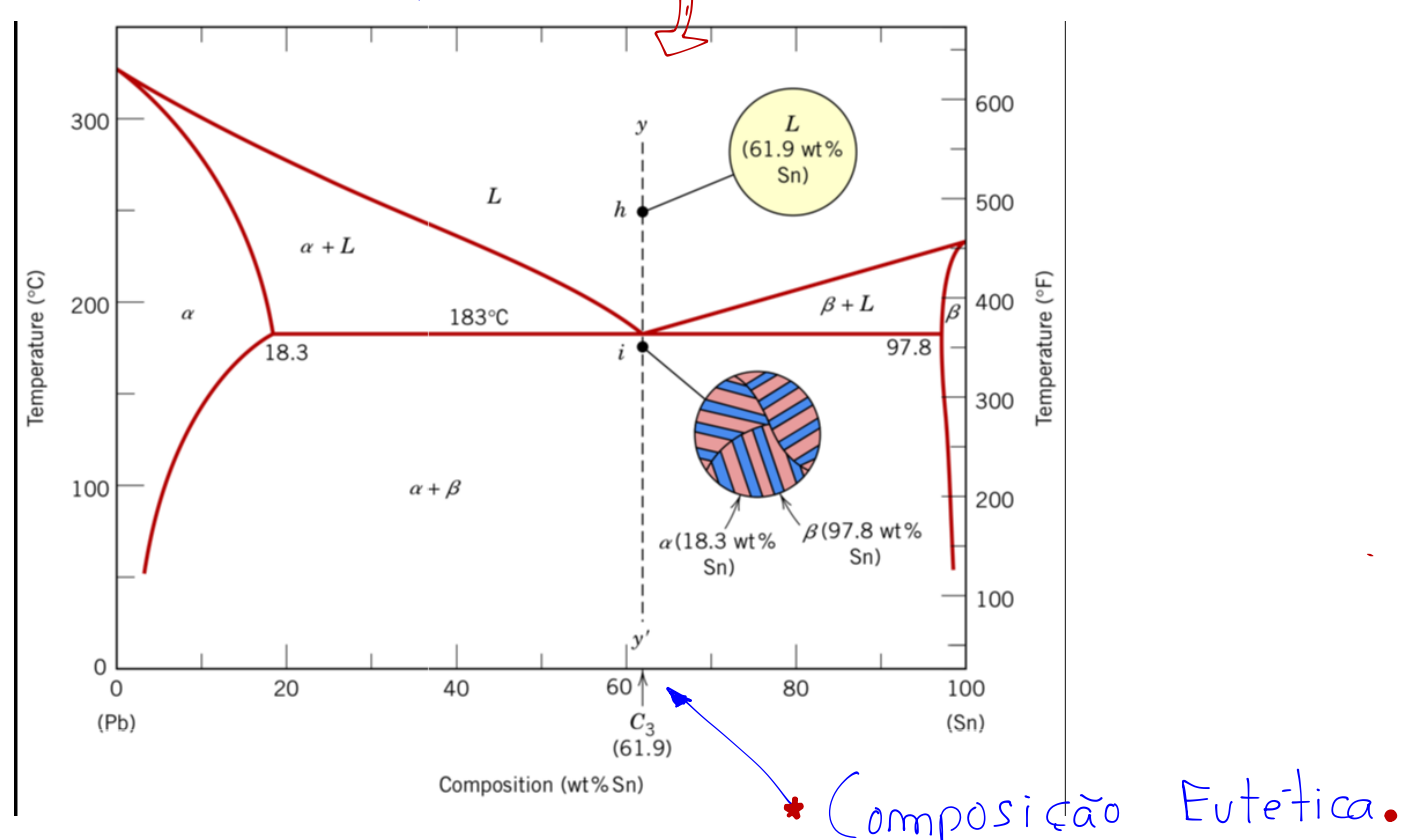


* A configuração microestrutural final de uma liga eutética depende da composição e da distância da composição à composição eutética (composição eutética)



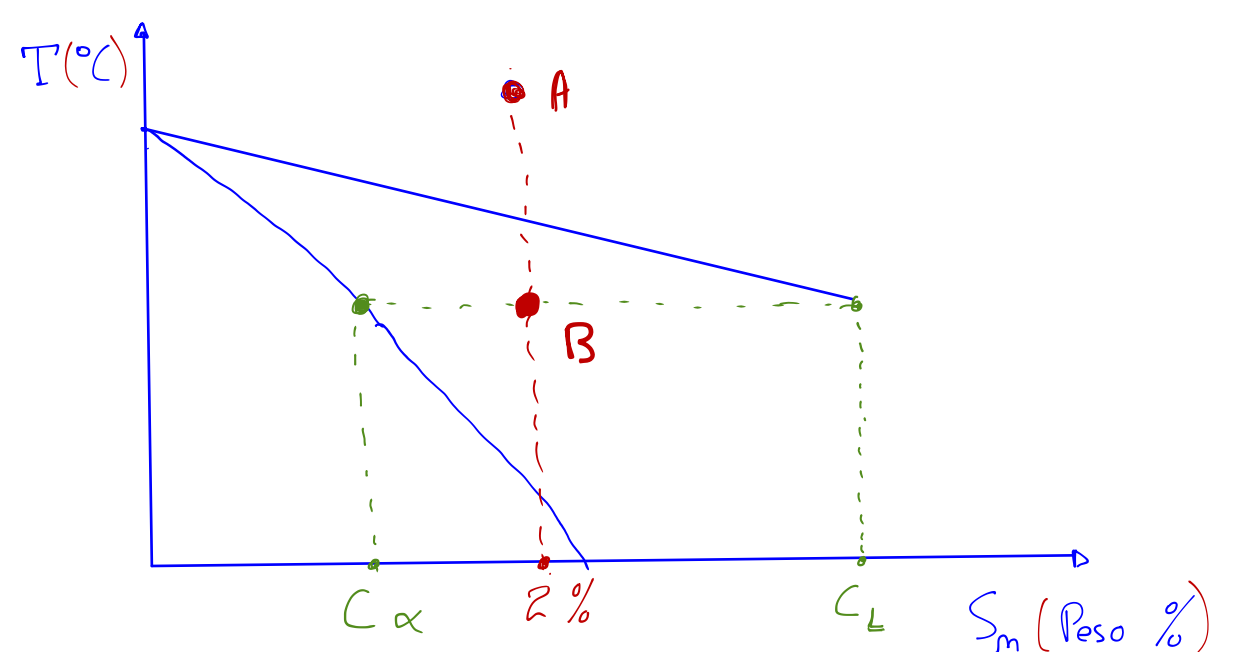
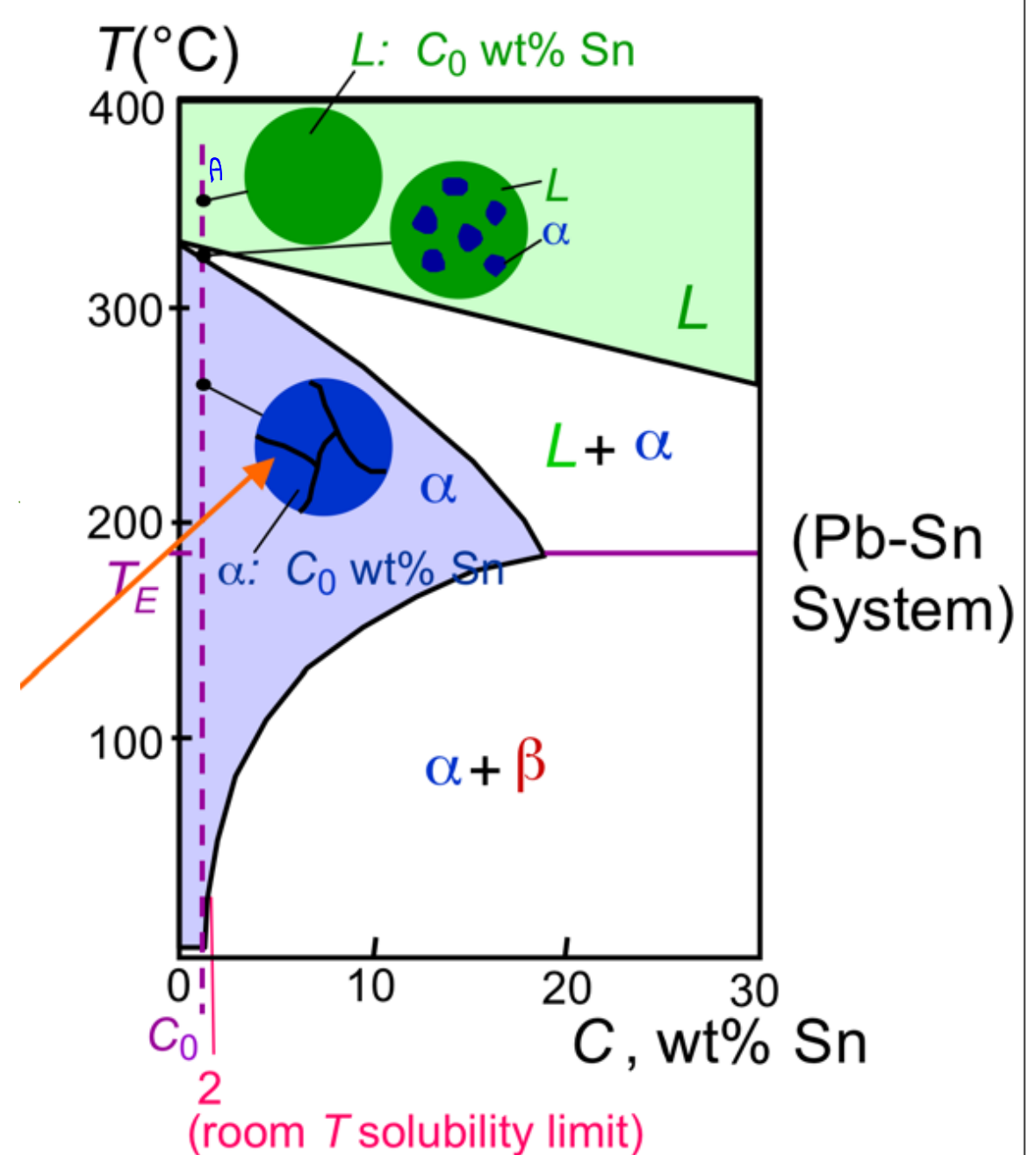
* Vamos dinamizar o processo de solidificação resfriando lentamente através de linhas verticais (diferentes composições) que passem por diferentes regiões. Usaremos como exemplo o sistema Sn-Pb (Chumbo-Estanho - Fig. acima)

1º Caso Liga Rica em Chumbo, digamos ~ 98% de Chumbo (Pb) para ~ 2% de Estanho (Sn).

* **Objetivo:** Misturar-se Sn-Pb em uma composição abaixo do limite de solubilidade em temperatura ambiente; tal que ao resfriar-se a mistura desde altas temperaturas tenhamos um sólido homogêneo (com Sn completamente diluído no solvente chumbo). Queremos verificar a configuração do sistema em cada temperatura - a evolução do sistema Sn(Pe 2%) - Pb (Pe 98%).

Em A: Temperatura de derretimento do conjunto.
⇒ Líquido com percentual Sn (Pe 2%).

