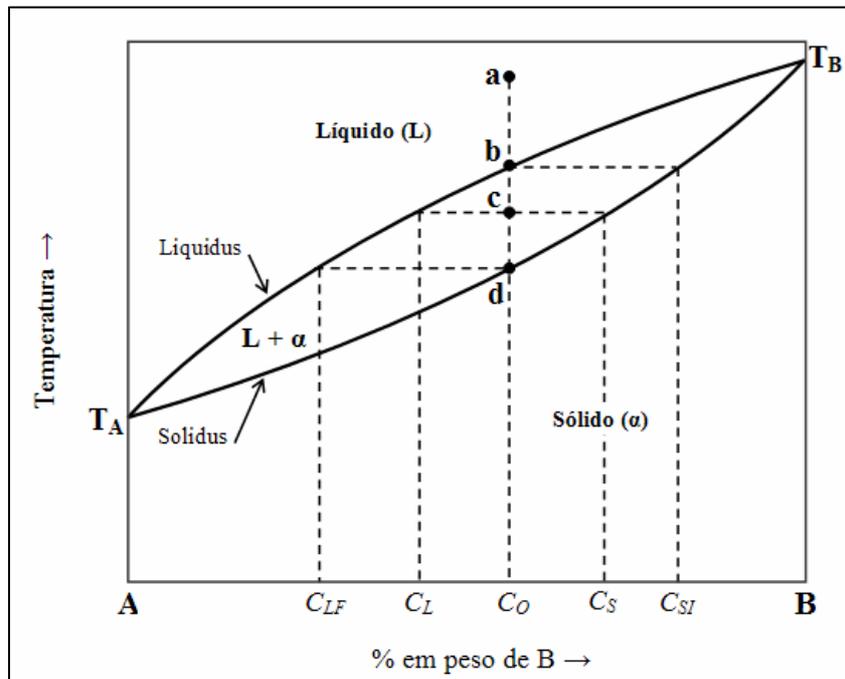


Figura 2.9 - Diagrama isomorfo esquemático.

Este diagrama é formado por uma região de uma única fase líquida (L), uma região de uma única fase sólida (α) e por uma região de duas fases (L + α).

As curvas temperatura-composição para cada fase, no equilíbrio de duas fases, são as duas curvas que separam as regiões de uma única fase da região de duas fases.

A linha *liquidus* é a curva temperatura-composição para a fase líquida que está em equilíbrio com o sólido, e a linha *solidus* é a curva temperatura-composição para a fase sólida que está em equilíbrio com o líquido. Essas linhas não coincidem, a não ser em pontos singulares (neste caso os pontos de fusão dos elementos A e B).

A *temperatura liquidus* é, portanto, definida como a temperatura acima da qual o material está completamente líquido; e a *temperatura solidus* é definida como a temperatura abaixo da qual o material está completamente sólido. A diferença de temperatura entre a liquidus e a solidus é chamada de *intervalo de resfriamento*.

a.1) Composição das fases em equilíbrio (regra da horizontal)

Como as linhas liquidus e solidus são curvas temperatura-composição para as duas fases em equilíbrio, as extremidades de uma linha horizontal traçada entre as duas representarão as composições das duas fases na temperatura indicada pela horizontal (*regra da horizontal*).

Portanto, é possível determinar, em um diagrama de equilíbrio, as composições das fases presentes, em qualquer temperatura, desde que se conheça a composição global do material e que este esteja em equilíbrio na temperatura estudada.

Considerando-se uma liga de composição C_O no diagrama de equilíbrio da Figura 2.9, tem-se:

- Se esta liga está em equilíbrio na temperatura correspondente ao ponto a , ela será formada por uma única fase líquida de composição C_O .
- Resfriando-a lentamente até o ponto b , o primeiro sólido a se formar terá uma composição C_{S1} .
- À medida que o resfriamento prossegue (bem lentamente para se manter o equilíbrio), a composição média do sólido segue a linha *solidus* e a do líquido segue a linha *liquidus*, até que seja atingida a temperatura correspondente ao ponto c . Nesta temperatura o material é constituído de sólido de composição C_S em equilíbrio com líquido de composição C_L .
- Continuando o resfriamento lento até o ponto d , a última porção de líquido presente terá a composição C_{LF} , e a composição do sólido coincidirá com a composição global da liga inicial.
- Em qualquer temperatura inferior à correspondente ao ponto d , o material estará completamente sólido, com composição C_O .

a.2) Quantidade relativa de fases (regra da alavanca)

Os diagramas de equilíbrio, além de especificarem o número de fases presentes a uma dada temperatura, e suas composições, também permitem calcular as quantidades relativas de cada uma dessas fases à temperatura considerada.

Considerando-se novamente a liga de composição C_O no diagrama de equilíbrio da Figura 2.9, pode-se verificar que:

- À temperatura indicada pelo ponto c , há duas fases em equilíbrio, de composições C_L e C_S .
- O número de átomos de B na composição inicial é, evidentemente, igual à soma dos átomos de B na fase sólida e na fase líquida.

- Aplicando-se um balanço de massa, obtêm-se as seguintes equações para a determinação da fração do material na fase sólida, F_S , e da fração do material na fase líquida, F_L :

$$F_S = \frac{C_O - C_L}{C_S - C_L} \quad , \quad F_L = \frac{C_S - C_O}{C_S - C_L}$$

- Estas relações, que são aplicáveis em qualquer região de duas fases de um diagrama de equilíbrio binário, são conhecidas como *regra da alavanca*, pois uma linha horizontal dentro de uma região de duas fases pode ser considerada como uma alavanca com apoio em C_O . A fração de uma fase, cuja composição é indicada por uma extremidade da alavanca, é igual ao quociente do braço da alavanca do lado oposto ao apoio, pelo comprimento total da alavanca (por esse motivo, as relações acima também são conhecidas como *regra dos segmentos inversos*).

a.3) Desenvolvimento da microestrutura em ligas isomorfas, com resfriamento em condições de equilíbrio

Considerando-se o sistema Cobre-Níquel, cujo diagrama está mostrado na Figura 2.10, especificamente uma liga contendo 40%Ni-60%Cu (composição em peso), à medida que esta liga é resfriada a partir da temperatura de 1300°C, tem-se:

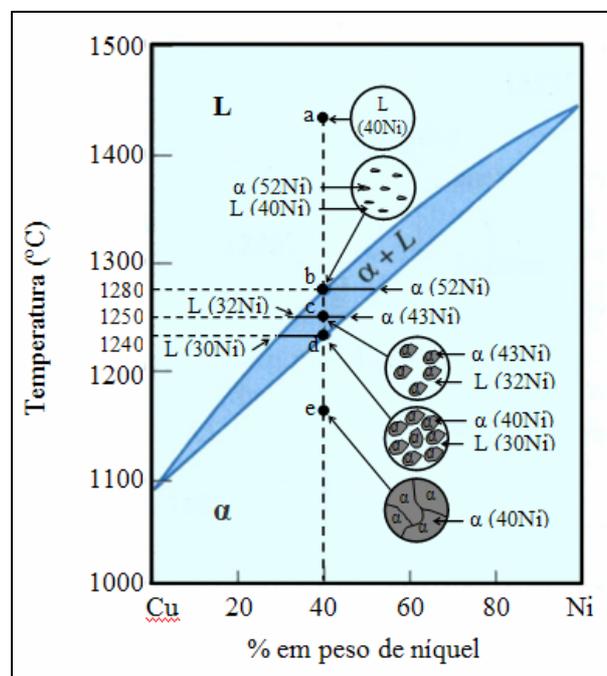


Figura 2.10 – Sistema isomorfo Cu-Ni (Adaptada de ASKELAND & PHULÉ, 2003)

- A 1300°C, no ponto *a*, a liga está completamente líquida, com composição de 40%Ni-60%Cu, e possui a microestrutura representada pelo detalhe no círculo.
- À medida que o resfriamento inicia, nenhuma alteração microestrutural ou composicional ocorrerá até que seja atingida a curva liquidus (temperatura liquidus), correspondente ao ponto *b* (~ 1280°C).
- Neste ponto, o primeiro sólido α começa a se formar, com uma composição que está especificada pela linha horizontal traçada a essa temperatura (isoterma), ou seja, 52%Ni-48%Cu, que foi escrita como α (52Ni); a composição do líquido ainda é aproximadamente 40%Ni-60%Cu, escrita como L(40Ni), diferente daquela do sólido α .
- Com o prosseguimento do resfriamento, tanto as composições quanto as quantidades relativas de cada uma das fases serão alteradas; as composições das fases líquida e do sólido α seguirão as curvas liquidus e solidus, respectivamente; além disso, a fração da fase α irá aumentar com o prosseguimento do resfriamento (a composição global da liga, 40%Ni-60%Cu, permanece inalterada durante o processo, apesar de haver uma redistribuição do cobre e do níquel entre as fases).
- A uma temperatura de 1250°C, correspondente ao ponto *c* do diagrama, a composição das fases líquida é 32%Ni-68%Cu e da fase α é 43%Ni-57%Cu e, respectivamente. As quantidades relativas das fases serão:

$$F_{\alpha} = \frac{40 - 32}{43 - 32} = 0,73 \quad \text{ou} \quad 73\%$$

$$F_L = \frac{43 - 40}{43 - 32} = 0,27 \quad \text{ou} \quad 27\%$$

- À temperatura de 1240°C, correspondente ao ponto *d*, o processo de solidificação está virtualmente encerrado; neste ponto, a composição de α é aproximadamente 40%Ni-60%Cu (a composição global da liga), enquanto a composição da última fração líquida que permanece é 30%Ni-70%Cu.
- Ao cruzar a curva solidus (temperatura solidus), o resto de fase líquida solidifica, e o produto final é então uma solução sólida policristalina de fase α , que possui uma composição uniforme de 40%Ni-60%Cu (ponto *e*, por exemplo).
- O resfriamento subsequente do sistema não produzirá qualquer alteração microestrutural ou de composição.

a.4) Desenvolvimento da microestrutura em ligas isomorfas, com resfriamento em condições de não-equilíbrio

As condições da solidificação em equilíbrio são conseguidas somente para taxas de resfriamento extremamente baixas. Com as alterações na temperatura devem existir reajustes nas composições das fases sólida e líquida, de acordo com as linhas solidus e liquidus, conforme discutido anteriormente, e esses reajustes são conseguidos por meio de processos de difusão (difusão na fase sólida, na fase líquida e através da interface sólido-líquido), que é um fenômeno dependente do tempo.

A Figura 2.11 mostra o diagrama de fases Cu-Ni, na região próxima à liga de composição 35%Ni-65%Cu, bem como as microestruturas e composições das fases a ela associadas nas várias temperaturas em razão do resfriamento. Para simplificar a análise, admitir-se-á que as taxas de difusão na fase líquida são suficientemente elevadas para manter o equilíbrio no líquido.

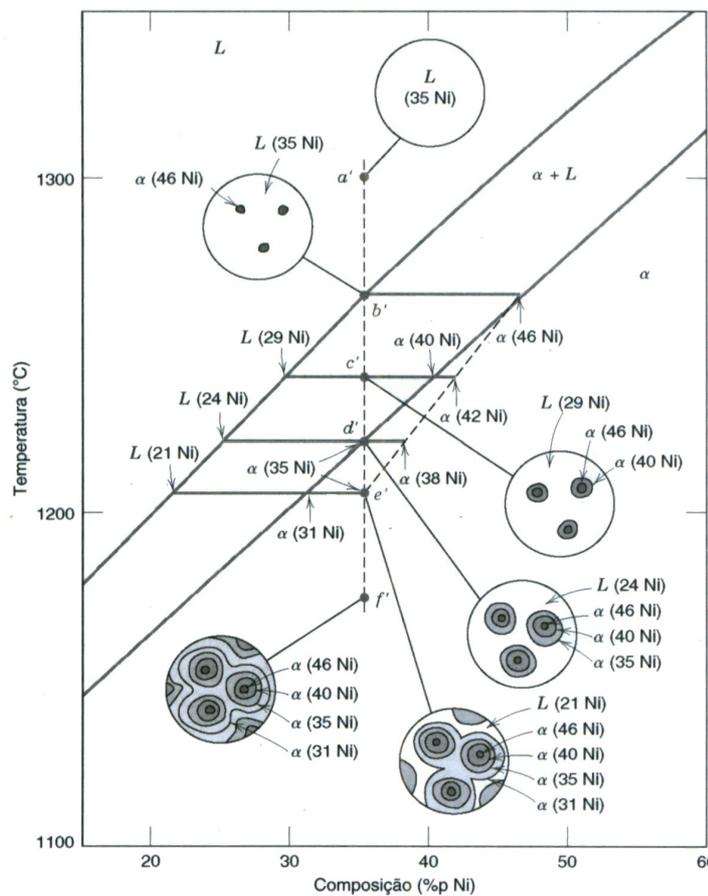


Figura 2.11 – representação esquemática do desenvolvimento da microestrutura durante a solidificação fora das condições de equilíbrio para a liga estudada (CALLISTER, 2002).

- A uma temperatura de aproximadamente 1300°C, correspondente ao ponto a' no diagrama da Figura 2.11, o material é formada somente por fase líquida, cuja composição é de 35%Ni-65%Cu, representada como L(35Ni).
- No ponto b' (~ 1260°C) as partículas da fase α começam a se formar, as quais, pela regra da horizontal, possuem uma composição de 46%Ni-54%Cu, representado no diagrama como $\alpha(46Ni)$.
- Com o prosseguimento do resfriamento até o ponto c' (~ 1240°C), a composição do líquido passou a ser 29%Ni-71%Cu, e a composição da fase α que se solidificou é de 40%Ni-60%Cu; entretanto, uma vez que a difusão na fase sólida α é relativamente lenta, a fase α que se formou no ponto b' não alterou a sua composição de maneira considerável (ainda é aproximadamente 46%Ni), mas a composição dos grãos dessa fase foram se alterando continuamente ao longo da direção radial, desde 46%Ni no centro dos grãos até 40%Ni nos perímetros externos destes. Assim, a composição média dos grãos sólidos da fase α que se formam seria uma composição média ponderada pelo volume dos grãos, situada entre 46 e 40%Ni (considerada aqui como 42%Ni-58%Cu).
- Com base nos cálculos pela regra da alavanca, nas condições fora de equilíbrio uma maior proporção de líquido está presente relativamente às condições de equilíbrio.
- A solidificação da liga em condições fora do equilíbrio implica que a curva solidus no diagrama de fases foi deslocada para maiores teores de Ni, e está representada pela linha tracejada. Não existe uma alteração equivalente na curva liquidus, uma vez que se admitiu que o equilíbrio é mantido na fase líquida durante o resfriamento, como resultado de taxas de difusão suficientemente altas nessa fase.
- No ponto d' (~1220°C) e para taxas de resfriamento em condições de equilíbrio, a solidificação deve estar completada; todavia, para a condição de solidificação fora do equilíbrio, ainda existe uma proporção apreciável de líquido remanescente no sistema, e a fase α que está se formando possui uma composição de 35%Ni, e a composição média da fase α neste ponto é de 38%Ni.
- A solidificação na ausência de equilíbrio encerra-se no ponto e' (~1205°C). A composição da última fase α a se formar neste ponto é de aproximadamente 31%Ni, e a composição média da fase α ao final da solidificação é de 35%Ni.
- O ponto f' mostra a microestrutura da liga totalmente solidificada.

