

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DOS AÇOS

O estudo dos Materiais Metálicos, normalmente apresentado nos cursos de Engenharia Mecânica, é abordado de duas formas distintas:

- a) sob o ponto de vista da Ciência dos Materiais, onde são apresentadas as relações entre a estrutura e as propriedades dos materiais. Neste caso, procura-se apresentar toda uma fundamentação científico-metalúrgica, com o enfoque do estudo da estrutura cristalina, dos mecanismos de endurecimento e respectiva influência nas propriedades dos metais, sejam estes na forma de metal-puro e/ou de ligas; e
- b) sob o ponto de vista da Engenharia dos Materiais, a qual procura abordar o estudo do projeto e desenvolvimento da estrutura de um material, através de um determinado processo de fabricação, para atender a um conjunto predeterminado de propriedades, e que será responsável pela performance e/ou comportamento do material em serviço.

O presente trabalho tem por finalidade apresentar o Estudo dos Aços, de uma forma diferenciada, procurando-se apresentar os diversos conceitos da Ciência e da Engenharia dos Materiais, na medida em que os tópicos forem sendo apresentados e os conceitos sendo necessários para o bom entendimento do assunto tratado.

1 – FERRO E SUAS LIGAS

1.1 – ESTRUTURA DE UM MATERIAL METÁLICO

A estrutura de um material está diretamente relacionada ao arranjo interno dos seus componentes, respeitando-se as diferentes escalas de grandeza possíveis. Assim sendo, um material pode ter sua estrutura apresentada a nível:

- a) Macroscópico: consistindo em elementos estruturais visíveis a olho nu;
- b) Microscópico: apresentando um grande número de átomos agrupados entre si, os quais são normalmente sujeitos à observação direta em algum tipo de microscópio;
- c) Atômico: quando se procura estudar a organização e os arranjos entre os átomos do material;
- d) Subatômico: quando se procura estudar as interações entre os elétrons e os respectivos núcleos dos átomos que constituem o material.

Na Figura 1, é apresentada a estrutura macroscópica de um pequeno corpo de prova de aço, retirado de uma chapa laminada a frio, o qual foi cortado nas dimensões 10 x 4 x 4 mm, lixado e polido e posicionado dentro de um recipiente de cerâmica.

A Figura 2 apresenta a estrutura microscópica do corpo de prova de aço da Fig. 1, o qual foi submetido ao ataque químico em Nital-2%, após preparo metalográfico convencional (lixamento, polimento e ataque químico), e observado com o recurso de um microscópio ótico comum, com aumento de 500x.

Na Figura 3, é apresentado o detalhamento da estrutura atômica de uma região de contorno de grão entre dois cristais de ferrita da Fig.2, o qual pode ser obtido com o recurso de um microscópio de tunelamento, com aumentos maiores de que 1.000.000x.

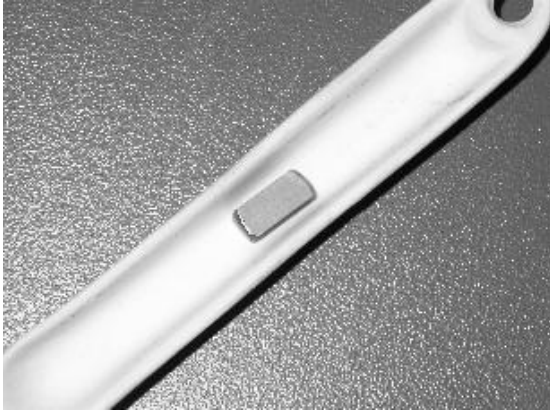


Figura 1 – Estrutura macroscópica de um pequeno corpo de prova de aço.



Figura 2 – Aço baixo-carbono (Composição química: 0,13 % C - 0,22% Si - 0,42% Mn - < 0,04% S - < 0,04% P), apresentando microestrutura de grãos grosseiros de ferrita e perlita. Aumento 500x (Microscópio Ótico).