Em B: O decréscimo da temperatura levou o sistema a uma temperatura cuja a energia térmica (kT) é inferior à energia de derretimento da fase α. Observar, no entanto, que as partículas α se formam na composição de solubilidade limite desta temperatura. Ampliando



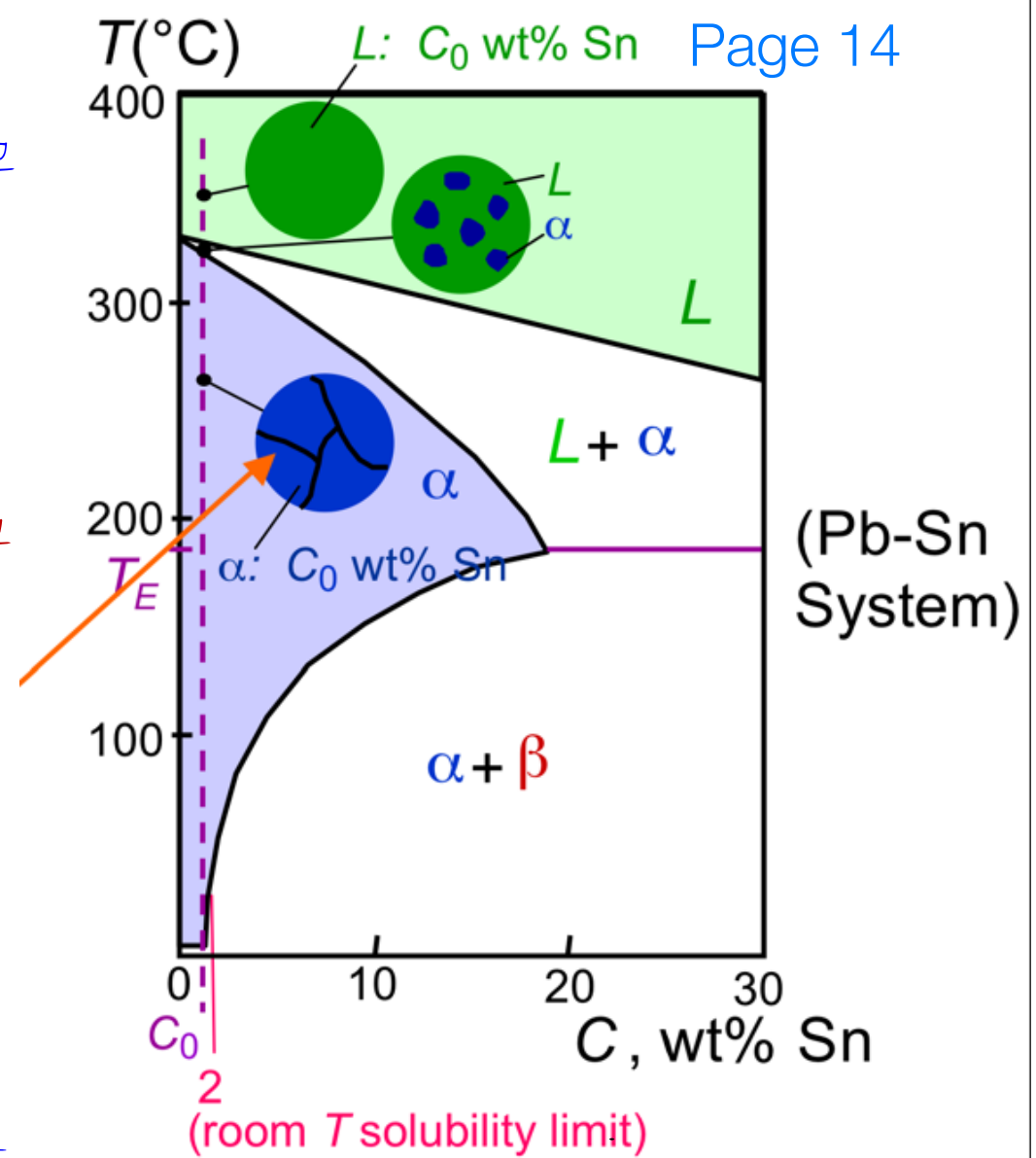
⇒ Quanto mais próximo B estiver da linha delimitada por $L+\alpha$ (linha solidus) maior o percentual da fase α no conjunto $L+\alpha$. Além disso, como vimos antes, α se forma com composição dada pelo limite de solubilidade C_α (a parte líquida fica com composição C_L).

⇒ Processo de formação da fase α :

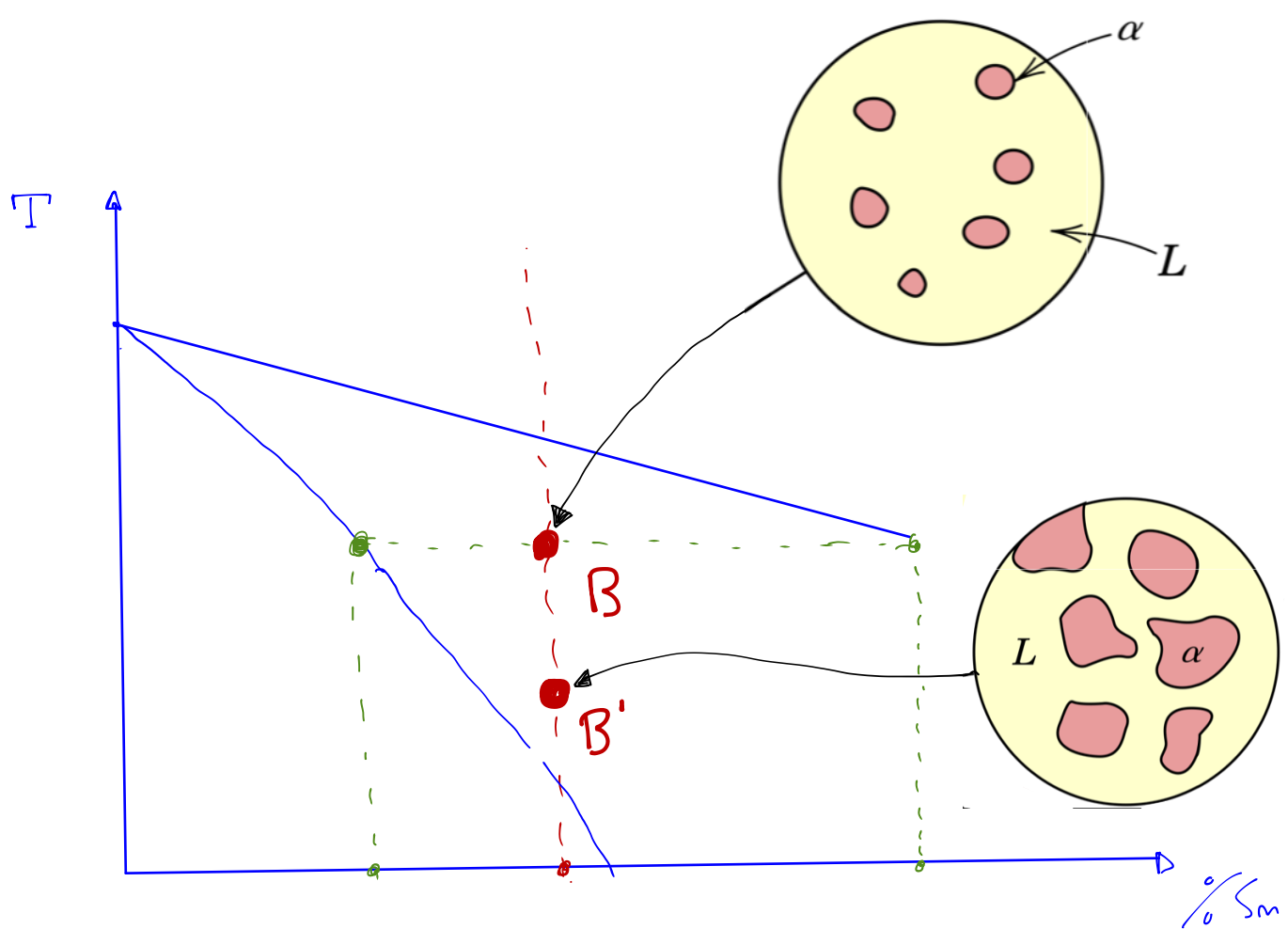
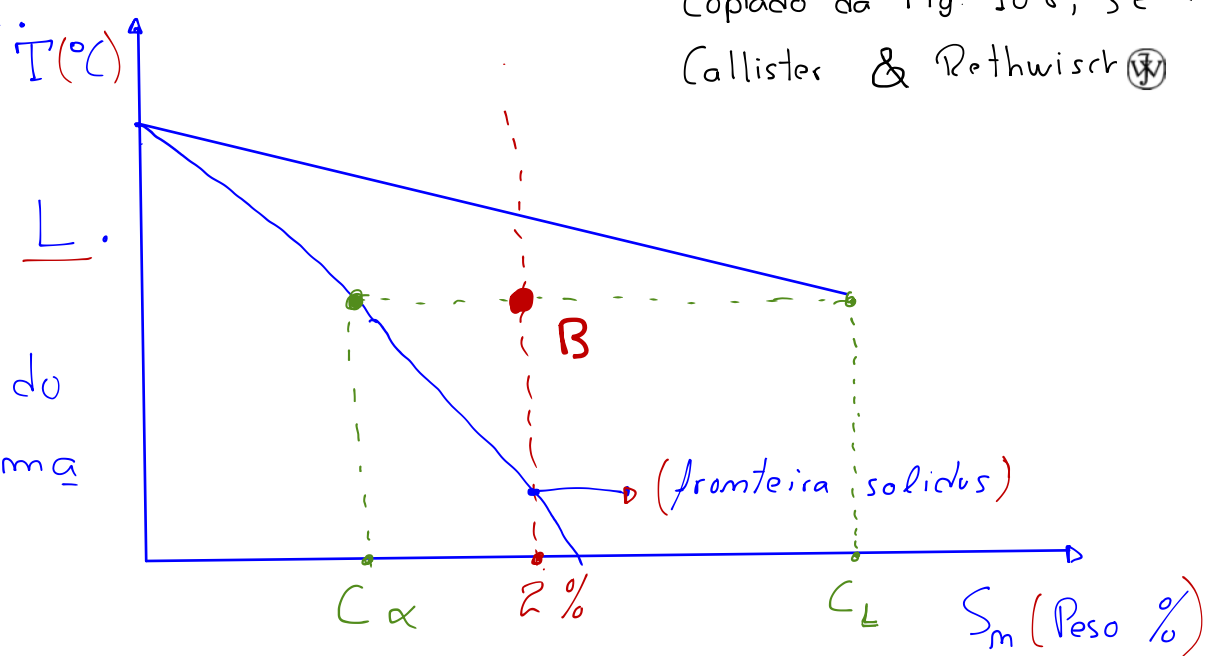
Como dentro do líquido não existe ponto (região do espaço dentro do recipiente contendo o líquido) privilegiado ⇒ ao ultrapassar-se a linha liquidus as partículas α começam a se formar de forma independente e em pontos aleatórios da mistura.

Desta forma dá-se início a ilhas sólidas do tipo α imersas em uma matriz líquida L .