O grau de deslocamento da curva solidus para condições fora do equilíbrio dependerá da taxa de resfriamento; quanto mais lenta a taxa de resfriamento, menor será esse deslocamento (mais as curvas se aproximam).

Estruturas zonadas (zonas coradas)

Como consequência importante para as ligas isomorfas que se solidificaram fora das condições de equilíbrio, a distribuição dos dois elementos dentro dos grãos não é uniforme, ou seja, são estabelecidos gradientes de concentração ao longo dos grãos, conforme mostrados na Figura 2.11. A esse fenômeno dá-se o nome de *segregação*.

O centro de cada grão, que consiste na primeira porção a se solidificar, é rico no elemento com maior ponto de fusão (Ni, neste caso), enquanto a concentração do outro elemento aumenta de acordo com a posição do centro para a fronteira do grão. Isso é conhecido por estrutura zonada; a variação na composição ao longo dos grãos é manifestada por variações nos matizes das cores.

As propriedades de uma estrutura zonada são inferiores àquelas consideradas ótimas. À medida que uma peça fundida com estrutura zonada é reaquecida, as regiões dos contornos dos grãos irão fundir em primeiro lugar, já que elas são mais ricas no componente com menor ponto de fusão. Isso produz uma perda repentina da integridade mecânica devido à fina película que separa os grãos. Além disso, a fusão pode começar a uma temperatura inferior à temperatura solidus de equilíbrio da liga.

A estrutura zonada pode ser eliminada por meio de um tratamento térmico de homogeneização executado a uma temperatura abaixo do ponto solidus para a composição específica da liga, o que provocará uma difusão atômica, eliminando a heterogeneidade em termos de composição.

a.5) Propriedades mecânicas de ligas isomorfas

As propriedades mecânicas de ligas isomorfas sólidas são afetadas pela composição, enquanto as demais variáveis estruturais (o tamanho de grão, por exemplo) são mantidas inalteradas.

Para todas as temperaturas e composições abaixo da temperatura de fusão do componente com ponto de fusão mais baixo existirá uma única fase sólida. Portanto, cada componente experimentará um aumento de resistência por formação de solução sólida (um aumento na resistência e na dureza por adições do outro componente), conforme mostra a Figura 2.4.

a.6) Análise Térmica

Os diagramas de equilíbrio podem ser interpretados e determinados a partir das curvas de resfriamento levantadas para diferentes composições do material.

Se o cobre puro, o níquel puro e uma liga com composição em peso de 50%Cu-50%Ni, por exemplo, forem fundidos e depois resfriados a uma velocidade extremamente

baixa para se manter o equilíbrio, as curvas de resfriamento teriam aproximadamente o aspecto mostrado na Figura 2.12a.

As declividades reais não são de muita importância, pois elas podem ser alteradas pela modificação das taxas de transferência de calor; entretanto, as temperaturas nas quais ocorrem variações bruscas são significativas, pois elas indicam o início ou o fim de uma transformação de fase, ou mudança de fase.

As curvas também ilustram o fato de que cada componente puro se solidifica a uma temperatura constante, mas um material de mais de um componente frequentemente se solidifica em um intervalo de temperatura.

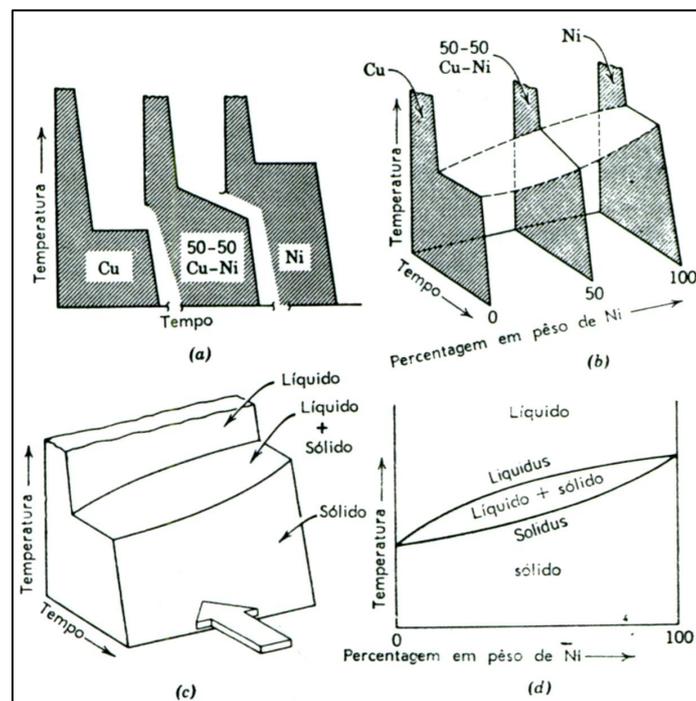


Figura 2.12 – Relação entre as curvas de resfriamento e o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni (MOFFATT *et al.*, 1972).

Composições diferentes, naturalmente, apresentam diferentes curvas de resfriamento. Portanto, ao tentar construir um diagrama de equilíbrio a partir de curvas de resfriamento, encontrar-se-á o problema da representação de um número infinito de curvas de resfriamento em um único gráfico, já que um número infinito de ligas pode ser preparado com o cobre e o níquel. Esse problema é resolvido da seguinte forma:

- Consideremos que as três curvas da Figura 2.12a sejam construídas agora com os eixos temperatura-tempo-composição, mostrados na Figura 2.12b.
- Um grande número de outras curvas de resfriamento poderá ser inserido entre as três primeiras, até que uma figura sólida como a da Figura 2.12c seja gerada.

- Se esta figura sólida for observada na direção indicada pela seta, o que se verá é a projeção apresentada na Figura 2.12d. Essa projeção é o diagrama de equilíbrio para o sistema Cu-Ni; a linha superior é a liquidus, e a inferior é a solidus.

b) Diagramas de fases contendo reações de três fases (reações invariantes)

Se qualquer uma das regras de Hume-Rothery, estudadas anteriormente, não for obedecida, duas ou mais fases existirão no diagrama de equilíbrio.

Se o componente *A* tem uma estrutura CFC e o componente *B* uma estrutura CCC, à medida que os átomos de *B* substituem átomos de *A* na estrutura CFC, a rede vai se distorcendo em comparação com a rede do componente *A* puro, mas ainda é identificável como CFC.

Em certa composição, no entanto, a energia desta solução sólida substitucional se torna tão grande que a adição de mais átomos de *B* faz com que a fase única se separe em duas fases: uma fase CFC, designada como α , constituída primariamente de átomos de *A* com alguns átomos de *B* em solução sólida; e uma fase CCC, designada como β , constituída primariamente de átomos de *B* com alguns átomos de *A* em solução.

Mesmo se ambos os tipos de átomos tiverem a mesma estrutura cristalina, uma ou mais fases intermediárias poderão ser formadas se as eletronegatividades, os tamanhos atômicos ou as valências dos elementos forem muito diferentes.

Portanto, muitos sistemas binários produzem diagramas de fases mais complicados que os diagramas isomorfos. Esses sistemas contêm reações que envolvem três fases separadas, denominadas reações invariantes. A Figura 2.13 mostra as reações invariantes mais comuns.

CLASSE 1		
Monotética	$L_1 \rightarrow \alpha + L_2$	
Eutética	$L \rightarrow \alpha + \beta$	
Eutetóide	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	
CLASSE 2		
Sintética	$L_1 + L_2 \rightarrow \beta$	
Peritética	$\alpha + L \rightarrow \beta$	
Peritetóide	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	

Figura 2.13 – Reações de três fases mais importantes em diagramas de fases binários (Adaptada de ASKELAND & PHULÉ, 2003).

Cada uma dessas reações pode ser identificada em um diagrama por meio do seguinte procedimento:

- i. Localizar a linha horizontal no diagrama. Essa linha indica a presença de uma reação de três fases (reação invariante, pois $F=0$) e representa a temperatura na qual a reação ocorre sob condições de equilíbrio.
- ii. Localizar três pontos distintos na linha horizontal: os dois pontos extremos mais um terceiro ponto entre os dois. Este terceiro ponto representa a composição na qual a reação de três fases ocorre (este ponto não se posiciona necessariamente no centro).
- iii. Observar imediatamente acima e entre os pontos extremos, e identificar a fase ou fases presentes; observar abaixo e entre os pontos extremos, e identificar a fase ou fases presentes. Então, escrever na forma de reação a(s) fase(s) acima do ponto no qual ocorre a transformação para a(s) fase(s) abaixo do ponto. Comparar esta reação com aquelas da Figura 2.13 para identificá-la.

As reações eutética, peritética e monotética são partes do processo de solidificação.

Ligas para fundição ou soldagem frequentemente apresentam a vantagem do baixo ponto de fusão da reação eutética.

O diagrama de fases de ligas monotéticas contém uma abóbada ou um intervalo de miscibilidade, no qual duas fases líquidas coexistem.

No sistema Cu-Pb, as reações monotéticas produzem pequenos glóbulos de chumbo dispersos, os quais melhoram a usinabilidade das ligas de cobre.

As reações de três fases ocorrem à temperatura e composições fixas.

A regra das fases de Gibbs para essas reações é (à pressão constante):

$$F = I + C - P = 1 + 2 - 3 = 0 .$$

Ou seja, em um diagrama binário há dois componentes ($C=2$) e três fases ($P=3$) envolvidos na reação; quando três fases estão em equilíbrio durante a reação, não existe nenhum grau de liberdade ($F=0$). Por esse motivo, essas reações são conhecidas como *invariantes*.

A temperatura e a composição de cada fase envolvida na reação de três fases são fixadas.

b.1) Sistemas eutéticos²

Um dos tipos de diagramas de equilíbrio que podem existir quando há apenas uma solubilidade limitada no estado sólido é o diagrama de fases eutético, apresentado esquematicamente na Figura 2.14.

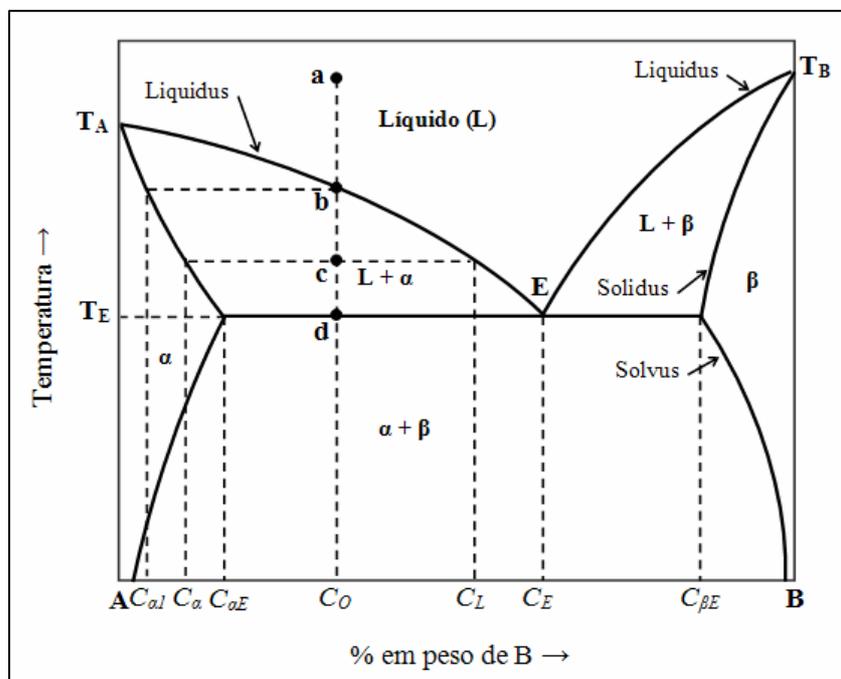


Figura 2.14 - Diagrama eutético esquemático.

Considerando-se a liga de composição C_O , no diagrama, pode-se fazer a seguinte análise:

- Na temperatura correspondente ao ponto a existe uma única fase, a fase líquida.
- Quando a liga é resfriada até a temperatura correspondente ao ponto b (temperatura liquidus), o primeiro sólido é formado, e sua composição é dada pela outra fronteira da região de duas fases, no ponto C_{al} .
- Resfriando-a até o ponto c , ter-se-á em equilíbrio uma fase sólida de composição C_{α} e um líquido de composição C_L .
- Como no caso do diagrama isomorfo, as quantidades relativas das duas fases em equilíbrio podem ser calculadas pela regra da alavanca, ou seja,

² O termo *eutético* tem origem na palavra grega “eutektos” e que quer dizer “capaz de ser fundida facilmente”.

Eutetóide também é um termo grego e significa “semelhante ao eutético”.

$$F_{\alpha} = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_{\alpha}} \quad , \quad F_L = \frac{C_0 - C_{\alpha}}{C_L - C_{\alpha}}$$

- Continuando o resfriamento do material abaixo do ponto c , mais sólido se forma e a composição do líquido varia segundo a linha liquidus até o ponto E , que é chamado de *ponto eutético*; enquanto a composição do sólido α varia segundo a linha solidus.
- Com uma retirada adicional de calor do sistema, o líquido eutético de composição C_E se solidifica isotermicamente à temperatura eutética T_E . Esta transformação de fase é denominada reação eutética. É uma invariante do sistema, pois como três fases estão em equilíbrio durante a solidificação do líquido eutético, não há nenhum grau de liberdade. A temperatura, a composição da fase líquida e as composições de ambas as fases sólidas (α e β) são fixas.
- Depois que o líquido eutético se solidifica completamente, a temperatura reinicia a cair. A solubilidade de B em A e de A em B cai com a redução da temperatura abaixo de T_E ; o excesso de B se precipita durante o resfriamento e a composição da fase segue a linha solvus ou linha de máxima solubilidade. Os átomos de B em excesso, que não mais se dissolvem em α à temperatura mais baixa, não são rejeitados na forma de B puro, visto que, como está indicado no diagrama, A é solúvel em B até certa proporção; o precipitado é na realidade uma solução β .
- A microestrutura no estado sólido de um material de composição C_0 no diagrama será uma mistura íntima das fases α e β (material eutético) e pode se apresentar sob a forma de placas finas (da ordem de um micrão) ou de partículas finíssimas. Um material de composição entre $C_{\alpha E}$ e C_E é chamado hipoeutético e, em geral, terá uma microestrutura formada de α primário (α formado acima de T_E) em matriz de eutético. Um material de composição entre C_E e $C_{\beta E}$ é denominado hipereutético e, em geral, terá uma microestrutura formada de β primário em matriz de eutético.

b.1.1) Desenvolvimento da microestrutura em ligas eutéticas em condições de equilíbrio

Dependendo da composição, os sistemas eutéticos binários podem apresentar vários tipos de microestruturas para o resfriamento lento, os quais serão estudados a seguir, utilizando-se o sistema Pb-Sn:

- i. A liga possui uma composição que varia entre a de um componente puro e a solubilidade sólida máxima para esse componente à temperatura ambiente (20°C), conforme exemplificado na Figura 2.15.