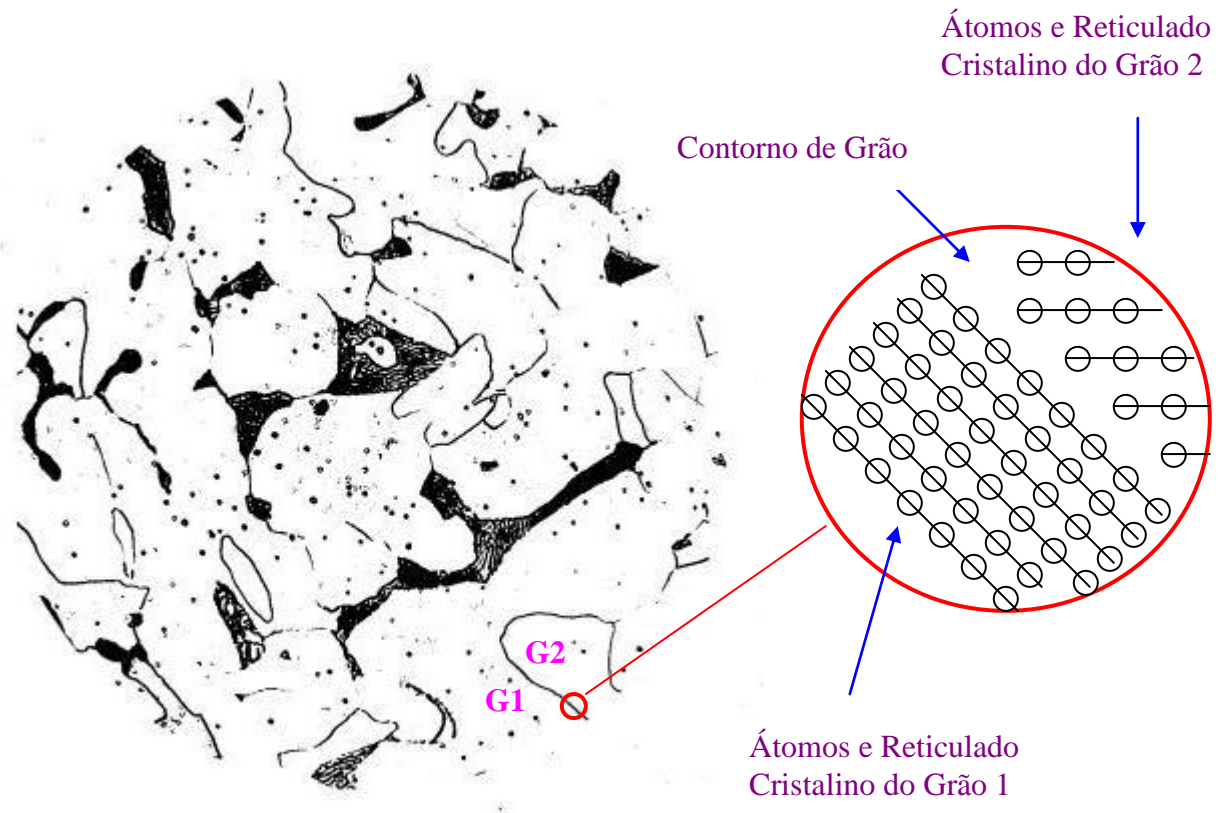


Figura 3 – Detalhamento da estrutura atômica (reticulado cristalino) de uma região de contorno de grão entre dois cristais (grãos, G1 e G2) de ferrita da Fig.2.

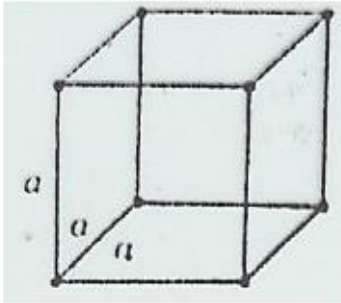
1.2 – A ESTRUTURA CRISTALINA DO FERRO

Os aços, em sua definição mais simples, fundamentada no estudo do Diagrama de Equilíbrio Fe – C, são ligas a base de Ferro, apresentando teores que normalmente variam de 0,008% até 2,06% de Carbono, em peso. Sendo os aços, de longe, o grupo de ligas ferrosas mais importantes existentes, torna-se importante conhecer, de forma mais detalhada, as principais características do Ferro, enquanto metal puro, o qual é o principal componente químico presente nas composições dos aços.

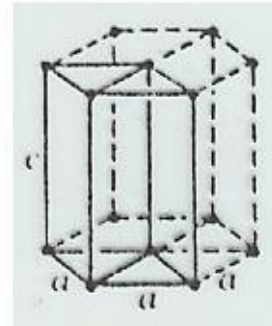
Como todo metal, o ferro apresenta estrutura cristalina definida, ou seja, sob condições de solidificação normal, pode-se observar, no estado sólido, um arranjo repetitivo de átomos, de longo alcance. Os arranjos atômicos são repetições, nas três dimensões, de uma unidade básica chamada célula unitária, dando origem ao reticulado cristalino do metal (rede de átomos), conforme apresentado na Fig. 3.