A medida que a temperatura decresce no sentido da fronteira solidus as ilhas α crescem de tamanho, como ilustra-se abaixo.



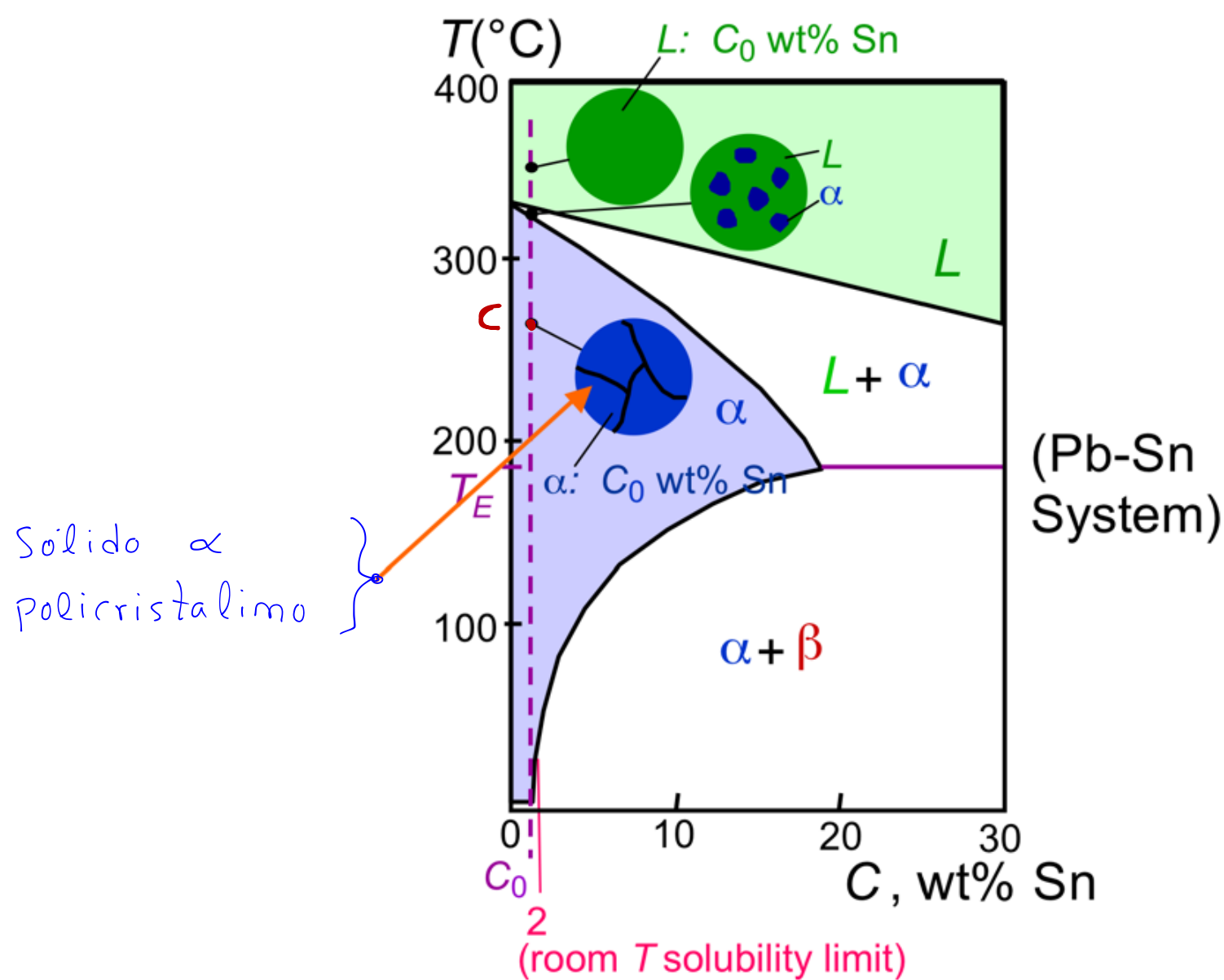
Copiado da Fig. 10.8, 3ª ed.
Callister & Rethwisch



No limite da fronteira solidus as ilhas α tendem a ocupar todo o volume da amostra ($w_\alpha \rightarrow 1$), tal que seus contornos se encontram. Cada ilha α corresponde a uma região cristalina. Contudo, como cada uma delas se formou em pontos e direções (direções relativas ao crescimento dos eixos cristalinos) aleatórias, então quando se encontrarem não estarão com eixos cristalinos coincidentes, em outras palavras, a direção $[100]$ de uma ilha não coincide com a direção $[100]$ de outra ilha.



O resultado final, após ultrapassar-se a fronteira solidus, é um sólido policristalino (cristais direcionados aleatoriamente em diferentes sentidos).



Copiado da Fig. 10.8, 3ª Ed. Callister & Rethwisch

⇒ Em $\underline{C}$, para a composição S_m (Pe 2%), abaixo do limite de solubilidade em temperatura ambiente $\Rightarrow$ não há mais mudança na configuração do sistema com o decréscimo de T .

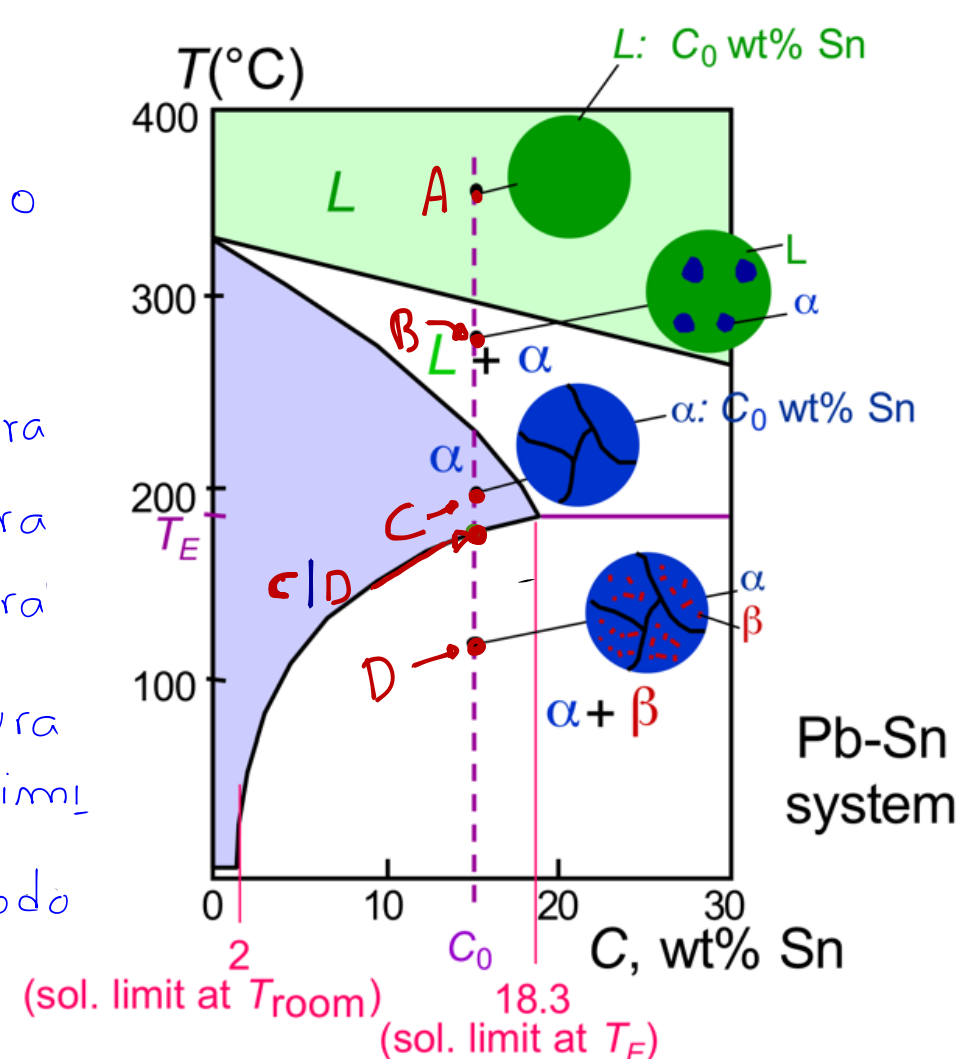
★ ★ ★

⇒ Vamos agora repetir o processo de resfriamento em outra composição; uma composição $\underline{C_0}$ abaixo do limite máximo de solubilidade (que ocorre na temperatura eutética) e acima do limite de solubilidade em temperatura ambiente ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Vamos, como no caso anterior, resfriar desde uma temperatura de derretimento total até a temperatura ambiente. Obs. $2\% < C_0 < 18\%$.

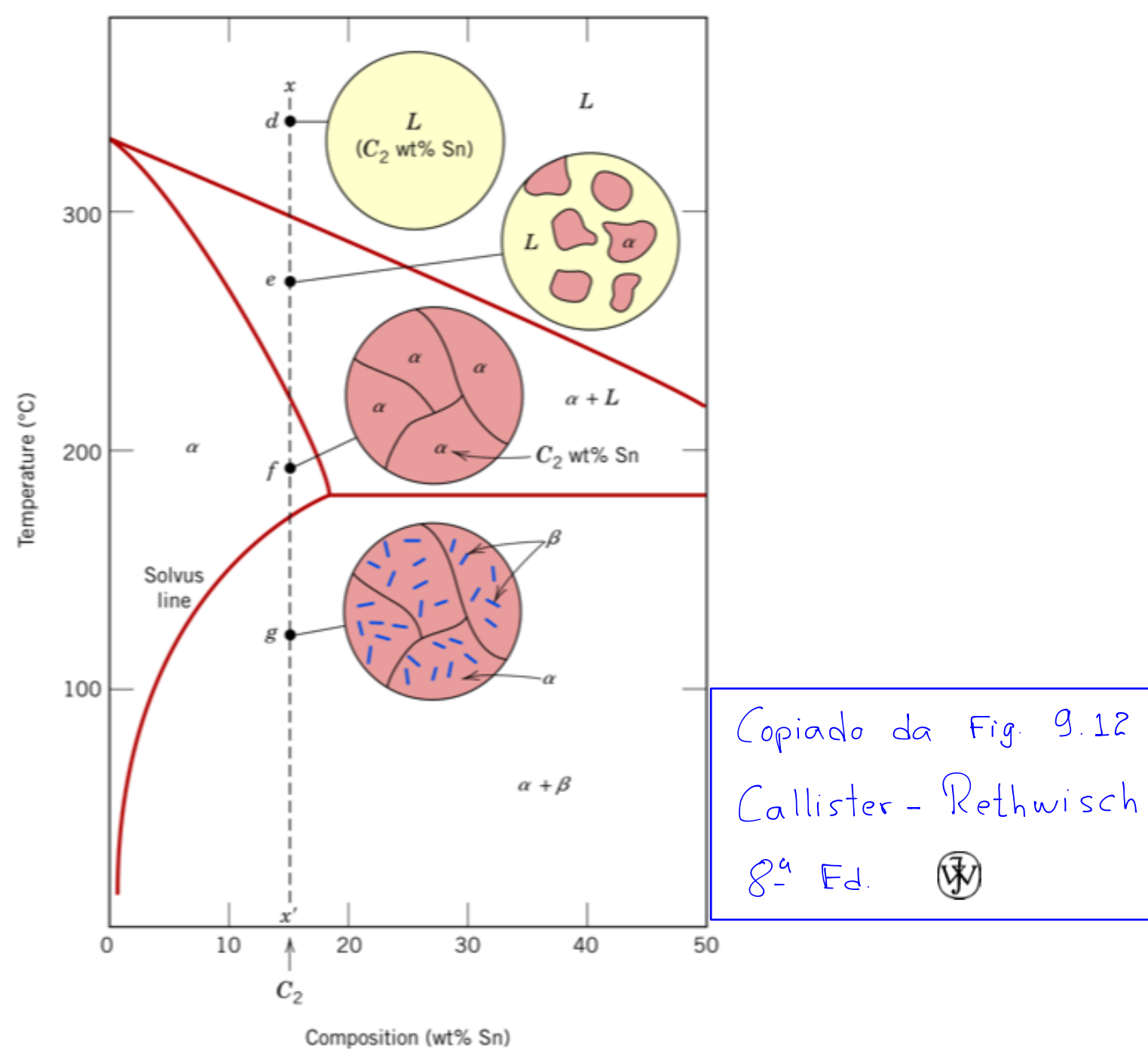
⇒ Até o ponto $\underline{C}$ a análise é idêntica à realizada para o caso anterior ($S_m \sim 2\%$).