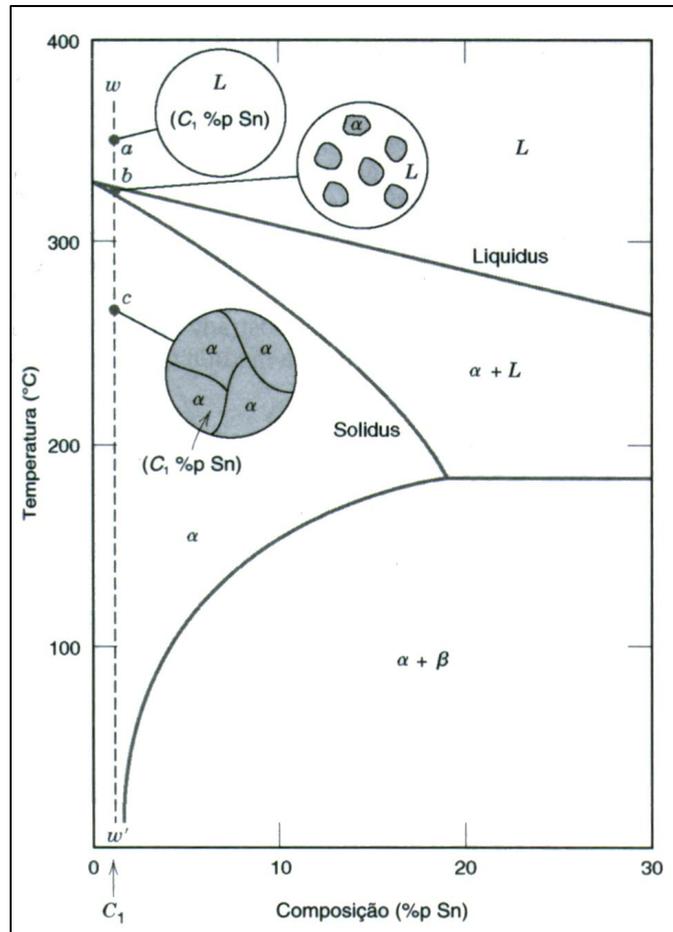


Figura 2.15 - Representação esquemática das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga Pb-Sn com composição C_1 .

- Para o diagrama Pb-Sn, apresentado na Figura 2.13, essas ligas se situam entre 0 e 2%Sn (ligas ricas em Pb - fase α) e 99 a 100%Sn (ligas ricas em Sn - fase β), aproximadamente.
- À medida que a liga de composição C_1 na Figura 2.13 é resfriada lentamente a partir de uma temperatura dentro da região de fase líquida, ela permanece totalmente líquida e com a mesma composição C_1 até que a linha liquidus seja atingida (~ 330°C), quando a fase sólida α começa a se formar.
- Com o prosseguimento do resfriamento, maior quantidade de fase α vai se formando, com as composições das fases líquida e sólida seguindo, respectivamente, as linhas liquidus e solidus.
- A solidificação termina no ponto onde a linha vertical cruza com a linha solidus.

- A liga a partir daí é policristalina, formada somente por fase α com composição C_1 , e nenhuma alteração subsequente irá ocorrer com o resfriamento até a temperatura ambiente.
- ii. A liga possui uma composição que varia entre o limite de solubilidade á temperatura ambiente (de Pb em Sn ou de Sn em Pb) e a solubilidade sólida máxima na temperatura eutética (composição eutética), conforme exemplificado na Figura 2.16.

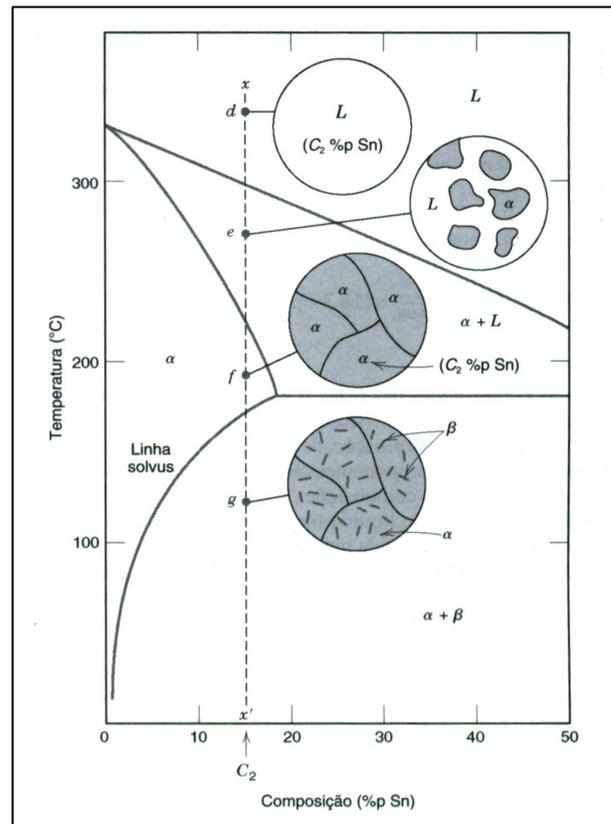


Figura 2.16 - Representação esquemática das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga Pb-Sn com composição C_2 .

- Para o diagrama Pb-Sn, apresentado na Figura 2.16, essas ligas se situam, aproximadamente, entre 2%Sn e 18,3%Sn (para ligas ricas em Pb - fase α) e entre 97,8%Sn e 99%Sn (para ligas ricas em Sn - fase β).
- À medida que a liga de composição C_2 na Figura 2.16 é resfriada lentamente a partir de uma temperatura dentro da região de fase líquida até a linha solvus ($\sim 225^\circ\text{C}$), as alterações que ocorrem são similares ao caso anterior, ao se passar pelas regiões de fases correspondentes.
- Acima da linha solvus (ponto f , por exemplo) a liga se apresenta totalmente constituída de fase sólida α ; ao se cruzar a curva solvus ($\sim 180^\circ\text{C}$), a solubilidade da fase α é

excedida, resultando na formação de pequenas partículas da fase β (essa microestrutura é mostrada esquematicamente pelo ponto *g*).

- Com o prosseguimento do resfriamento, as partículas de β aumentarão de tamanho, pois a fração dessa fase aumenta ligeiramente com a diminuição da temperatura (conforme regra da alavanca).

iii. A liga possui composição eutética.

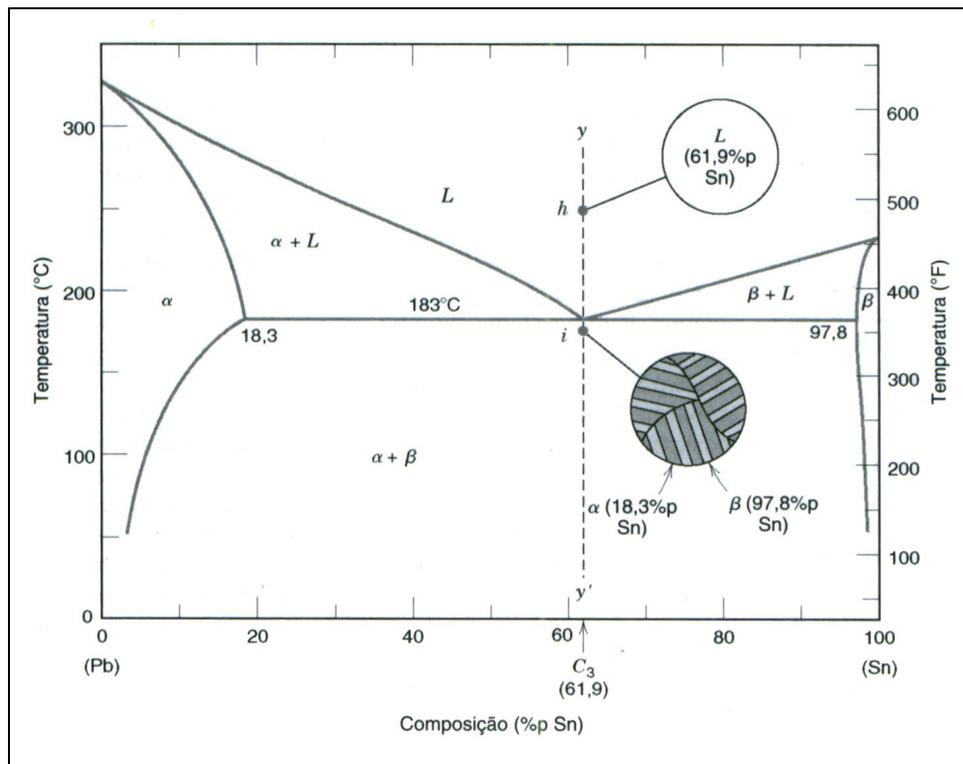
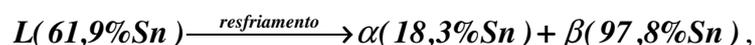


Figura 2.17 - Representação esquemática das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga Pb-Sn com composição C_3 .

- Para o diagrama Pb-Sn, apresentado na Figura 2.17, a liga eutética possui a composição C_3 (61,9%Sn-18,1%Pb).
- À medida que essa liga é resfriada lentamente a partir de uma temperatura dentro da região de fase líquida, nenhuma alteração ocorre até que a temperatura eutética (183°C) seja atingida.
- Ao cruzar a isoterma eutética, o líquido se transforma integralmente nas duas fases sólidas, α e β . Essa transformação pode ser representada pela reação



onde as composições das fases α e β são dadas pelos pontos extremos da isoterma eutética.

- Durante essa transformação, ocorre a redistribuição por difusão atômica dos componentes Pb e Sn, pois as fases α e β possuem composições diferentes entre si, e ambas também são diferentes da composição do líquido.
- A microestrutura do sólido resultante da transformação eutética consiste em camadas alternadas das fases α e β , que se formam simultaneamente (caracterizada pelo detalhe mostrado no ponto *i* da figura), e é denominada estrutura eutética.
- O resfriamento subsequente da liga de uma posição imediatamente abaixo do eutético até a temperatura ambiente resultará apenas em pequenas alterações tanto microestruturas como nas composições das duas fases α e β .
- A Figura 2.18 mostra o eutético em camadas α - β crescendo para dentro e substituindo a fase líquida. O processo de difusão ocorre por difusão no líquido imediatamente à frente da interface eutético-líquido. As setas indicam as direções de difusão dos átomos de chumbo e de estanho; os átomos de chumbo se difundem em direção às camadas da fase α , uma vez que essa fase é rica em chumbo; de maneira oposta, os átomos de estanho se difundem em direção às camadas da fase β , rica em estanho.

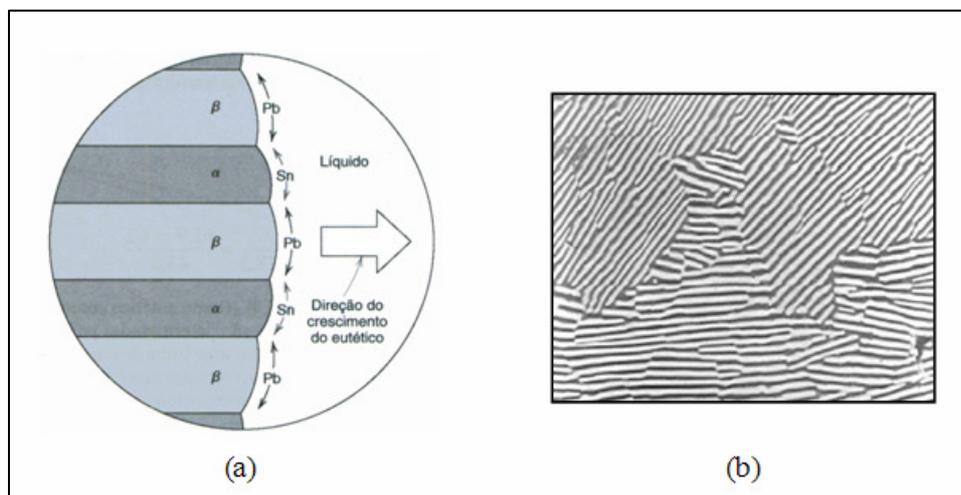


Figura 2.18 - Representação esquemática da formação da estrutura eutética para o sistema Pb-Sn (a) (Adaptada de CALLISTER, 2002); Microfotografia mostrando a microestrutura lamelar de uma liga do sistema Ni-Ni₃Si com composição eutética (b).

iv. A liga possui uma composição que quando resfriada cruza a isoterma eutética, com exceção da composição eutética, conforme indicado na Figura 2.19.

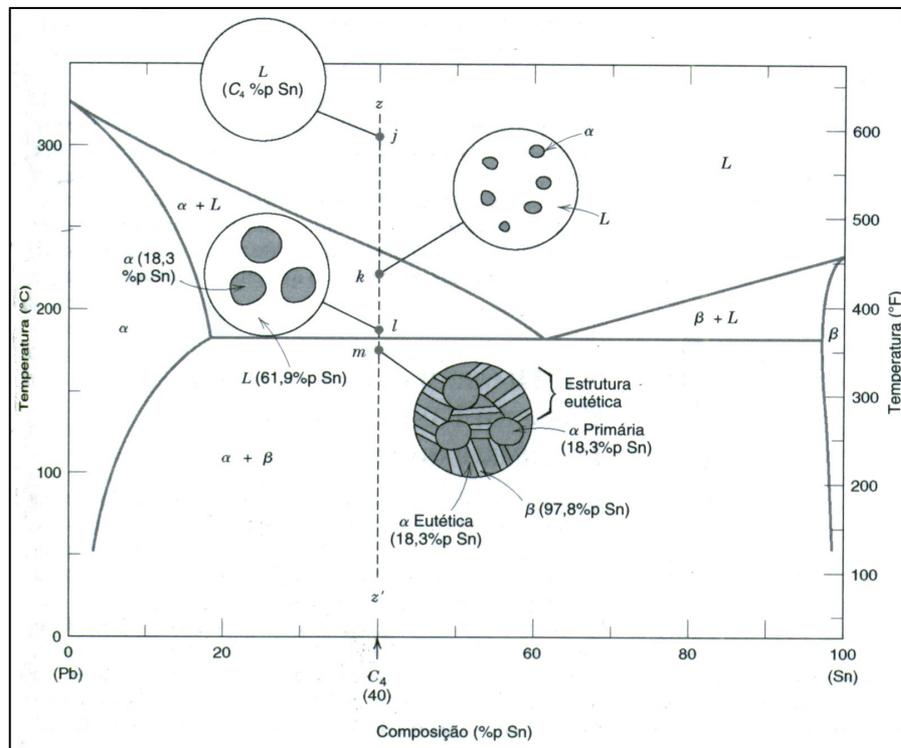


Figura 2.19 - Representação esquemática das microestruturas em condições de equilíbrio para uma liga Pb-Sn com composição C₄.