Qualquer empacotamento atômico recai dentro de um dos 7 sistemas cristalinos existentes, chamados de Sistemas de Bravais, que definem os principais tipos de cristais (representados esquematicamente pelas respectivas células unitárias), a saber: Cúbico, Hexagonal, Tetragonal,

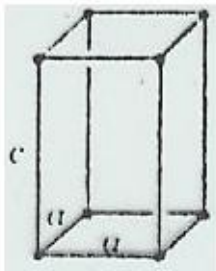
Ortorrômbico, Monoclínico, Triclínico e Romboédrico (Figura 4). O Ferro é um metal cujos átomos se arranjam no sistema Cúbico.



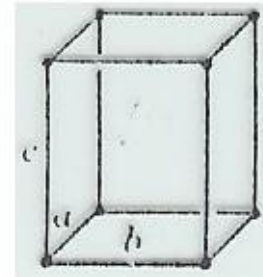
Sistema cúbico:
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Sistema hexagonal:
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Sistema tetragonal:
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Sistema ortorrômbico:
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Figura 4 – Representação de quatro dos sete principais tipos de cristais (Sistemas de Bravais), (van Vlack, 1970).

As estruturas resultantes da repetição desta unidade padrão (célula unitária) são denominadas de cristais (ou grãos microscópicos do material), conforme visto na Fig. 3. Os grãos, ou cristais, se formam a partir da solidificação do material, processo que é termicamente ativado envolvendo difusão atômica (movimentação de átomos), quando se atinge a temperatura de fusão / solidificação do material (1538 °C, para o Ferro puro). A nucleação e o crescimento dos cristais, durante a solidificação, ocorre espontaneamente para orientações cristalográficas aleatórias. No final da solidificação, o encontro de dois cristais vizinhos (normalmente crescidos para orientações cristalográficas distintas) origina um Contorno de Grão (ver Fig. 3).

Define-se:

Contorno de Grão: é um defeito cristalino bidimensional, ou de superfície, resultante do encontro de dois cristais nucleados e crescidos para orientações cristalográficas distintas, com espessura que pode variar de 2 a 5 parâmetros de reticulado (distância de equilíbrio entre dois átomos vizinhos da célula unitária).

A maioria dos cristais, para os metais mais comuns são do tipo cúbico (à exceção do Mg, Zn, Ti, Co, Cd, os quais são hexagonais). É necessário ressaltar que a maioria dos materiais cerâmicos (todos os óxidos, carbonetos e nitretos) apresentam também estrutura cristalina definida. A título de exemplo, o Carboneto de Ferro - Fe_3C (fase cerâmica presente nos aços) apresenta estrutura ortorrômbica.

A repetição tridimensional da célula unitária, nos cristais (ou grãos), é devido à coordenação atômica no interior do material, resultando em diferentes tipos de empacotamentos atômicos. Portanto, conhecendo-se a estrutura das células unitárias que se repetem, pode-se descrever a estrutura do cristal como um todo. A estrutura cristalina é definida pelo tipo de célula, pelo número de átomos na célula, pelo número de coordenação atômica, pelo fator de empacotamento atômico e pelos sistemas de escorregamento presentes na célula.

Define-se:

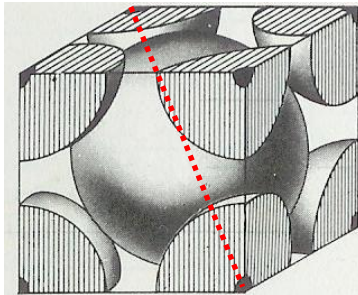
Número de coordenação atômica: é o número de átomos vizinhos equidistantes em relação a um determinado átomo de referência.

Fator de empacotamento atômico: é a relação entre o volume efetivamente ocupado pelos átomos e o volume total da célula unitária.

Sistemas principais de escorregamento: é o produto entre o número de direções atômicas compactas e o número de planos atômicos compactos na célula unitária (este parâmetro é extremamente importante, pois o processo de deformação plástica a frio - ou encruamento - nos metais, caracterizado pela movimentação e multiplicação das discordâncias - defeito cristalino unidimensional ou em linha -, ocorre através dos sistemas de escorregamento).