Contudo, neste caso, antes de chegar-se à temperatura ambiente ultrapassa-se necessariamente a fronteira solvus ($\underline{C|D}$). Imediatamente abaixo da fronteira solvus o sistema encontra-se em uma temperatura cuja composição (entre 2% e 18%) excede o limite local de solubilidade. Significa que nem todo o $\underline{S_m}$ da composição permanecerá diluído na matriz (solvente) de Pb. Acarreta que o excesso de $\underline{S_m}$ fica livre para formar a fase $\underline{\beta}$ com $\sim 98\%$ de $\underline{S_m}$.

(Já que a temperatura favorece a formação desta fase – basta traçar uma isoterma até a região β).



Adicionalmente, como o surgimento da fase β se deu após o sistema ter passado por uma configuração policristalina- α total $\Rightarrow$ a fase β surge como pequenas ilhas dispersas na fase policristalina- α , como ilustra-se abaixo.



★ ★ ★

$\Rightarrow$ Antes de analisarmos a composição $[\text{lim. máx sol } (\sim 5\text{-}18\%)] < C_0 < [\text{composição eutética } (\sim 61\%)]$

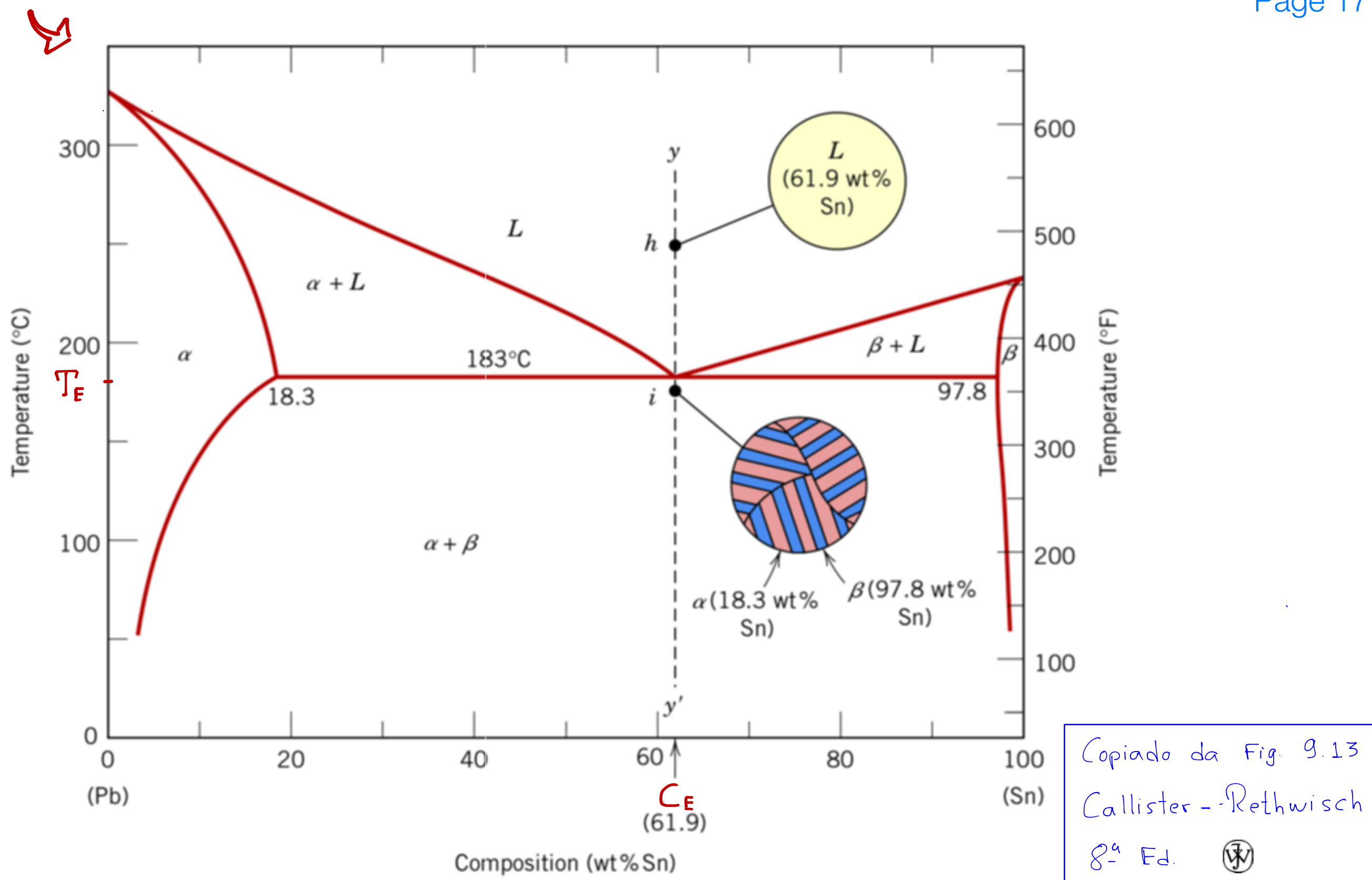
Vamos analisar a composição eutética C_E pois trata-se de uma configuração final diferenciada.

$\Rightarrow$ Porque esta configuração leva o sistema a uma configuração final diferenciada?

Resposta: É a única composição que permite a mistura transicionar da fase totalmente líquida para a fase totalmente sólida - Ou seja - O sistema não começa a formar ilhas de um ou outro tipo (α ou β) para depois possibilitar o surgimento da outra fase. Nesta composição $\Rightarrow$ abaixo do ponto eutético dá-se início à formação das fases α e β simultaneamente e não a formação de uma dentro (possivelmente) dos grãos (ilhas) da outra.

O Processo.





⇒ Imediatamente abaixo da temperatura eutética T_E formam-se de forma simultânea as fases α e β ; mas composições C_α (18%-Sn) e C_β (98%-Pb) — composições nos limites máximas de solubilidade —. Como trata-se de um processo de formação simultânea, as fases se entrelaçam sem privilégio em ordem temporal e espacial de formação; fazendo resultar em um sistema homogêneo H_0 , contudo, um favorecimento pela composição (fato já comentado em outras situações — w_α e w_β), tal que quanto mais para a esquerda (menores valores de % Sn) estiver C_E maior será o percentual da fase α e vice-versa.

Abaixo mostra-se uma micrografia deste sistema — SnPb solidificado na composição C_E .



Copiado da Fig. 10.14
Callister - Rethwisch
3ª Ed.

⇒ Vamos agora ao caso de um resfriamento na composição

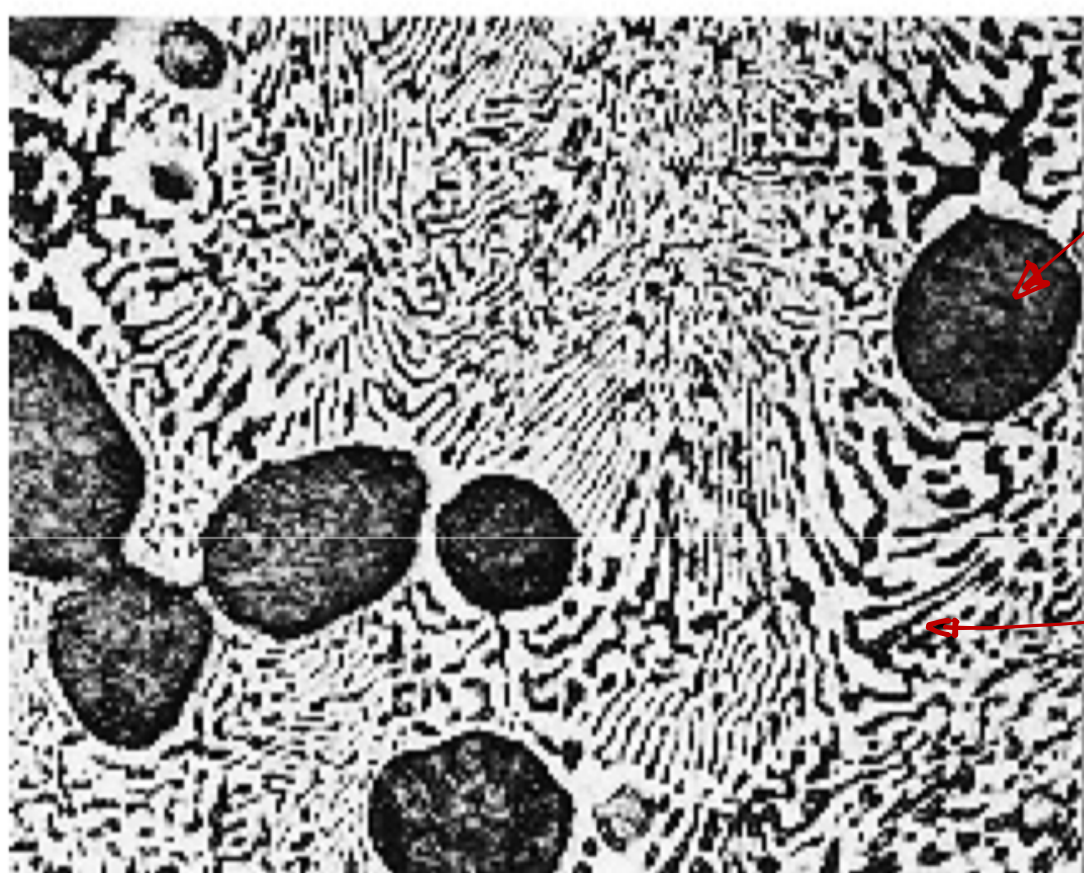
$$[\text{lim. máx sol } (\sim 5\text{m-18\%})] < C_0 < [\text{Composição eutética } (\sim 61\%)].$$

⇒ Neste caso o sistema passa pela região $\alpha + L$, produzindo ilhas de sólidos cristalinos do tipo α , e posteriormente, ao passar pela temperatura T_E , dá início ao surgimento da fase β .