- Para o diagrama Pb-Sn, apresentado na Figura 2.19, essas ligas se situam entre aproximadamente 18,3%Sn e 97,8%Sn, com exceção da liga com 61,9%Sn, que é a liga eutética. As ligas à esquerda do ponto eutético (entre 18,3%Sn e 61,9%Sn) são denominadas ligas hipoeutéticas, e às posicionadas à direita do ponto eutético (entre 61,9%Sn e 97,8%Sn) são conhecidas por ligas hipereutéticas.
- À medida que a liga de composição C₄ (40%Sn-60%Pb) é resfriada lentamente a partir de uma temperatura dentro da região de fase líquida (~ 310°C), correspondente ao ponto *j*, o desenvolvimento microestrutural é similar àquele apresentado pelo segundo caso, até o ponto *l*; de tal modo que imediatamente antes da isoterma eutética, as fases α e líquida estão presentes e possuem composições de aproximadamente 18,3 e 61,9%Sn, respectivamente, conforme determinadas pela regra da horizontal.
- À medida que a temperatura for reduzida para imediatamente abaixo daquela do eutético, a fase líquida, que possui a composição do eutético, se transformará na estrutura eutética; e a fase α que se formou durante o resfriamento através da região α + L, sofrerá

alterações de menor importância. Essa microestrutura está representada esquematicamente no detalhe ilustrado no ponto *m*.

- A fase α , portanto, estará presente tanto na estrutura eutética, denominada α eutética, como na fase que se formou durante o resfriamento através do campo das fases $\alpha + L$, conhecida por α primária, as quais estão mostradas no detalhe do ponto *m* da figura.
- Considerando que o termo microconstituente significa um elemento da microestrutura que possui uma estrutura característica e identificável, no caso dessas ligas e para as temperaturas abaixo da isoterma eutética, existem dois microconstituintes: a fase α primária e a estrutura eutética; este último, embora seja uma mistura de duas fases, pois possui uma estrutura lamelar distinta, com uma razão fixa entre as duas fases.

b.2) Sistemas peritéticos³

Um terceiro tipo de diagrama binário simples é o diagrama representativo dos sistemas peritéticos; a Figura 2.20 mostra um diagrama peritético esquemático.

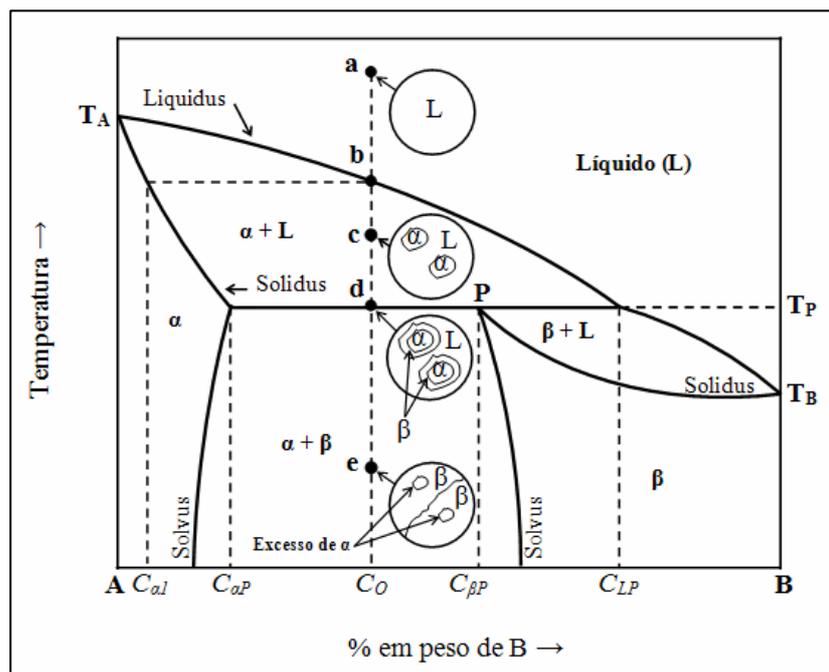


Figura 2.20 - Diagrama peritético esquemático.

³ O termo *peritético* é derivado da palavra grega “peri”, que significa “em torno de”. *Peritetóide* é um termo grego que significa “semelhante ao peritético”.

- O diagrama peritético contém três regiões de duas fases, e a regra da alavanca é aplicável em cada uma dessas regiões.
- Em uma reação peritética típica, um material de composição global C_O , que no ponto a é constituído de uma única fase líquida, se transforma em $\alpha + L$ durante o resfriamento (região que contém o ponto b). À temperatura peritética T_P , a fase α de composição $C_{\alpha E}$ e a fase líquida de composição C_{LP} reagem para produzir a fase β de composição $C_{\beta P}$ (ponto c).
- O uso da regra da alavanca no domínio $\alpha + \beta$ logo abaixo de T_P , mostra que α não é todo consumido pela reação peritética, a menos que a composição global C_O do material seja igual ou maior que $C_{\beta P}$. A fração do material que se mantém como α logo abaixo de T_P é:

$$F_{\alpha} = \frac{C_{\beta P} - C_O}{C_{\beta P} - C_{\alpha P}}$$

- Na composição peritética $C_{\beta P}$, toda a fase α e todo o líquido, presentes logo acima de T_P , são consumidos para produzir uma fase única β presente logo abaixo de T_P .
- Observa-se no diagrama da Figura 2.20, que após a reação peritética a composição da fase β produzida segue a linha solvus e um precipitado dessa fase se forma em torno de α .

Como a reação peritética envolve os cristais de fase α (os cristais de α ficam isolados do líquido em função da formação de uma camada de β), o estabelecimento do equilíbrio em um desses sistemas é bastante difícil, a não ser que as experiências sejam prolongadas de modo que os reagentes possam difundir através da camada de β .

A reação peritética é invariante do sistema ($F = 0$).

Exemplos de diagramas de equilíbrio peritéticos simples são raros; entretanto, a reação peritética é bastante comum como uma parte de diagramas de equilíbrio de fases mais complicados, especialmente quando os pontos de fusão dos componentes são muito diferentes.

A Figura 2.21 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Zn, o qual destaca dois pontos peritéticos, sendo um para a liga 78,6%Zn-21,4%Cu (percentagem em peso) à temperatura de 598°C (ponto P_2), e o outro para a liga 73,5%Zn-26,5%Cu à temperatura de 695°C (Ponto P_1), aproximadamente.

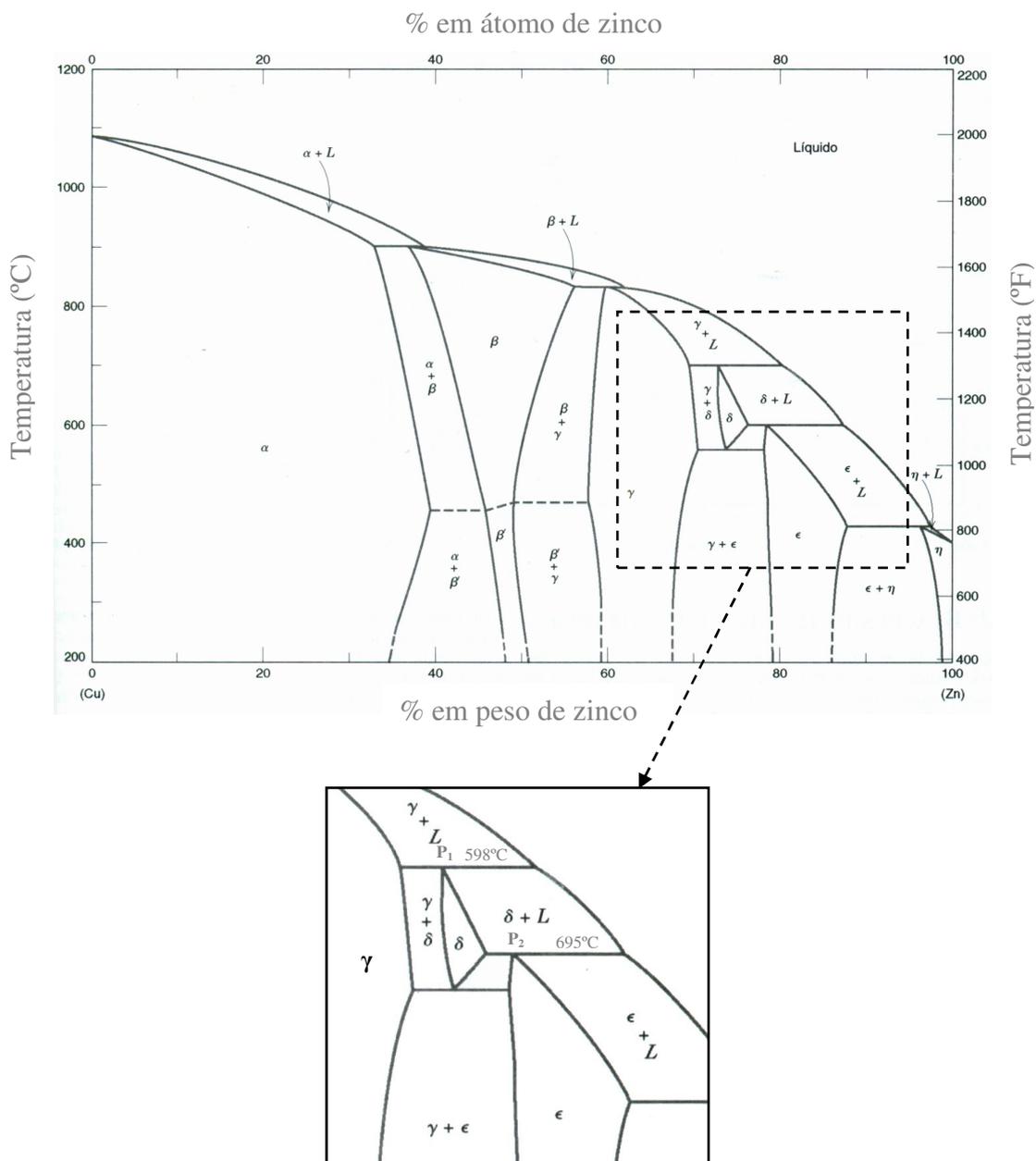


Figura 2.21 – Diagrama Cu-Zn, com destaque para a região contendo dois pontos peritéticos (Adaptada de ASM METALS HANDBOOKS, 1992).

c) Diagramas de fases com mais de uma reação invariante

Os diagramas de fases isomorfos discutidos até agora são relativamente simples, pois possuem apenas duas fases sólidas, as quais algumas vezes são chamadas de *soluções sólidas terminais*, pois existem ao longo de faixas de composição próximas às extremidades de concentração do diagrama de fases.

Os diagramas de equilíbrio mais complexos frequentemente apresentam *fases intermediárias*, além daquelas de composições extremas, como também mais de uma

reação invariante. Este é o caso para o sistema Cu-Zn, cujo diagrama é mostrado na Figura 2.19, e para o sistema Mg-Pb, apresentando o digrama ilustrado pela Figura 2.22.

No diagrama Cu-Zn, além dos pontos invariantes, existem seis soluções sólidas diferentes, sendo duas soluções *sólidas terminais* (α e η) e quatro *soluções sólidas intermediárias* (β , γ , δ e ϵ); a fase β' é conhecida por *solução sólida ordenada*, na qual os átomos de cobre e de zinco estão situados em um arranjo específico e ordenados dentro de cada célula unitária; as linhas tracejadas indicam que as suas posições relativas não foram determinadas com exatidão, pois a baixas temperaturas as taxas de difusão são muito lentas e, dessa forma, são necessários tempos irregularmente muito longos para que as condições de equilíbrio sejam atingidas.

Para alguns sistemas, em vez de soluções sólidas, podem ser encontrados compostos intermetálicos. A Figura 2.22 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema Mg-Pb, onde a fase intermediária é um composto intermetálico, o Mg_2Pb ; o magnésio e o chumbo em excesso não são solúveis nesse composto.

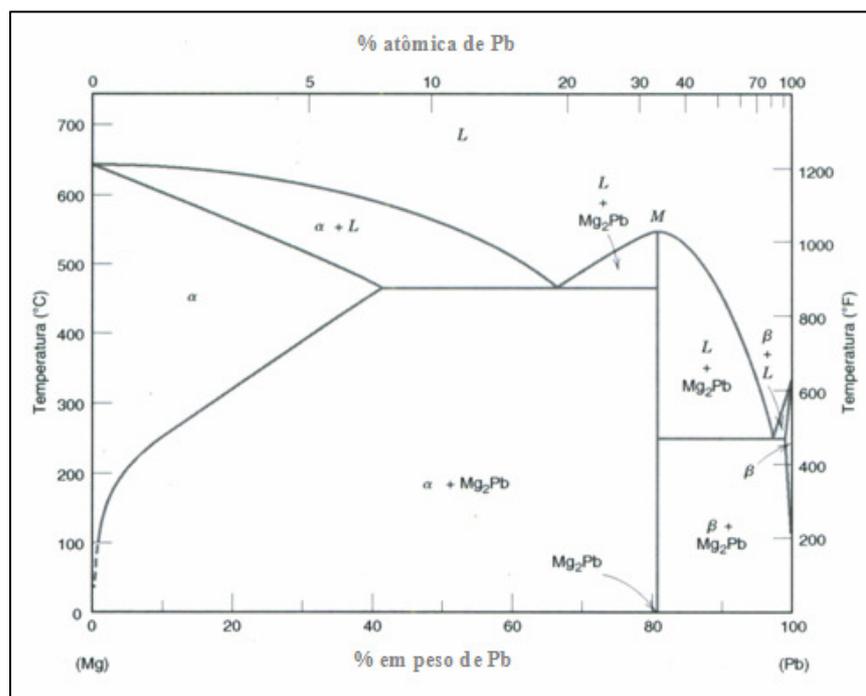


Figura 2.22 – Diagrama de equilíbrio Mg-Pb (Adaptada de METALS HANDBOOKS - ASM, 1992).

b.4) Transformações de fases congruentes

As transformações de fases onde não existem alterações na composição do material são denominadas transformações congruentes. Exemplos: as transformações alotrópicas e a fusão de materiais puros.

As transformações de fases incongruentes, pelo contrário, caracterizam-se por apresentarem alteração na composição de pelo menos uma das fases. Exemplos: as reações eutéticas e eutetóides, e a fusão de uma liga que pertence a um sistema isomorfo.

2.3.3 Diagramas Ternários

Muitos sistemas metálicos e cerâmicos são baseados em três ou mais componentes. Para os sistemas metálicos que apresentam três componentes, tem-se uma liga ternária.

Um sistema ternário sob pressão constante possui um máximo de quatro fases coexistindo em equilíbrio, e isto definirá um ponto invariante.

Para descrever as mudanças na estrutura com a variação de temperatura nesses sistemas, deve-se construir um diagrama de fases com três dimensões. A Figura 2.23 mostra um diagrama de fases ternário hipotético contendo os elementos A , B e C , apresentando eutéticos binários nas três faces (dois nas faces visíveis e um na face correspondente aos elementos B e C , que está por trás da figura).

A análise de um diagrama ternário é muito difícil; entretanto, as informações podem ser extraídas desse diagrama por meio de um outro diagrama em duas dimensões. Para isso, podem ser utilizados vários métodos, incluindo-se o *mapa liquidus* e o *mapa isotérmico*.