Temperatura e mão
composição.

Análise: Ao entrar na região $\alpha + L$ dá-se início a formação de grãos (ilhas) do tipo α .

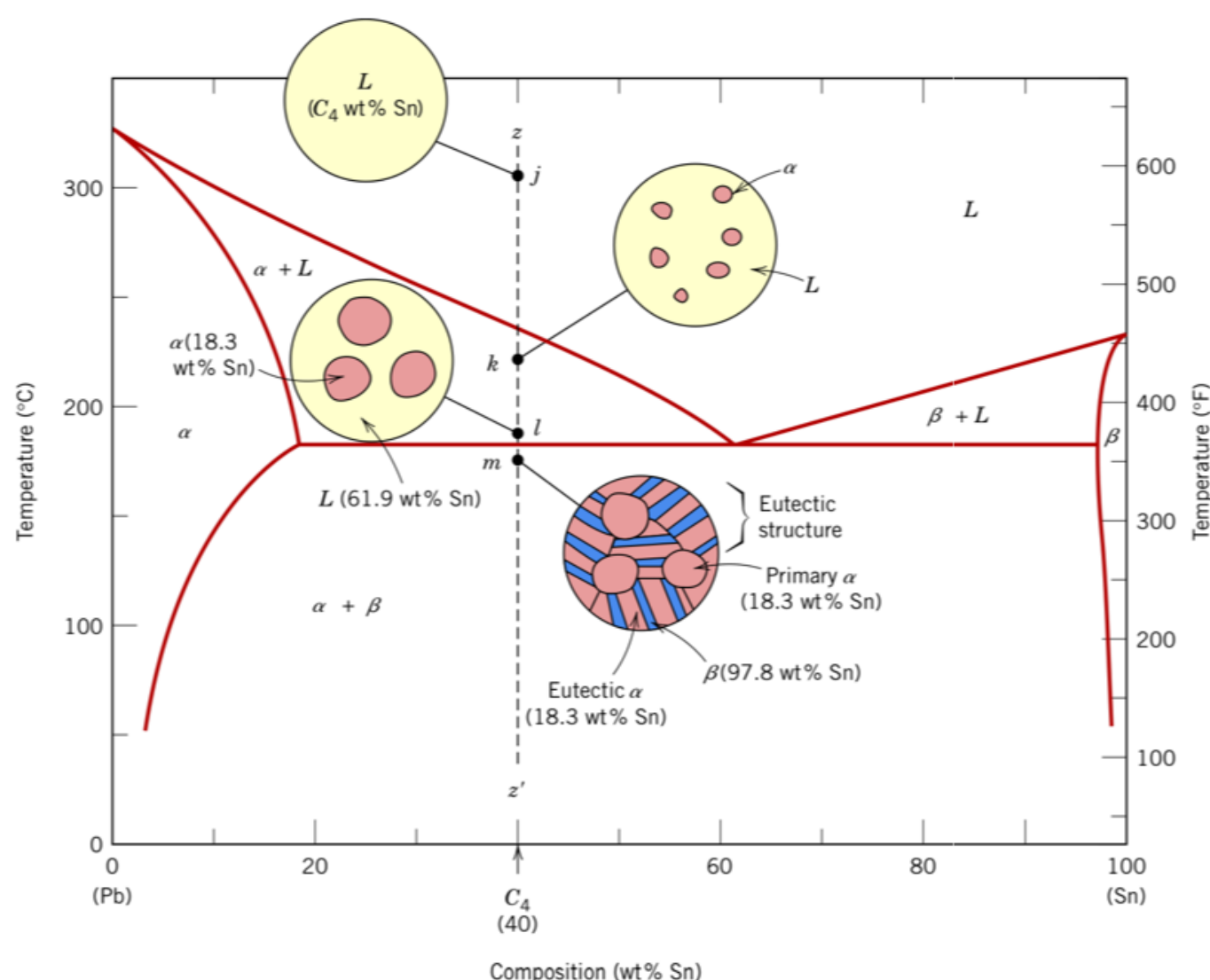
A medida que a temperatura decresce dentro da região $\alpha + L$ o percentual w_α aumenta. Ao atingir a interface $\alpha + L | \alpha + \beta$ (na isoterma T_E) dá-se início à formação simultânea de α e β , assim como no caso eutético anterior. A fração líquida na interface $w_{L, \text{eutético}}$ assume uma configuração do tipo mostrado na micrografia mostrada na página anterior, sobreposta às ilhas do tipo α previamente desenvolvidas em $\alpha + L$. Esta microestrutura está mostrada na micrografia abaixo.



Fase do tipo α rica em chumbo Pb. Estas são as ilhas crescidas na região $\alpha + L$.

Região que era líquida até a interface $\alpha + L | \alpha + \beta$; e que se formou numa forma lamelar homogênea. Dentro desta região a parte branca corresponde à fase β rica em Stanho (Sn). A parte lamelar escura corresponde a uma fase α formada simultaneamente com a fase lamelar β .

Esquematicamente ↴



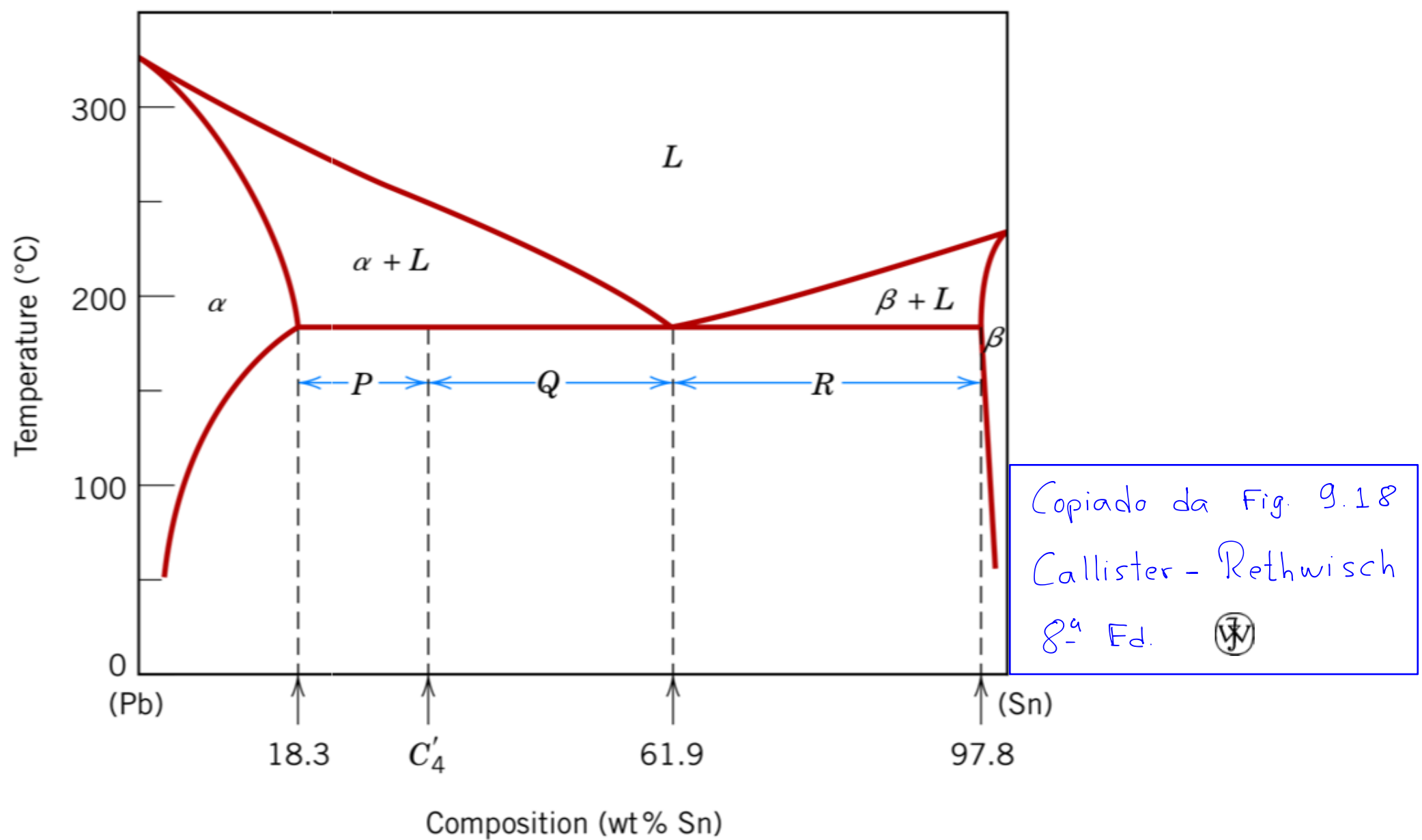
Copiado da Fig. 9.16
Callister - Rethwisch
8ª Ed.

- * Em termos de cálculos percentuais só temos a acrescentar o cálculo das frações de tipo ilha (grãos- α) e do tipo lamelar. Essas frações são calculadas na temperatura T_E ; mesmo que o sistema esteja em $T < T_E$.

Chama-se os grãos- α previamente formados de α -primário ($\equiv \alpha'$).

Chama-se a fração lamelar ($\alpha + \beta$) de fração eutética w_e .

* Cálculos:



A fração lamelar é igual a fração $w_L \Rightarrow w_e = \frac{P}{P + Q}$

A fração α -primária $w_{\alpha'} \Rightarrow w_{\alpha'} = \frac{Q}{P + Q}$

A fração α total é calculada da forma habitual $w_{\alpha} = \frac{Q + R}{P + Q + R}$.

Obs: Todo o desenvolvimento é totalmente similar para um resfriamento com

$[Composição\ eutética \sim 61\% - Sn] < C_0 < [limite\ máximo\ de\ solubilidade\ Pb\ no\ Sn]$.

Neste caso os grãos primários são do fase β .

Na região de solubilidade total de Pb em Sn o processo é similar ao da região com $\sim 2\%$ de Sn.

Diagramas em equilíbrio tendo fases ou composições intermediárias.

Vimos, no exemplo anterior (Liga binária Eutética), sistemas eutéticos binários; são caracterizados pela existência de apenas duas fases sólidas (α e β). Adicionalmente as fases α e β são ditas soluções sólidas terminais por acontecerem nos extremos de composições, Ex: ↘

- ★ Para formar a fase α pura é necessário que a composição esteja abaixo do limite máximo de solubilidade para uma dada temperatura. Mas isso só ocorre no extremo esquerdo (do leitor) de composição.
- ★ Inversamente para a fase β .

Para muitos sistemas binários, no entanto, ocorrem fases sólidas diferentes em regiões intermediárias de composição, chamadas Soluções sólidas intermediárias. Vamos analisar um caso em particular, o da liga binária composta pelos elementos Cobre (Cu) e Zinco (Zn).

Reiterando: Lembre que o processo de construção de um diagrama de fases é puramente experimental. Para cada percentual de mistura dos elementos escolhidos, o conjunto é levado a uma temperatura alta suficiente para derreter todo o conjunto; em seguida a temperatura é diminuída passo a passo (de uma quantidade denominada passo das medidas); em cada temperatura é dado o tempo suficiente para que o processo de difusão se complete (os elementos busquem uma situação de estabilidade energética - mínima energia permitida para aquelas temperatura e composição); nesta situação de equilíbrio utiliza-se técnicas experimentais diversas a fim de se verificar as fases presentes.

O diagrama de fases para o sistema Cobre-Zinco é o mostrado na próxima Figura. (próxima página).

Note (Não continue a ler o texto sem olhar a Fig.) que nos extremos de composição o desenvolvimento das fases é similar ao sistema binário eutético estudado antes (solução sólida terminal); Nestas regiões durante o resfriamento passa-se da fase totalmente líquida L para fases binárias $\alpha + L$ ou $\eta + L$ (extremos esquerdo e direito, respectivamente) e posteriormente para as monofases α e η . Possivelmente, com o decréscimo da temperatura, em regiões abaixo da solubilidade máxima total o limite local de solubilidade é ultrapassado e uma nova fase sólida dispersa na monofase primária se forma (Assim como vimos no sistema sólido terminal).

Obs: Os cálculos percentuais seguem o padrão anterior, traçando-se uma linha de amarração (isoterma) e procedendo de forma similar ao que fizemos para os casos anteriores.

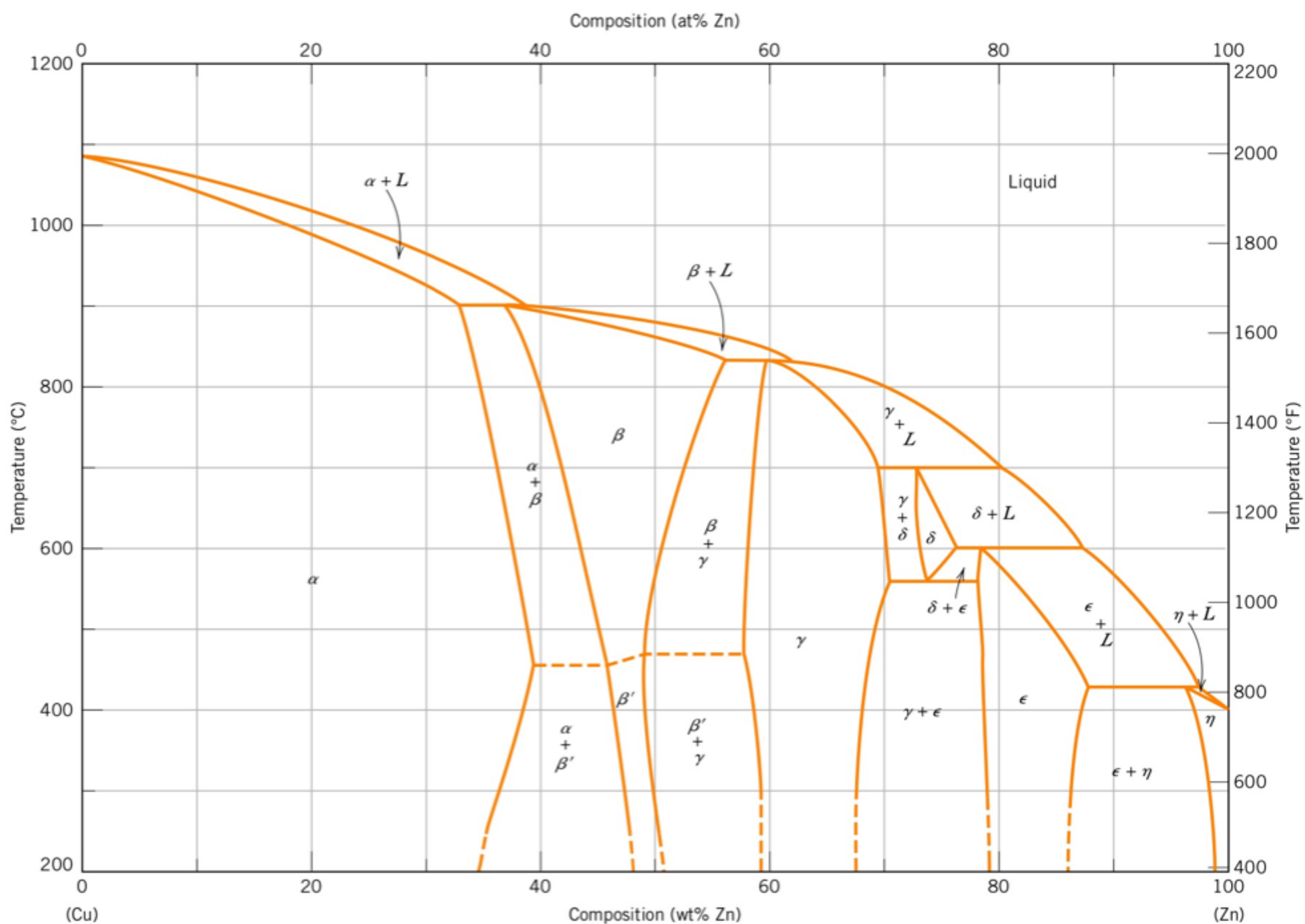


Figure 9.19 The copper–zinc phase diagram. [Adapted from *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edition, Vol. 2, T. B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.]

Copiado da Fig 9.19
Callister - Rethwisch
8ª Ed. 

Nas regiões intermediárias de composição, diferentemente do que se observa para o sistema mais simples do tipo Pb-Sn (estudado em páginas anteriores), ocorrem fases sólidas diferentes daquelas das extremidades. Note no diagrama acima as fases β , γ , δ e ϵ ; tratam-se de soluções sólidas intermediárias.

Análise de uma região específica - digamos a mostrada na Figura abaixo.



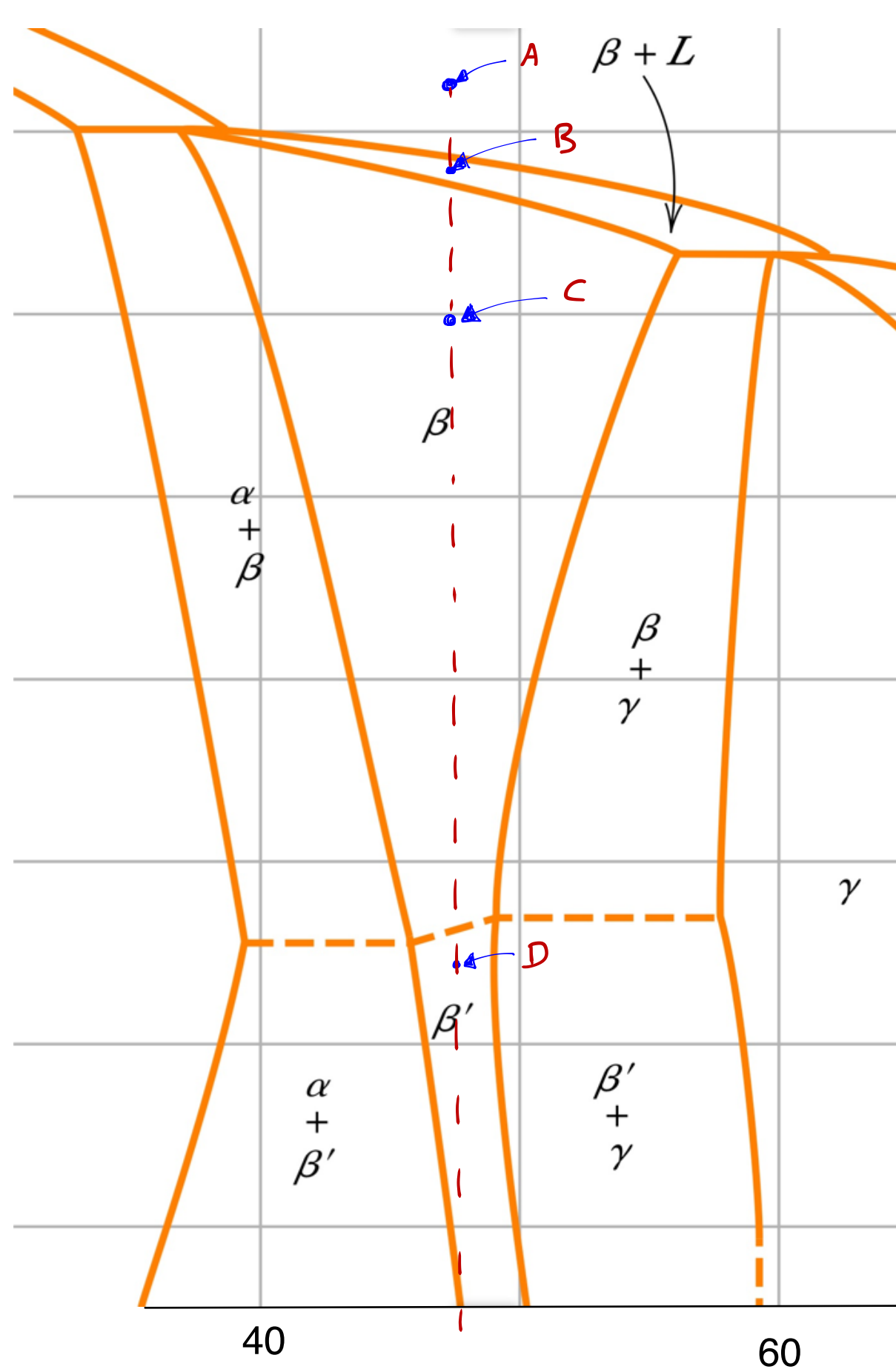


Fig. (1)

★ Vamos seguir a linha tracejada vertical passando aproximadamente pelo centro da região β em C (Peso % Z_m) $\approx 47\%$.

Análise: No ponto A o conjunto

$$\sim 47 \text{ Peso \% } Z_m - 53 \text{ Peso \% } Cu$$

encontra-se totalmente Líquido.

Ultrapassando a linha Líquidos a mistura entra em uma região bifásica $\beta + L$ em B . Nesta região pode-se obter as frações Líquida e sólida- β , bem como suas composições e/ou demais percentuais, composições e densidades associadas às fases ocorrentes.