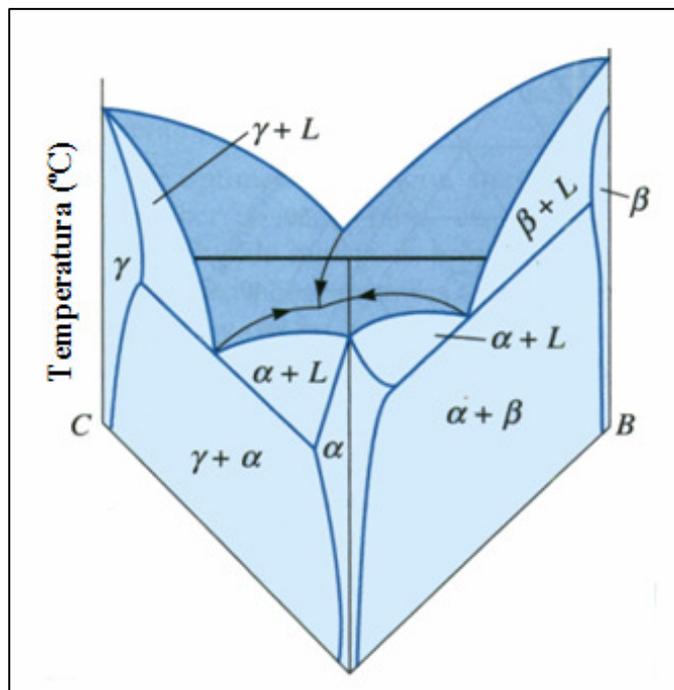


Figura 2.23 – Diagrama de fases ternário hipotético (Adaptada de ASKELAND & PHULÉ, 2003).

a) Mapa liquidus

Observa-se na Figura 2.23, que a área mais escura representa o início da solidificação do material. Essas temperaturas podem ser relacionadas a cada composição da liga por meio de um diagrama triangular, tal como mostrado na Figura 2.24, onde as linhas liquidus estão projetadas como contornos isotérmicos.

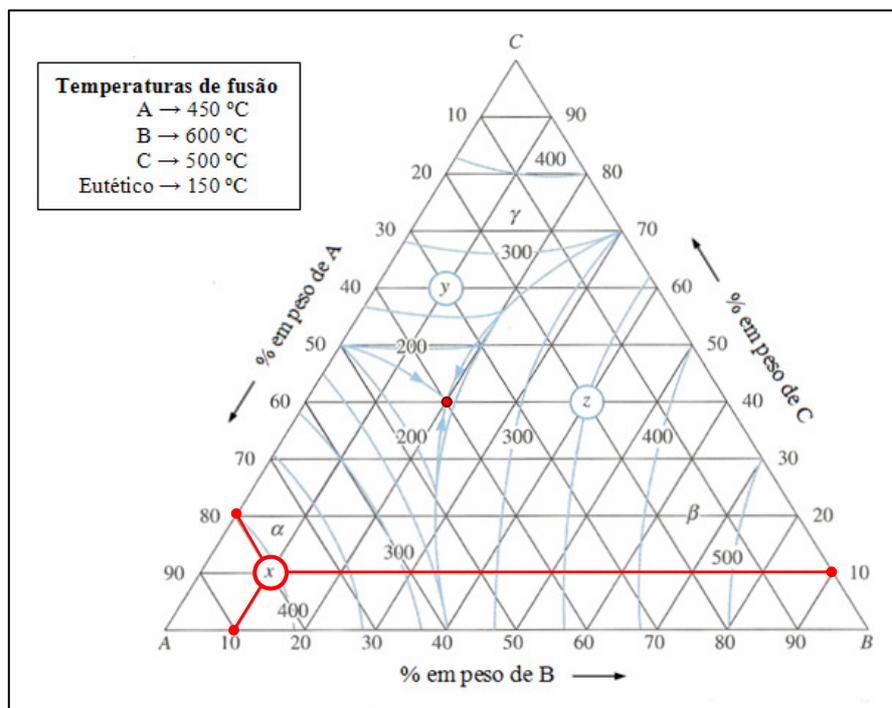


Figura 2.24 – Mapa liquidus do diagrama de fase ternário hipotético (Adaptada de ASKELAND & PHULÉ, 2003).

Esta representação também é útil para fornecer a temperatura de início de solidificação do material, bem como a identidade da fase primária que se forma durante a solidificação para algumas composições do material.

Na Figura 2.24, o ponto *x*, por exemplo, corresponde à liga de composição 80%A-10%B-10%C, e a temperatura de início de solidificação dessa liga está um pouco acima de 400°C, com a formação da fase α ; o ponto *y* corresponde à liga de composição 30%A-10%B-60%C, com a temperatura de início de solidificação em torno de 250°C, com formação da fase γ ; e o ponto *z*, à liga 20%A-40%B-40%C, com início de solidificação em 300 °C, formando-se a fase β . O ponto eutético encontra-se à temperatura de 150°C e sua composição é 40%A-20%B-40%C.

b) Mapa isotérmico (corte isotérmico)

Este diagrama mostra as fases presentes no material a uma dada temperatura. É útil, portanto, para fornecer as fases presentes, suas composições e quantidades na temperatura estudada. A Figura 2.25, ilustra um mapa isotérmico obtido do diagrama ternário da Figura 2.23.

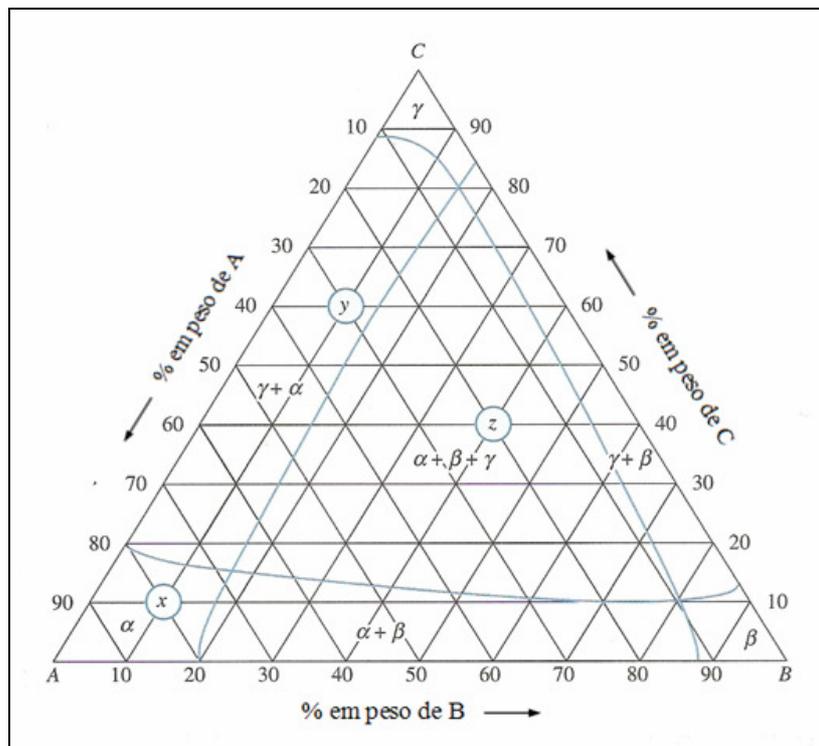


Figura 2.25 – Mapa isotérmico do diagrama de fases ternário hipotético (Adaptada de ASKELAND & PHULÉ, 2003).

Na temperatura a que se refere o diagrama, os pontos x , y e z correspondem às ligas de composições anteriormente indicadas, e são formadas, respectivamente, pelas fases α , $\gamma+\alpha$ e $\alpha+\beta+\gamma$.

A Figura 2.26 mostra o mapa isotérmico à 650°C do diagrama Fe-Ni-Cr.

A representação e interpretação dos diagramas ternários podem ser bastante complexas, pois se passa a ter uma variável a mais nesses sistemas, ou seja, para que se possa fixar a composição de um sistema ternário, é necessário conhecer o teor de dois componentes, enquanto que em um sistema binário, bastava conhecer a de um deles.

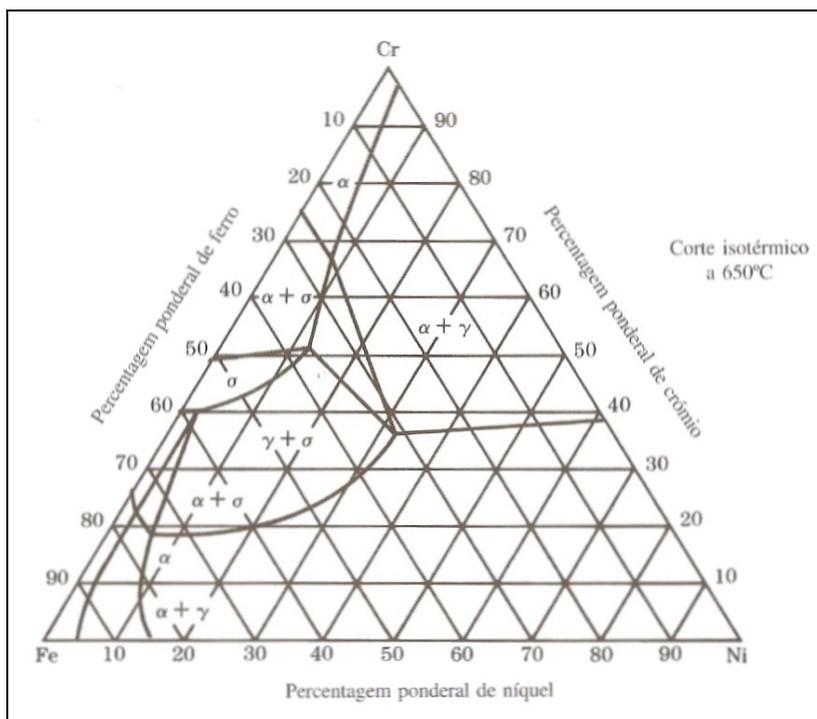


Figura 2.26 – Mapa isotérmico do diagrama de fases do sistema Fe-Ni-Cr (Adaptada de SMITH, 1998).

Diagramas pseudobinários

Às vezes fica muito mais fácil, no caso de uma liga ternária, construir e interpretar um diagrama considerando-se um dos componentes fixos. Esses diagramas são conhecidos como *pseudobinários*.

A Figura 2.27 mostra vários diagramas Fe-C, com teores diferentes de cromo. Apenas o primeiro é um binário verdadeiro, pois todos os outros contém cromo.

Pode-se perceber da Figura 2.27 que, conforme aumenta o teor de cromo no aço, o teor de carbono da composição eutetóide diminui progressivamente, e a temperatura do eutetóide também se altera.

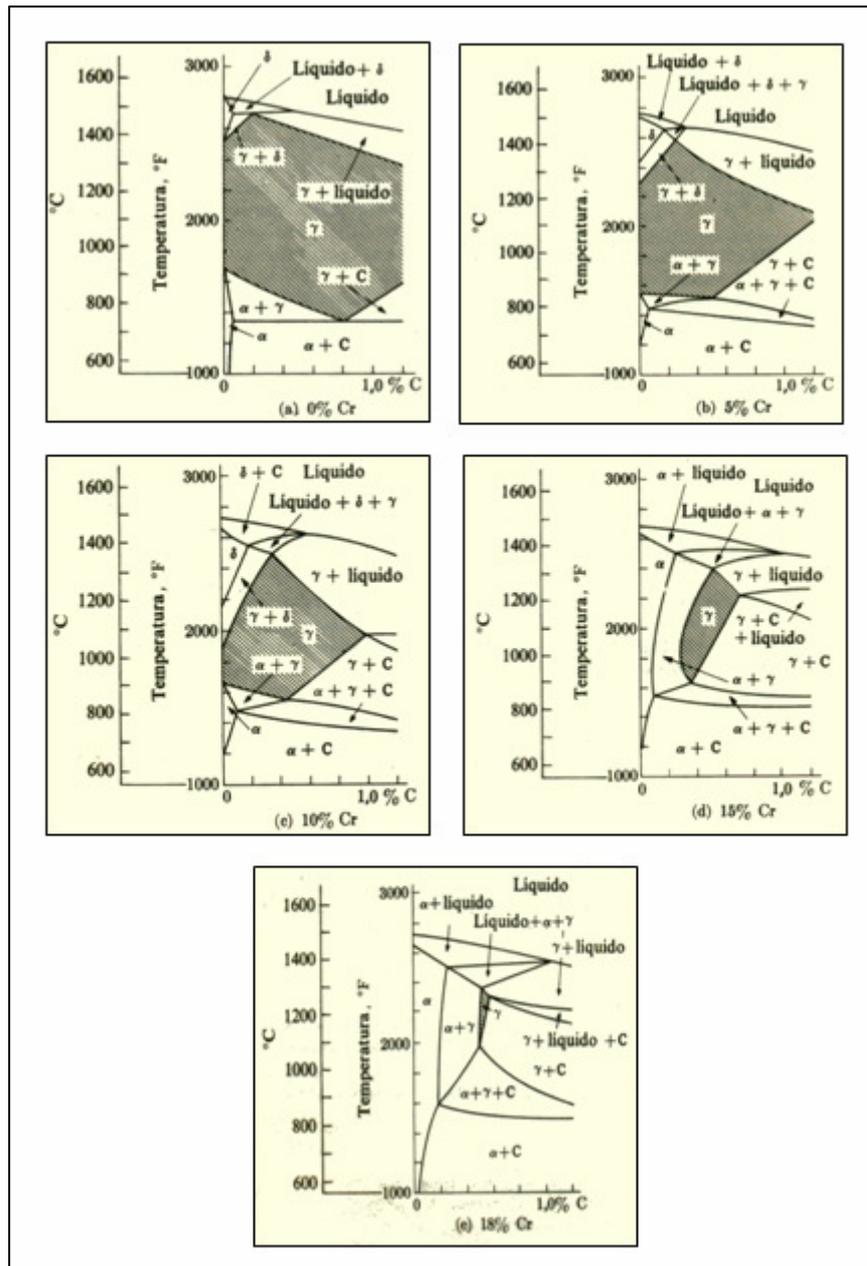


Figura 2.27 – Pseudobinários no diagrama Fe-Cr-C (Adaptada de VAN VLACK, 1970).

ANEXO - Diagramas binários que serão utilizados em exercícios diversos (ASM, 1992; VAN VLACK, 1970; SMITH, 1998) .

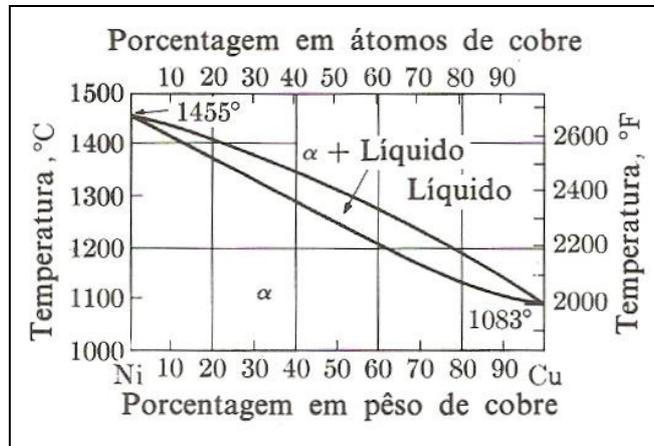


Figura 2.28 – Diagrama de equilíbrio Cu-Ni.

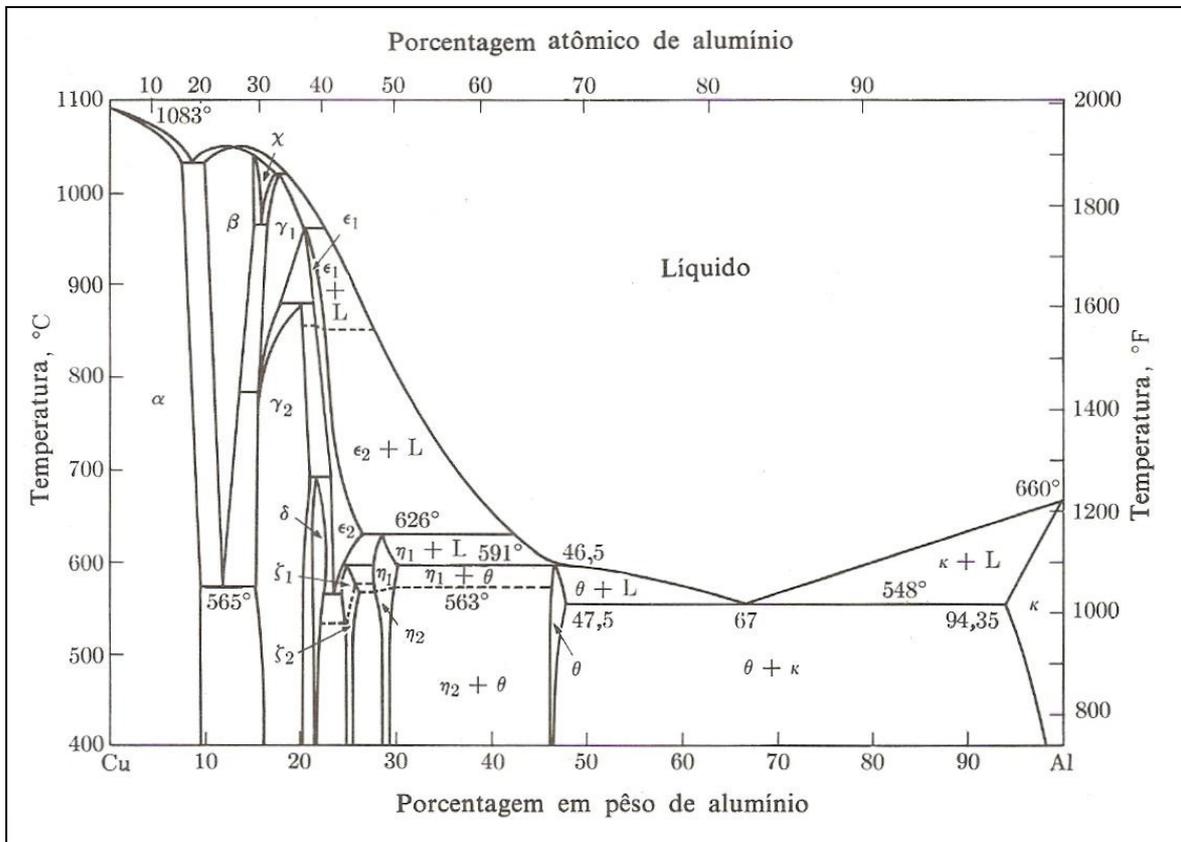


Figura 2.29 – Diagrama de equilíbrio Cu-Al.

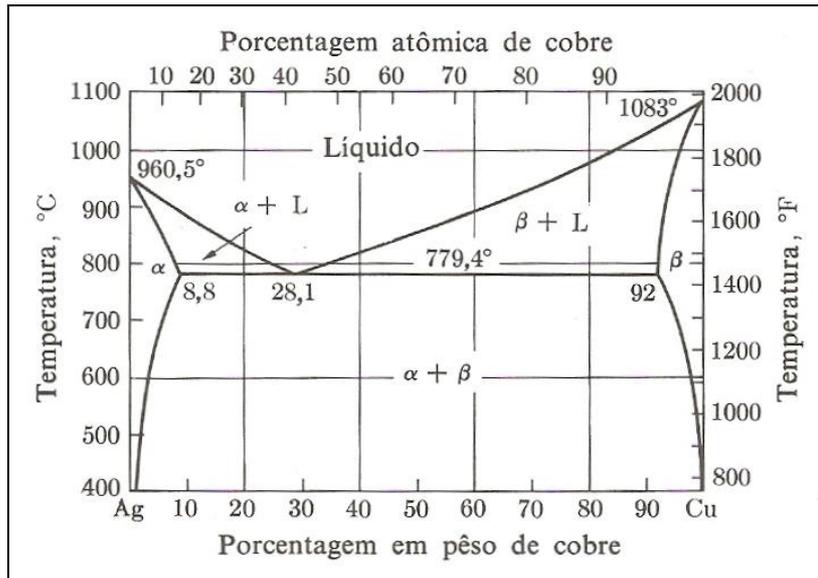


Figura 2.30 – Diagrama de equilíbrio Ag-Cu.

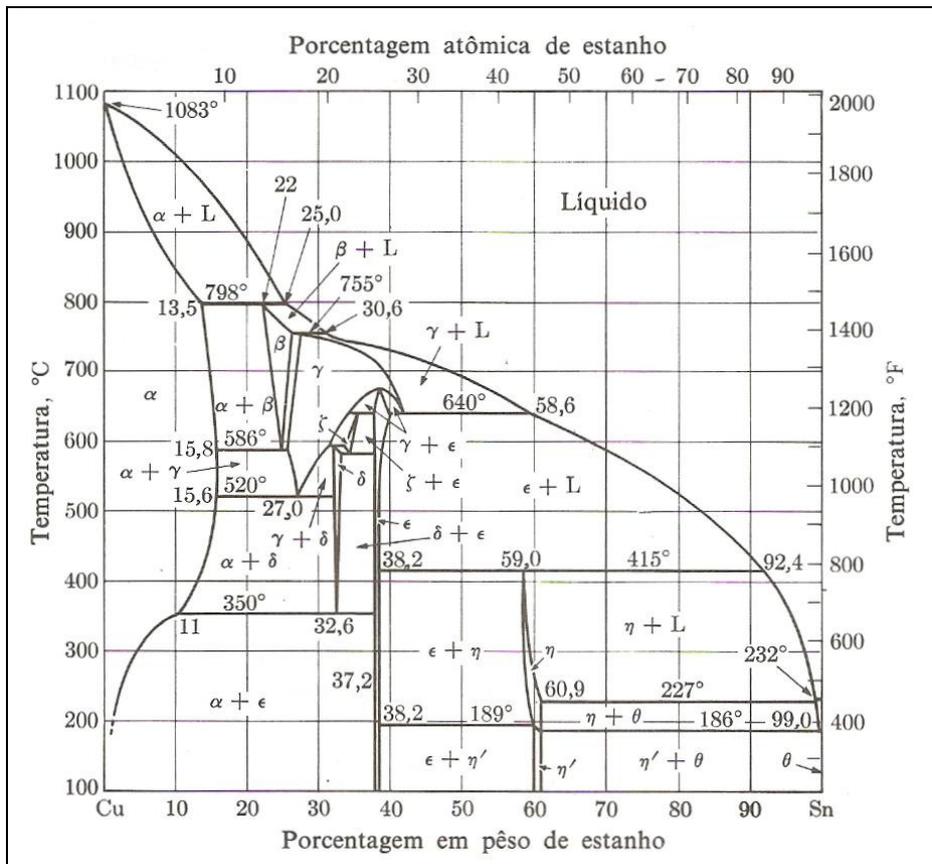


Figura 2.31 – Diagrama de equilíbrio Cu-Sn.

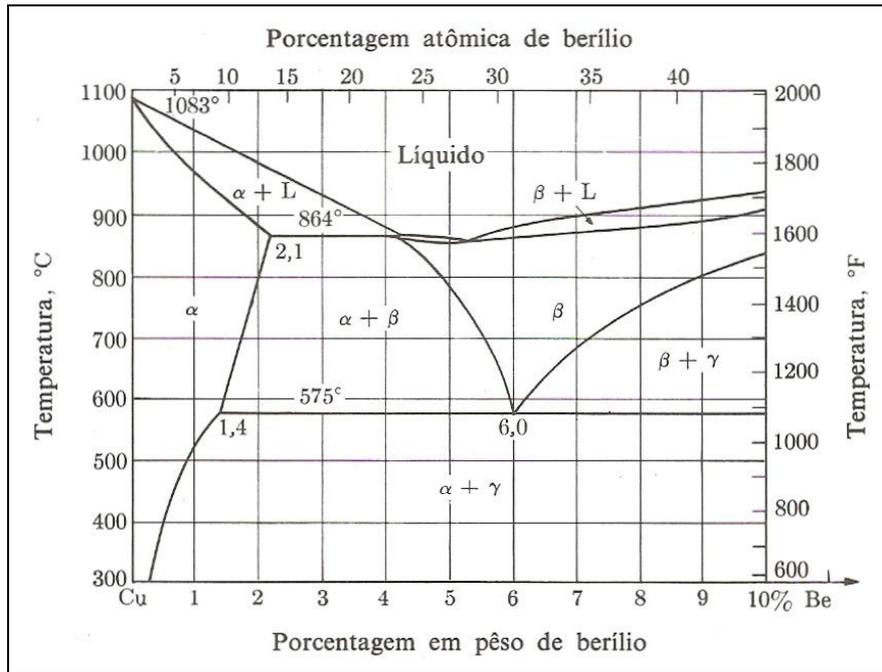


Figura 2.32 – Diagrama de equilíbrio Cu-Be.

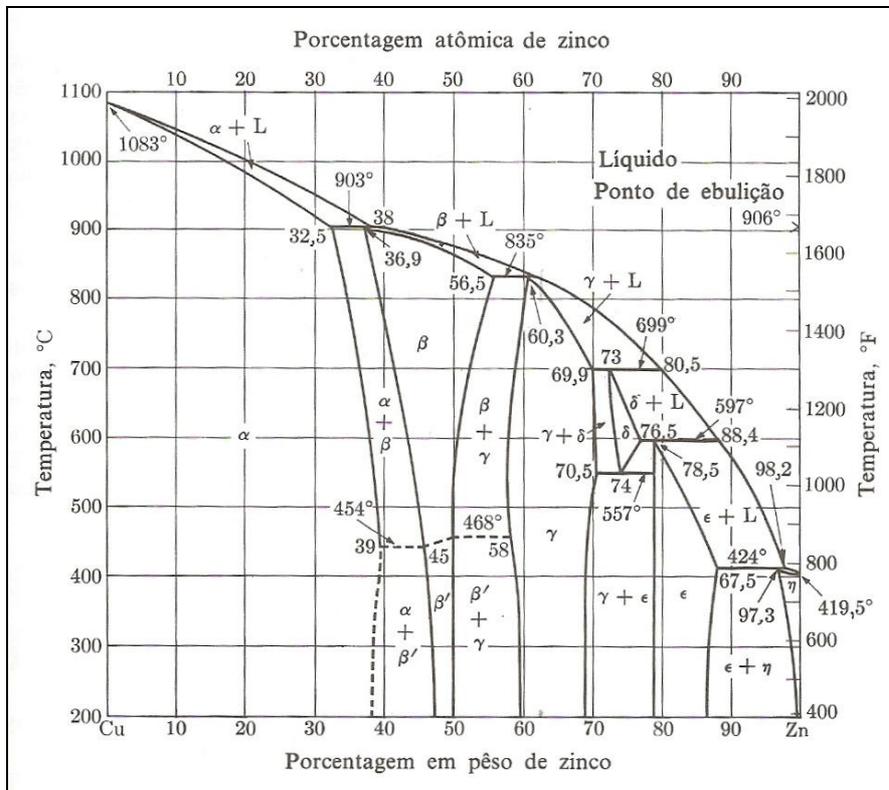


Figura 2.33 – Diagrama de equilíbrio Cu-Zn.

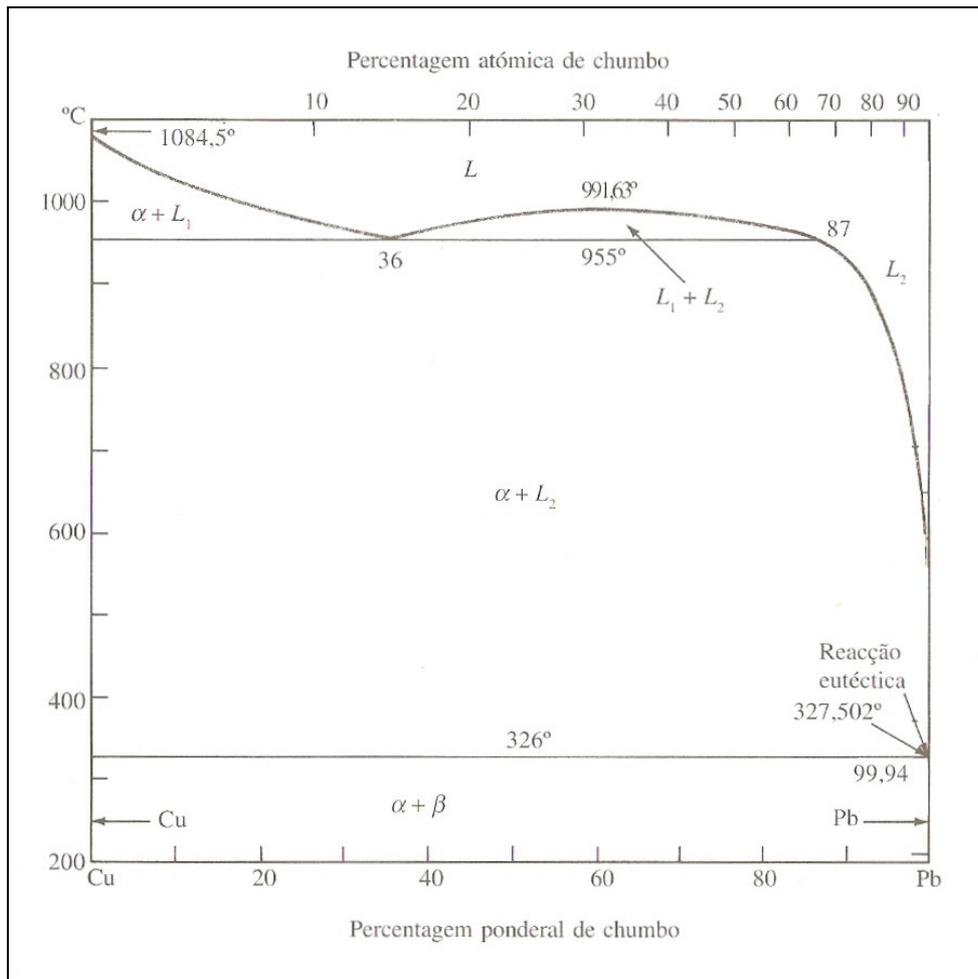


Figura 2.34 – Diagrama de equilíbrio Cu-Pb.