Por exemplo: para calcular-se as frações de Líquido e sólido- β no ponto B procede-se como segue:

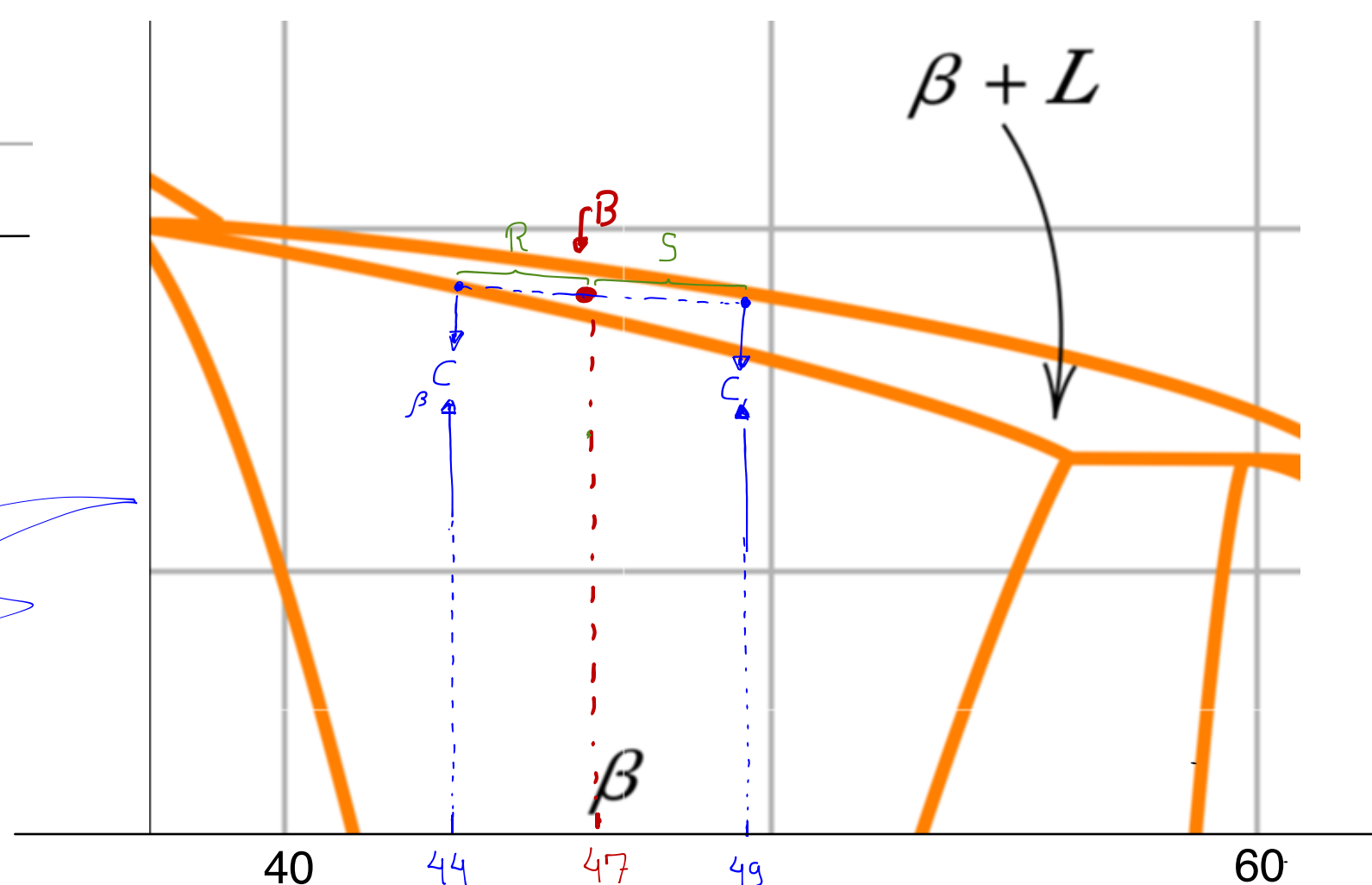


Fig. (2)

$$W_{\beta} = \frac{S}{R+S} \quad e \quad W_L = \frac{R}{R+S}$$

Adicionalmente, a parte sólida- β é composta por $\sim 44\%$ peso Z_m - 56% peso Cu ; enquanto que a parte Líquida- L é composta por $\sim 49\%$ peso Z_m - 51% peso Cu .

Obs: Note que de um ponto de vista global a composição do conjunto $\beta + L$ contém 47% peso Z_m - 53% peso Cu . Vamos verificar se somando-se o percentual de Z_m em β mais o percentual de Z_m de L temos 49% de Z_m dentro de $\beta + L$.

Solução: em 100% de β temos 44% de Z_m e 56% de Cu . Mas 100% de β corresponde a $W_{\beta} \cdot 100\%$ de $\beta + L$. Para a parte Líquida temos 49% de Z_m e 51% de Cu . Mas 100% de L corresponde a $W_L \cdot 100\%$ de $\beta + L$.

Assim a fração de Z_m em $\beta + L$ (sem recorrer-se ao eixo %) é dado pela soma das frações em cada fase dividido multiplicando-se pelo peso (peso da presença dentro da mistura e não peso da fase — ou seja $w_\beta \circ w_L$) de cada fase dentro do total $\beta + L$.

$$\Rightarrow \text{Fração } Z_m \text{ em } \beta = \frac{44}{100} \cdot w_\beta + \frac{49}{100} \cdot w_L = \frac{44}{100} \cdot \frac{(49 - 47)}{(49 - 44)} + \frac{49}{100} \cdot \frac{(47 - 44)}{(49 - 44)} \equiv F_\beta$$

$$F_\beta = \frac{44 \cdot 2}{100 \cdot 5} + \frac{49 \cdot 3}{100 \cdot 5} = \frac{88 + 147}{500} = \frac{235}{500} = 0,47$$

Portanto o percentual de Z_m em $\beta + L$, no ponto B , é 47% em peso, como mostra-se no diagrama.

Continuemos a análise: Prossequindo com o decréscimo de temperatura chega-se à fronteira $\beta + L | \beta$. Ultrapassando-se esta barreira entra-se em uma região de solubilidade total, ou seja nessas temperaturas e composições a mistura $Z_m - Cu$ é completamente solúvel fazendo resultar em uma fase homogênea β .

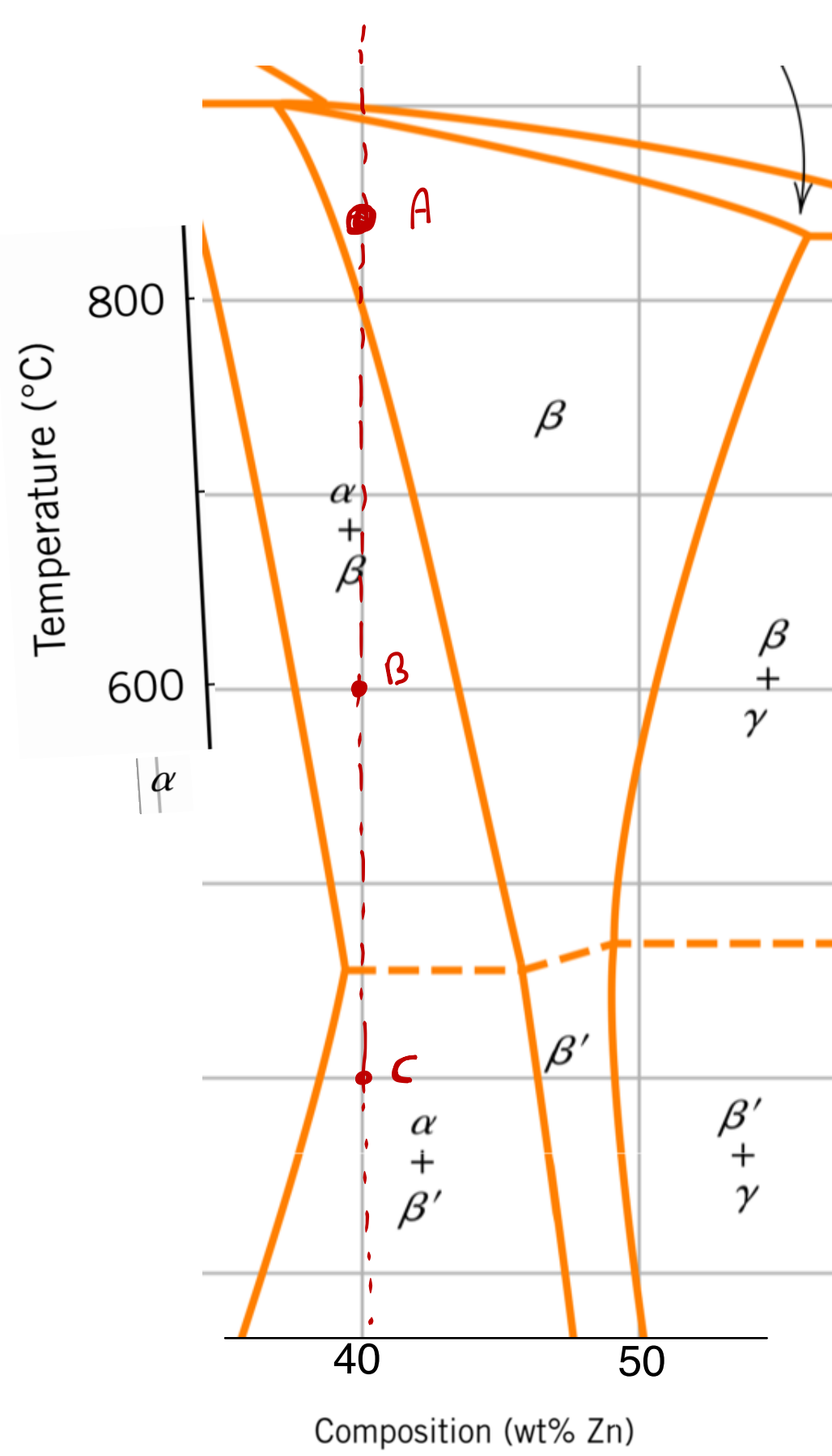
Nota: Dentro de uma fase homogênea (monofase) não faz sentido traçar-se uma linha de amarração isotérmica objetivando cálculos percentuais. Como trata-se de uma monofase $\Rightarrow w_\beta = 100\%$. Só o que varia de ponto a ponto é o percentual dos componentes.

Segue: descendo a linha pontilhada chega-se na fronteira entre β e β' , $\beta : \beta'$. Note que esta fronteira é pontilhada. A linha pontilhada denota que esta fronteira não é bem definida. Este fato ocorre porque o processo de difusão que leva $\beta \rightarrow \beta'$ é muito lento; desta forma diagramas de fases construídos em momentos diferentes ou em locais diferentes podem apresentar uma variação considerável na posição desta fronteira.

★ O que diferencia a fase β' da fase β ?

Através de uma linha vertical passa-se pela monofase sólida- β e chega-se à monofase sólida β' sem passar-se por uma região bifásica. Temos então duas regiões homogêneas, totalmente solúveis e com percentuais de composição iguais. Em tese têm ingredientes para serem idênticas. Contudo, como vimos, estruturas cristalinas ou grau de cristalinidade (grau de organização-ordenamento) definem diferentes fases. β' é portanto, similar a β mas com ordenamento estrutural diferente.

★ Vamos deslocar a linha vertical de referência um pouco para a esquerda (menores valores de composição) tal que penetremos na região $\alpha + \beta$ a partir de β , como ilustra-se abaixo.



Partindo de **A** e descendo chega-se na fronteira

$\beta \mid \alpha + \beta$ a uma temperatura de aproximadamente 800°C , com um percentual de $\sim 42\%$ peso Zn.

Nesta temperatura o sistema encontra-se no limite de solubilidade capaz de produzir a monofase β . Como a fronteira possui inclinação negativa ($\searrow$) $\Rightarrow$ baixando a temperatura passa a ser formada a fase α , cujo percentual é obtido da forma habitual.

Descendo pela vertical chega-se à fronteira $\alpha + \beta \mid \alpha + \beta'$.

Analogamente ao comentado na página anterior $\Rightarrow$ a fase β apresenta uma mudança estrutural ao passar por esta fronteira.

Finalmente note que, para este sistema (Zn-Cu) sempre ocorre uma região bifásica entre as monofases intermediárias

★ ★ ★

Componentes Intermetálicos

Ate este ponto os sistemas estudados apresentam fases solidas com diluição variável dependendo da composição e/ou da temperatura. Contudo, existem fases solidas sem liberdade de diluição.