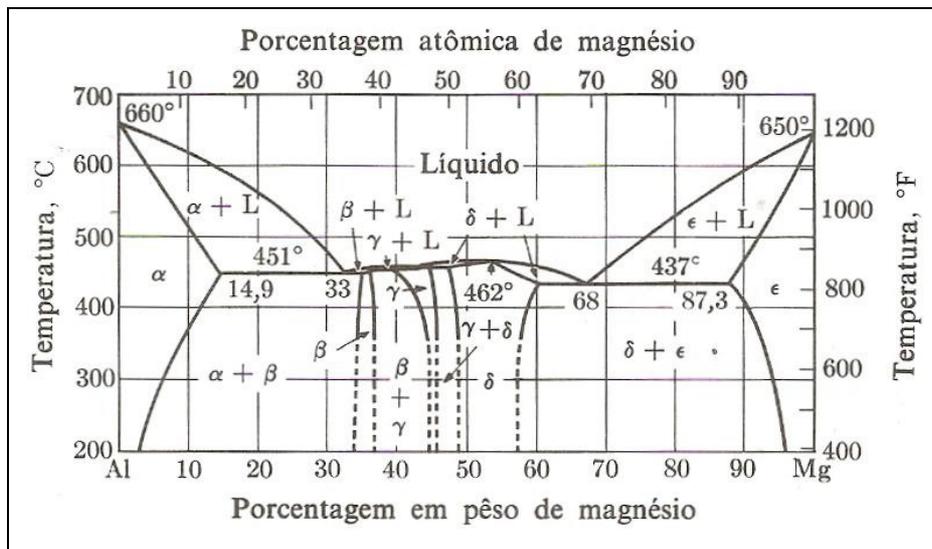


Figura 2.35 – Diagrama de equilíbrio Al-Mg.

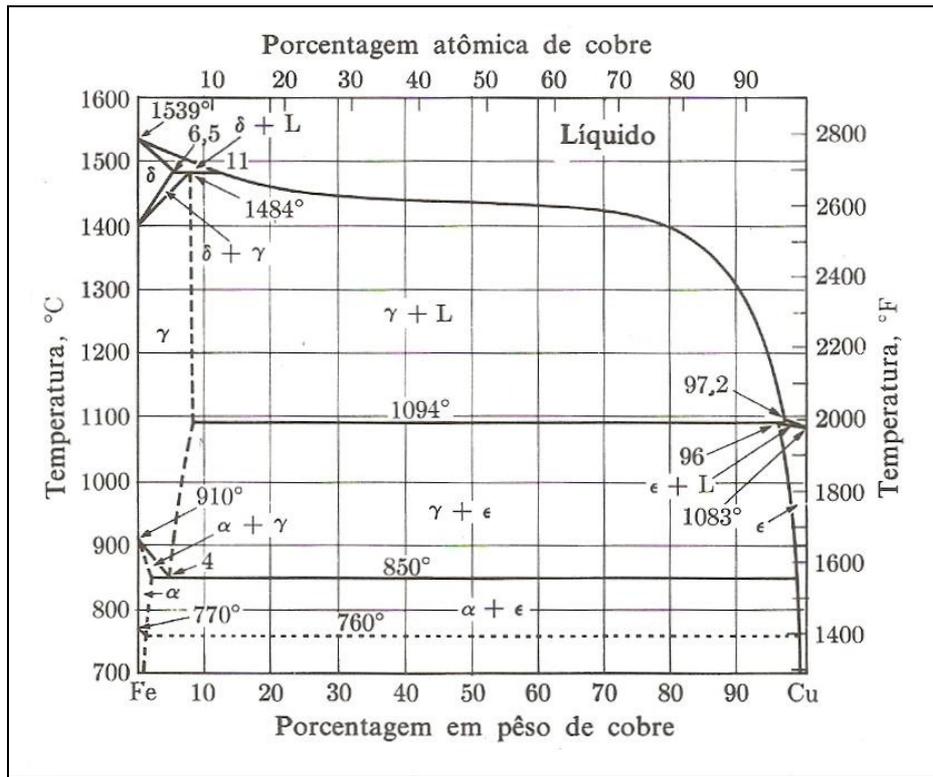


Figura 2.36 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cu.

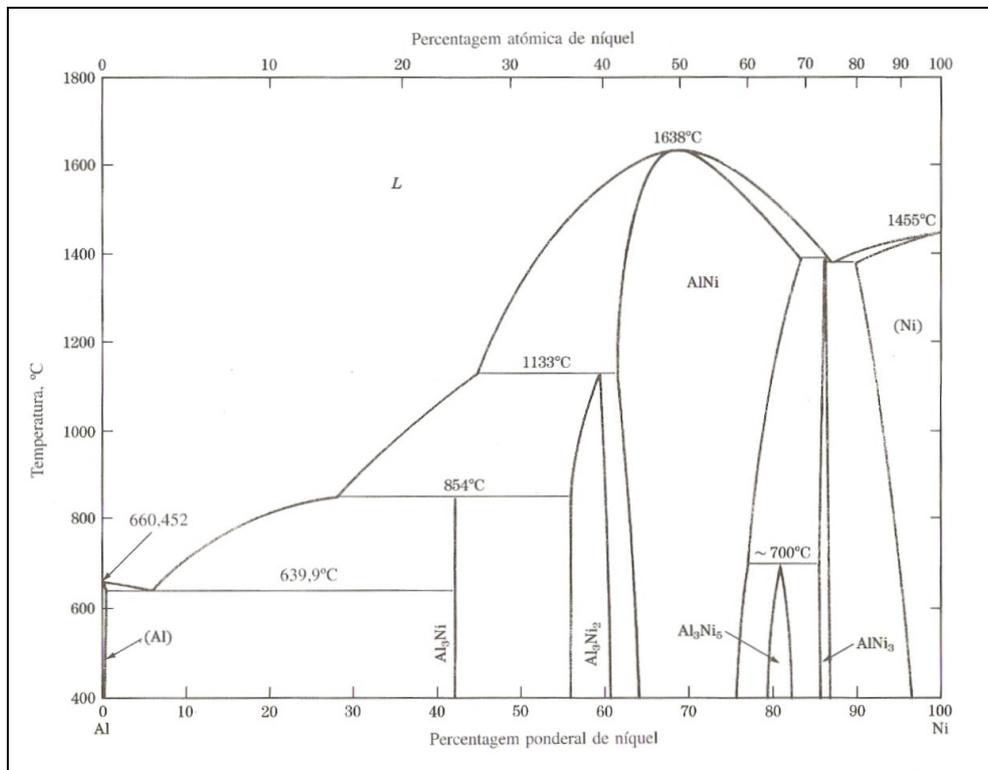


Figura 2.37 – Diagrama de equilíbrio Al-Ni.

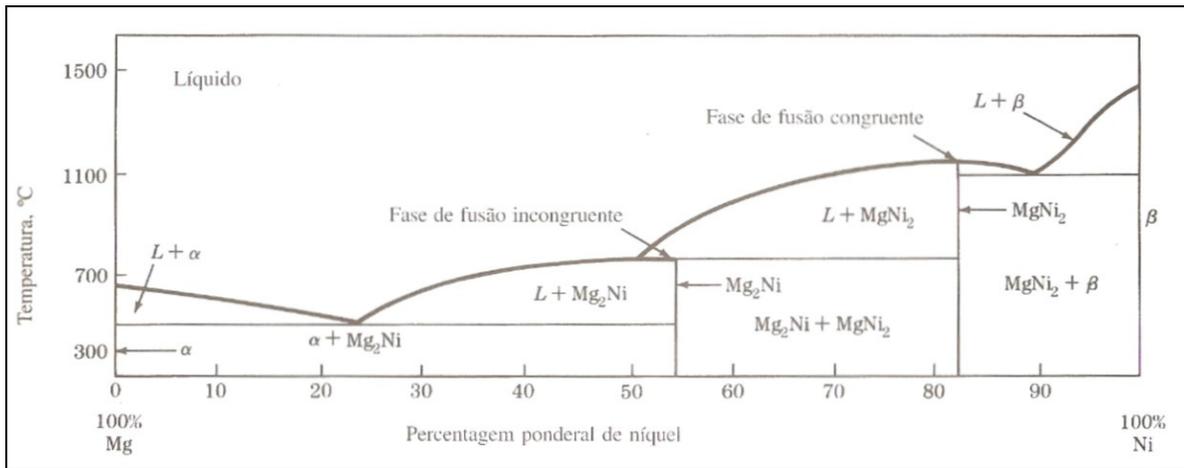


Figura 2.38 – Diagrama de equilíbrio Mg-Ni.

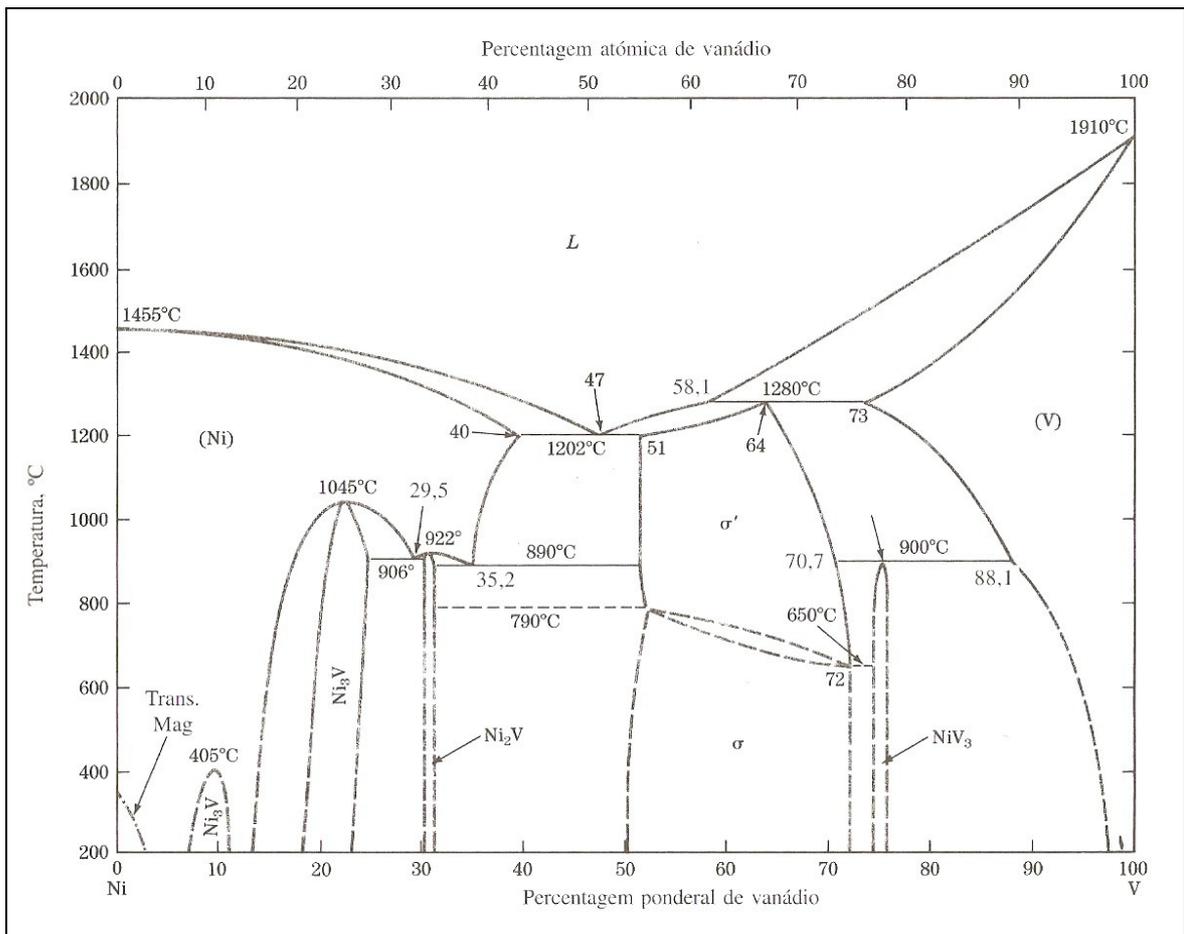


Figura 2.39 – Diagrama de equilíbrio Ni-V.

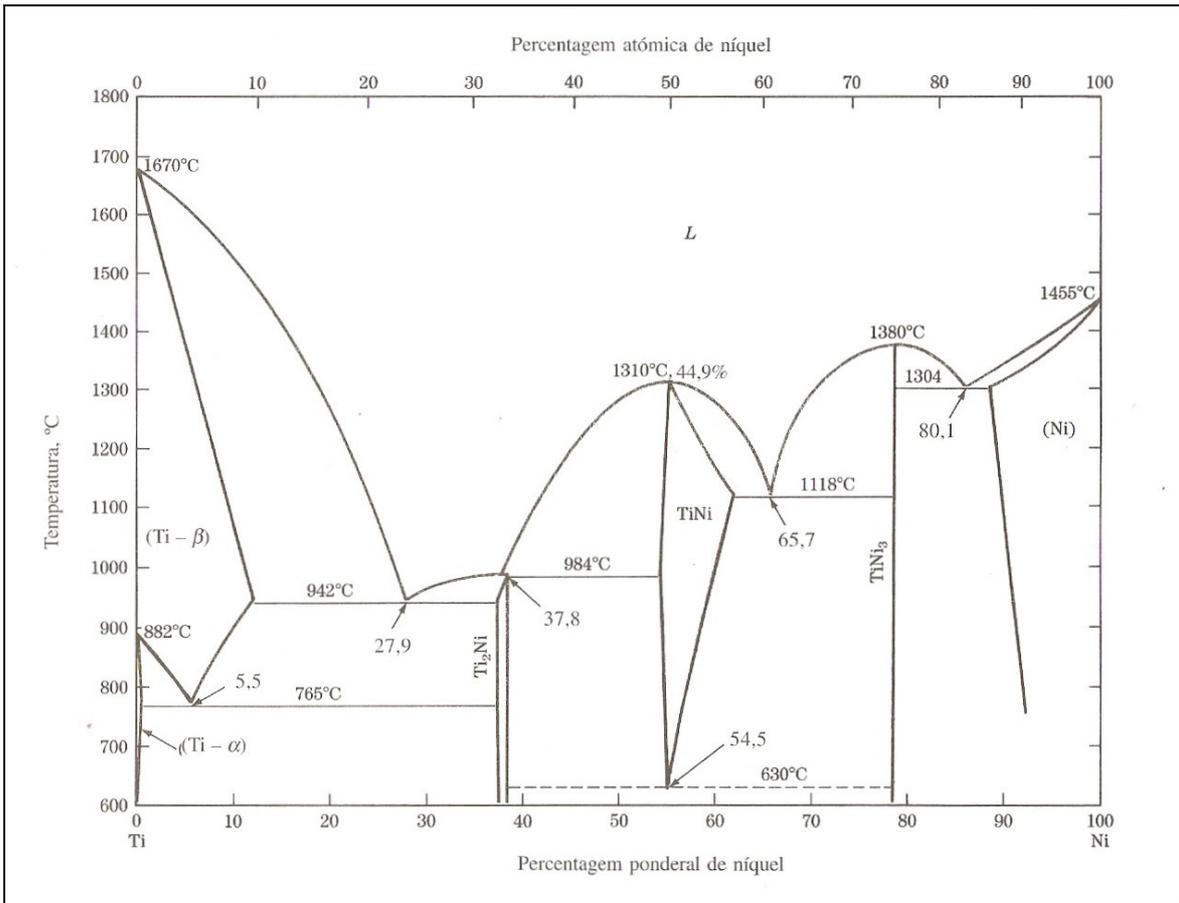


Figura 2.40 – Diagrama de equilíbrio Ti-Ni.

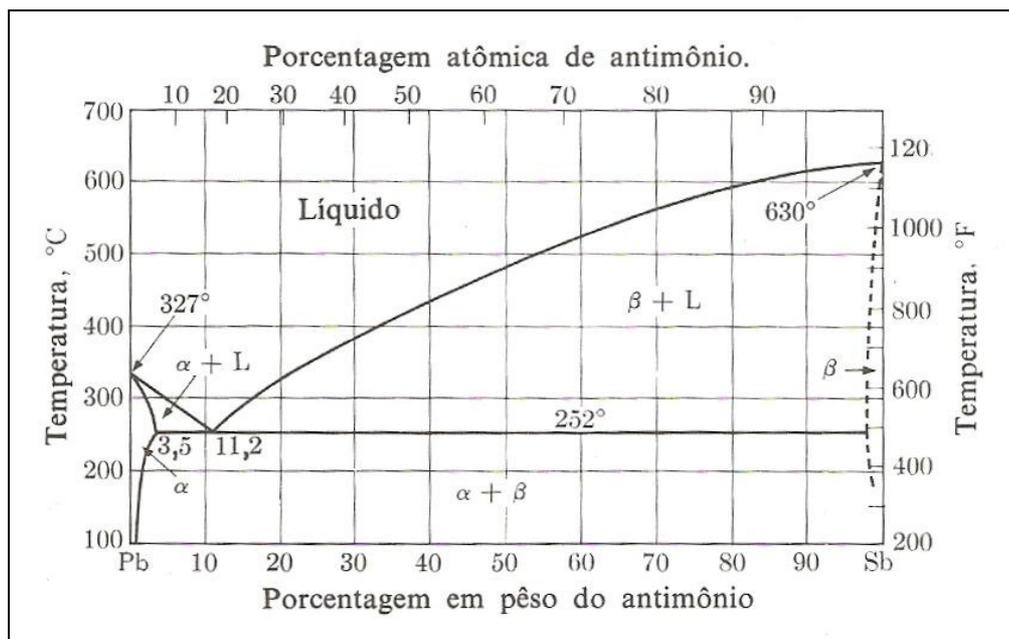


Figura 2.41 – Diagrama de equilíbrio Pb-Sb.

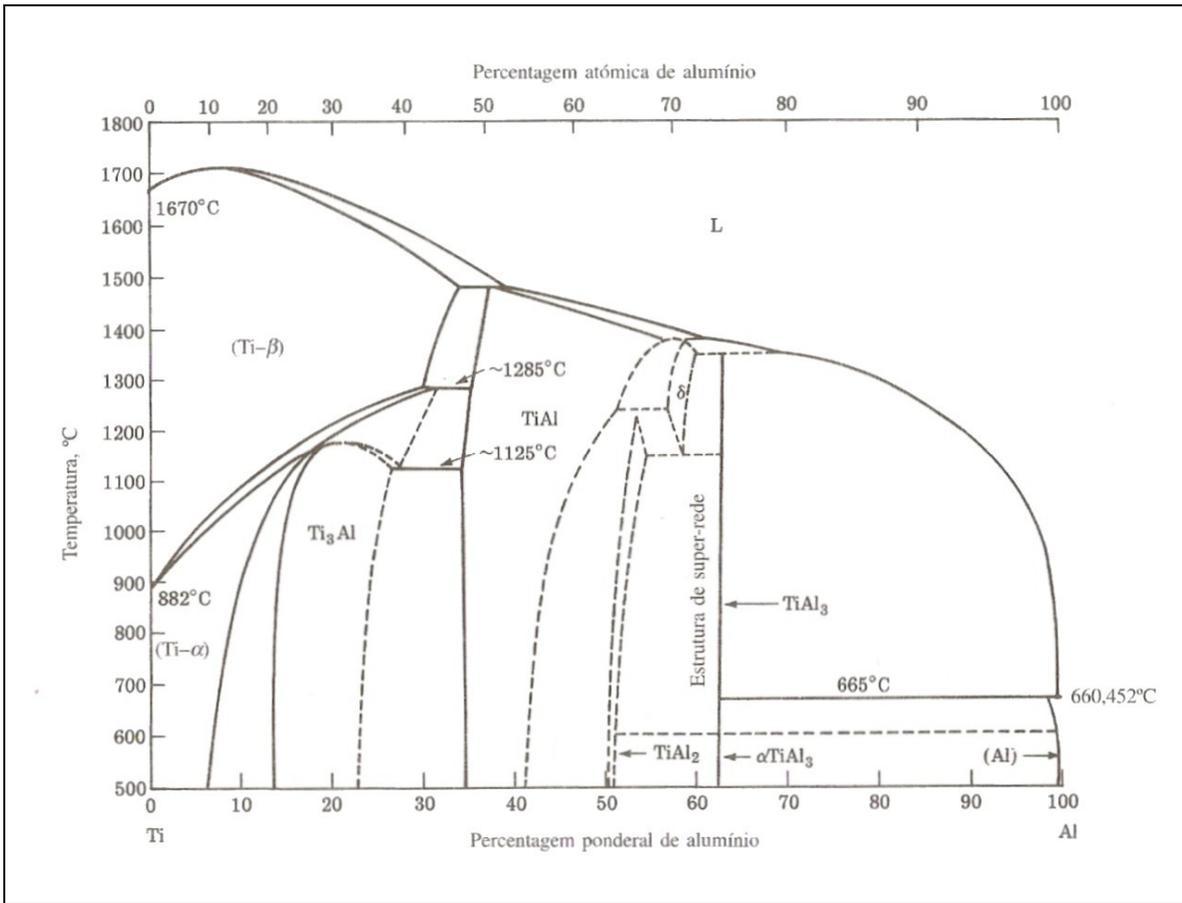


Figura 2.42 – Diagrama de equilíbrio Ti-Al.

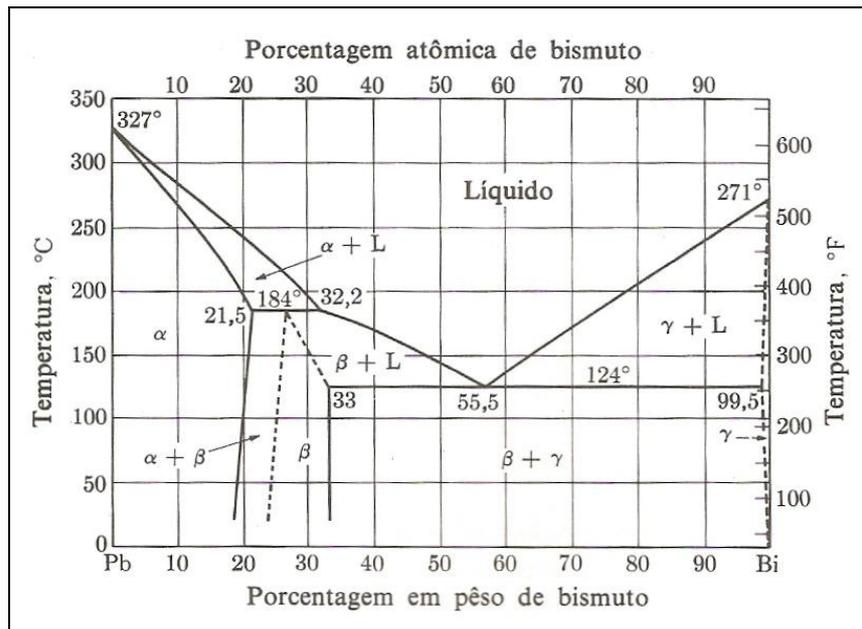


Figura 2.43 – Diagrama de equilíbrio Pb-Bi.

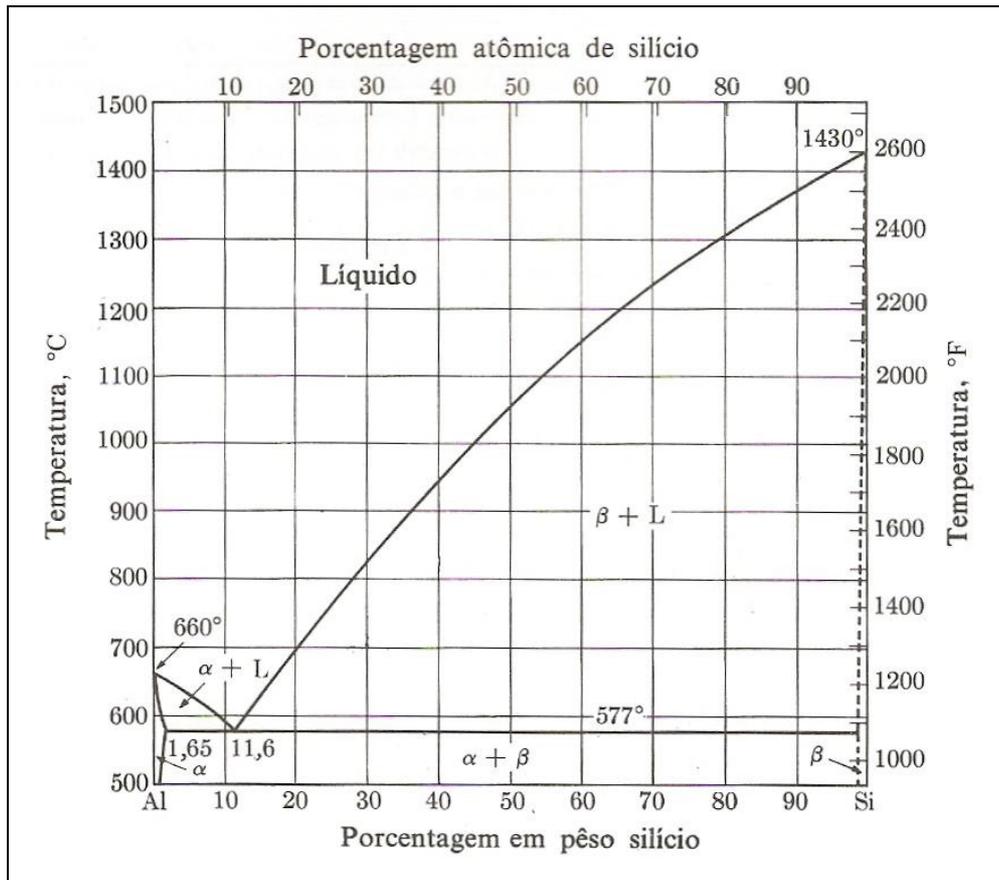


Figura 2.44 – Diagrama de equilíbrio Al-Si.

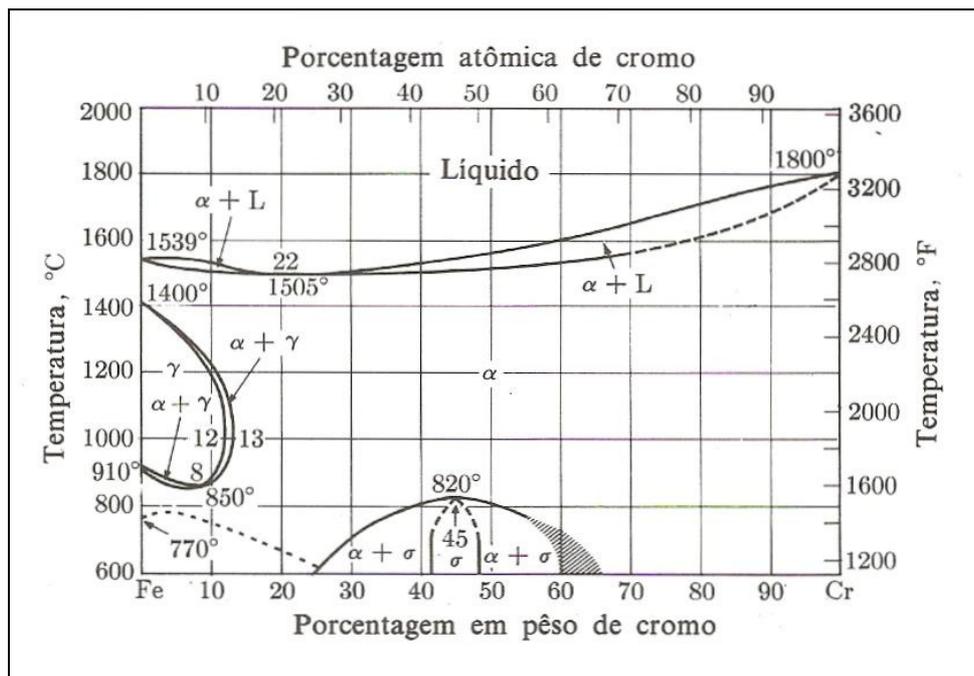


Figura 2.45 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.

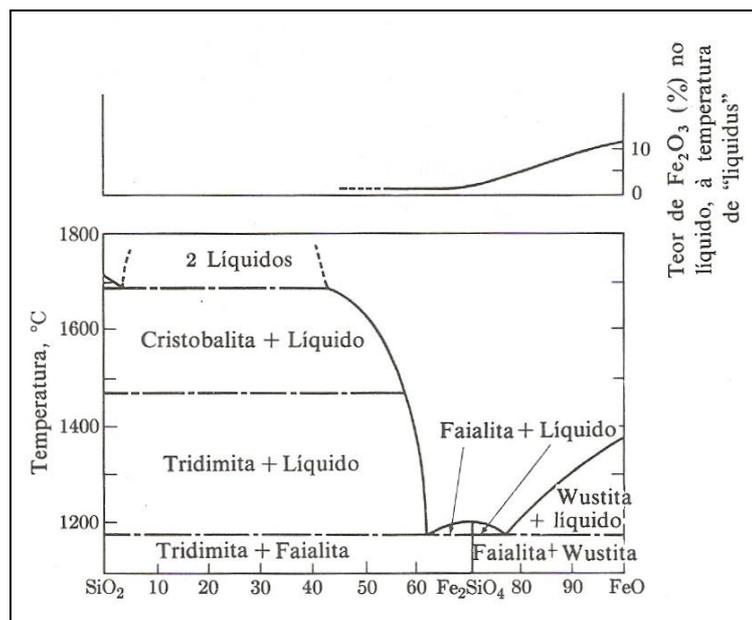


Figura 2.46 – Diagrama de equilíbrio SiO₂-FeO .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM). *Metals Handbook*, v. 3 – *Alloy phase diagrams*, Ohio, 1992.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. *The science and engineering of materials*. 4.ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.

CALLISTER JR., William D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 6.ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

FREIRE, J.M. *Materiais de construção mecânica*. Rio de Janeiro: LTC Editora S/A, 1989.

GUY, A.G. *Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia*. São Paulo: Difusão Editorial S/A (DIFEL), 1982.

HIGGINS, R.A. *Propriedades e estruturas dos materiais em Engenharia*. São Paulo: Difusão Editorial S/A (DIFEL), 1982.

MALISHEV, A. et al. *Tecnologia dos metais*. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1970.

REED-HILL, Robert E. *Princípios de metalurgia física*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

SHEWMON, Paul G. *Transformations in metals*. New York: McGraw-Hill, 1969.

SMITH, William F. *Princípios de ciência e engenharia dos materiais*. Lisboa: McGraw – Hill, 1998.

VAN VLACK, L.H. *Princípios de ciência dos materiais*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1970.