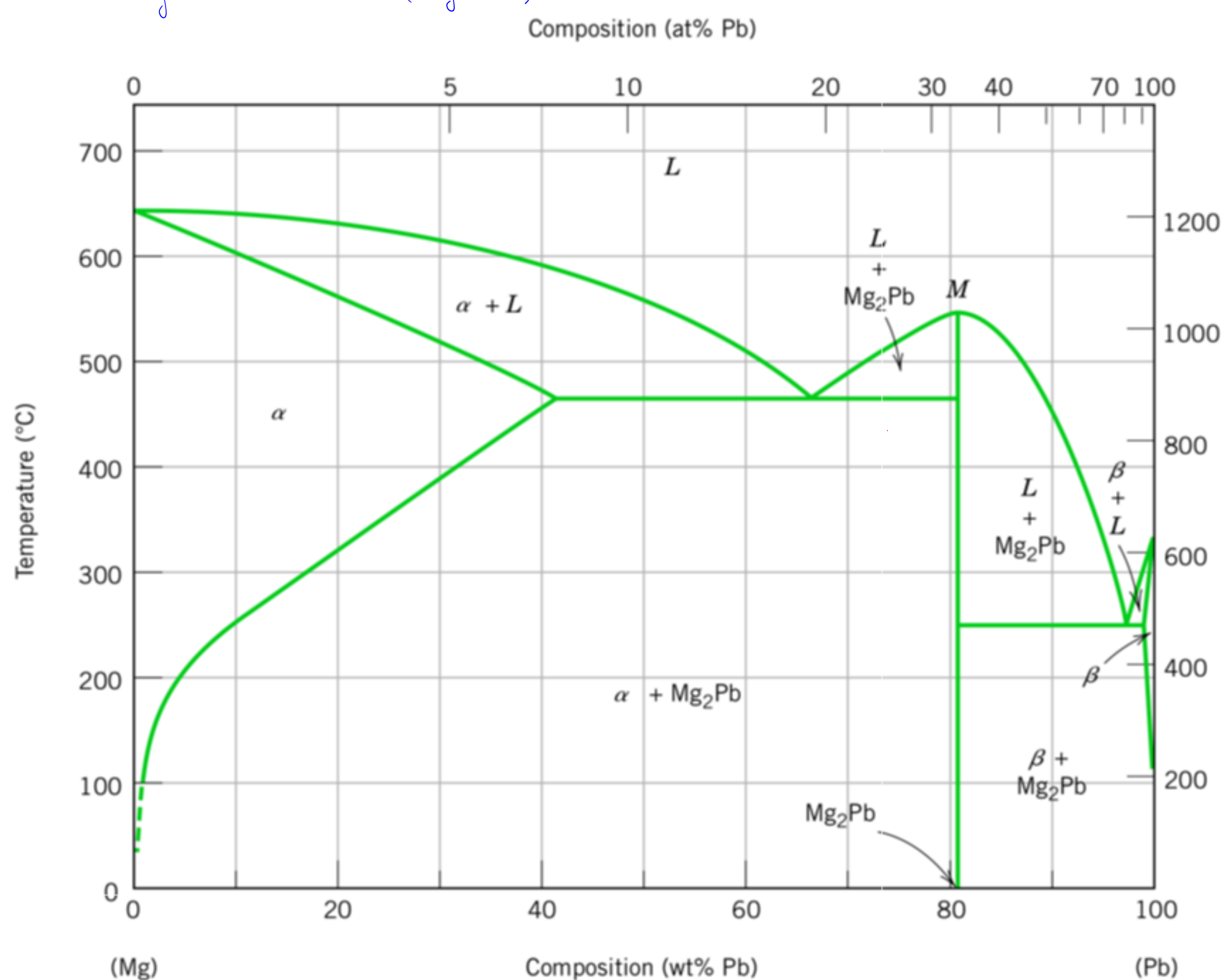
★ O que significa isso – sem liberdade de diluição?

Vamos explicar com um exemplo:

Quando existe liberdade de diluição entre dois elementos, digamos A e B, significa que dentro de uma faixa percentual (2% A – 98% B ou 4% A – 96% B, etc.) os dois se diluem completamente formando uma fase homogênea. Ex: açúcar em água → forma uma fase líquida homogênea para vários percentuais de açúcar abaixo do limite máximo de solubilidade. Existem, no entanto, elementos com afinidades químicas específicas tais que tendem a se combinarem em proporções fixas.

Exemplo: H_2O – Se misturarmos 3 partes de Oxigênio para 2 partes de Hidrogênio – em número atômico – forma-se $H_2O + O_2$. Para outros percentuais relativo forma-se a fase H_2O + outras possibilidades. Para este composto binário um percentual do total misturado estará (para temperaturas abaixo da ebulição) sempre associado à fase H_2O .

Isto também acontece para uma série de outros compostos. Vamos mostrar o caso especial do sistema binário Magnésio – Chumbo (Mg-Pb).



Copiado da Fig. 9.20
Callister - Rethwisch
8ª Ed. 

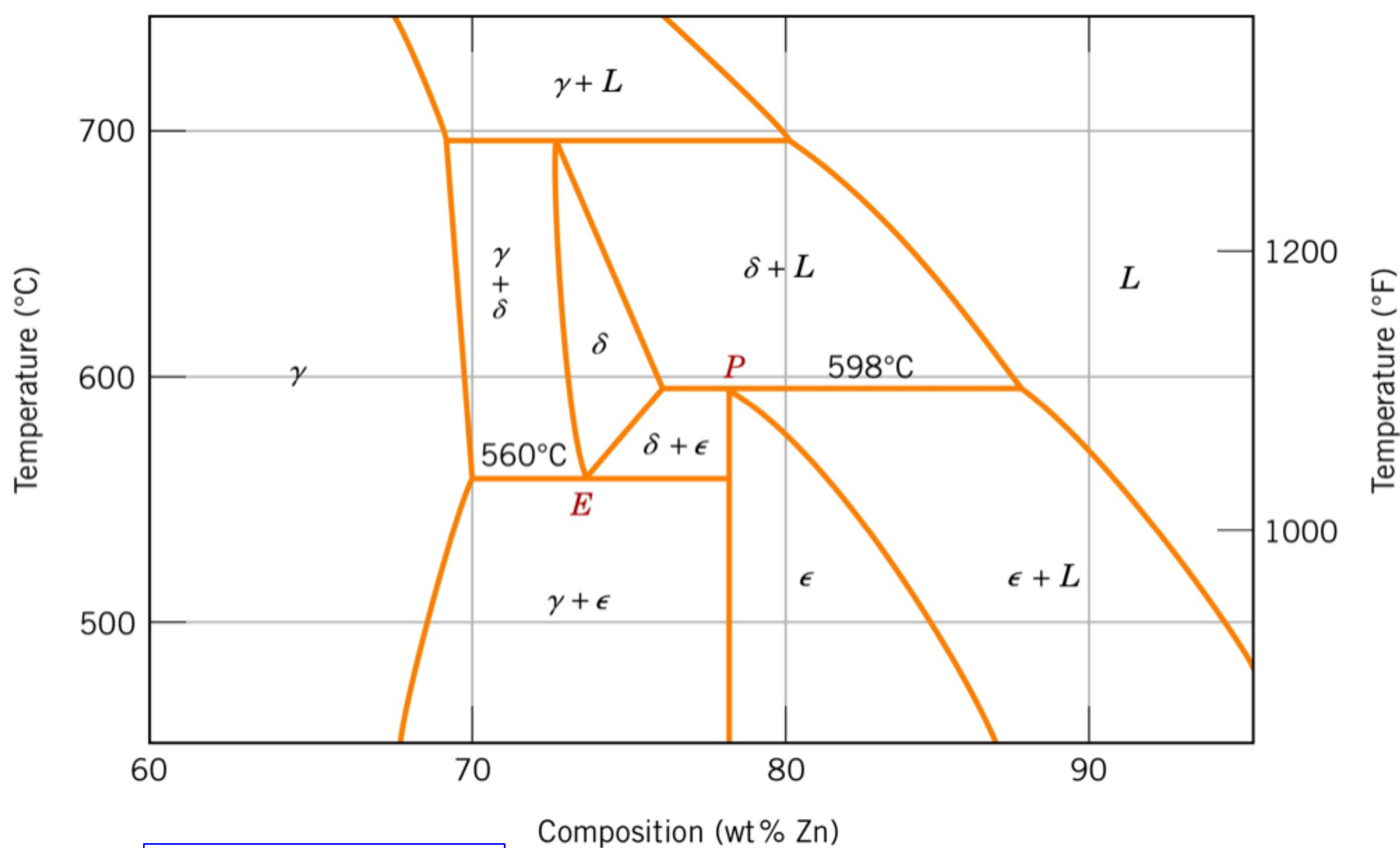
Note a ocorrência de uma fase intermediária homogênea em composição fixa dividindo duas regiões bifásicas ($\alpha + \text{Mg}_2\text{Pb}$ e $\beta + \text{Mg}_2\text{Pb}$). Note que esta fase intermediária difere das fases intermediárias β , γ , δ e ϵ do sistema Cobre-Zinco no qual as fases intermediárias ocorrem em regiões "largas".

A fase intermediária Mg_2Pb , demotada pela linha vertical em $\sim 81\%$ peso Pb e demotada fase intermetálica associada ao composto intermetálico Mg_2Pb .

* * *

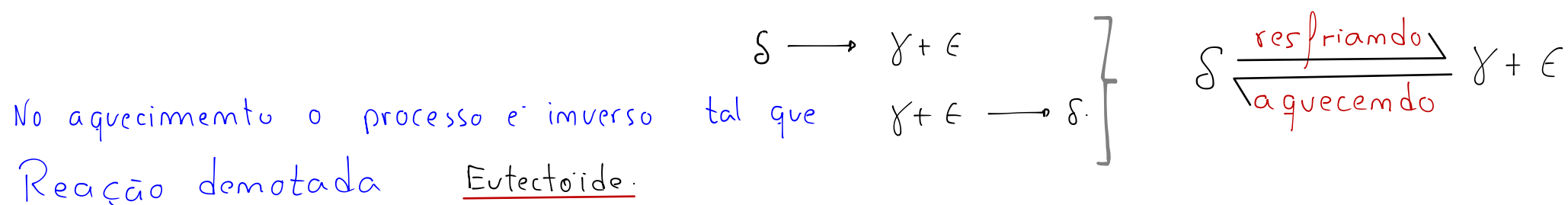
Reações eutectoide e peritética.

No diagrama de fases Cobre-Zinco verifica-se pontos similares aos pontos eutéticos verificados nas ligas binárias eutéticas do tipo Sm-Pb. No sistema Cu-Zn verifica-se os pontos **E** e **P**, representados no zoom local do diagrama Cu-Zn abaixo.



Copiado da Fig. 9.21
Callister - Rethwisch
8ª Ed.

Um resfriamento passando pelo ponto **E** produz uma transformação tipo-eutética na forma



No ponto **P** o processo é similar. Contudo a transformação de fase ocorre — pelo resfriamento — de uma bifase para uma monofase resultando em um processo inverso (do ponto de vista [mono-bi]fase) ao caso tipo-eutético $\Rightarrow$