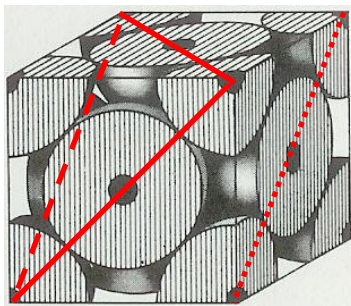
Uma importante característica é que o Ferro é um metal alotrópico, ou seja, modifica o seu reticulado cristalino em função da temperatura. Para temperaturas de até 912 °C, o ferro apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (Fe- α , CCC). Acima de 912 °C indo até 1394 °C o reticulado cristalino do ferro se modifica para cúbico de face centrada (Fe- γ , CFC). A transformação de fase α/γ , que ocorre a 912 °C, é a principal transformação alotrópica do Ferro no estado sólido, sendo extremamente importante no estudo dos tratamentos térmicos dos aços, conforme será visto adiante. Nesta temperatura (912 °C) os átomos de Ferro, por difusão atômica (movimento dos átomos), se rearranjam para um novo reticulado cristalino passando para a estrutura CFC. À temperatura de 1394 °C o Ferro sofre nova transformação alotrópica passando para CCC novamente (Fe- δ , CCC). A transformação de fase γ/δ é mais importante quando do estudo de processos de soldagem ou de laminação a quente contínua, os quais normalmente envolvem o

aquecimento do metal à temperaturas muito elevadas, superando a temperatura de fusão do metal, que é de 1538 °C. Deve-se frisar que as transformações alotrópicas são reversíveis, ocorrendo tanto no aquecimento quanto no resfriamento do metal. As Figuras 5 e 6 apresentam respectivamente as principais características das estruturas CCC e CFC do ferro.



CÉLULA CCC	
Número de átomos	2
Número de coordenação atômica	8
Fator de empacotamento	0,68
Planos compactos	não há
Direções compactas	as que contêm a diagonal do cubo
Sistemas de escorregamento	“n” sistemas secundários.

Figura 5 - Características da célula CCC do Ferro (van Vlack, 1970).



CÉLULA CFC	
Número de átomos	4
Número de coordenação atômica	12
Fator de empacotamento	0,74
Planos compactos	4 planos octaédricos do cubo
Direções compactas	3 direções da diagonal da face
Sistemas de escorregamento	“12” sistemas principais



Figura 6 - Características da célula CFC do Ferro (van Vlack, 1970).

É extremamente importante destacar, quando do estudo das transformações alotrópicas do Ferro o processo de movimentação de átomos denominado de autodifusão. O processo de autodifusão consiste na movimentação de um átomo de um determinado metal em seu próprio reticulado cristalino. No caso, a autodifusão de átomos de Fe pode ocorrer tanto na célula CCC, quanto na célula CFC. Tomando-se por exemplo a transformação de fase α/γ , que ocorre a 912 °C, o sentido da transformação será definido em função do sentido do gradiente de temperatura. Em se havendo um acréscimo de temperatura (aquecimento) a transformação ocorre no sentido $\alpha \rightarrow \gamma$. Para o caso de um decréscimo de temperatura (resfriamento), a transformação ocorre no sentido contrário $\gamma \rightarrow \alpha$. Como a difusividade de um determinado metal é uma função exponencial da temperatura, de acordo com a equação (1),

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

sendo:

D, coeficiente de difusão;

D_0 , coeficiente de difusão intrínscico;
 Q , energia de ativação;
 R , constante universal dos gases perfeitos;
 T , temperatura absoluta.

pode-se comparar a influência do tipo de reticulado cristalino, através do respectivo fator de empacotamento, na difusividade do Ferro, desde que se conheçam os parâmetros da equação acima, para cada caso, e desde que os cálculos sejam realizados para uma mesma temperatura. No caso específico, exatamente a 912 °C, onde as duas estruturas cristalinas do Ferro (α e γ) coexistem em equilíbrio.

A título de exemplo, segundo Eckstein (1950), os coeficientes de difusão do Fe, Cr, Ni e Ti nas fases α (CCC) e γ (CFC) do Ferro, com as respectivas faixas de validade de temperaturas, podem ser calculados a partir das seguintes fórmulas:

- a) Fe \rightarrow Fe- α_{paramag} : $D = 1,9 \exp [-57200 / (RT)]$ (> 790 °C)
- b) Fe \rightarrow Fe- γ : $D = 0,18 \exp [-64500 / (RT)]$ (800 - 1300 °C)
- c) Cr \rightarrow Fe- α : $D = 1,48 \exp [-59000 / (RT)]$ (700 - 1000 °C)
- d) Cr \rightarrow Fe- γ : $D = 7,1 \times 10^{-5} \exp [-40600 / (RT)]$ (900 - 1300 °C)
- e) Ni \rightarrow Fe- α_{paramag} : $D = 1,3 \exp [-56000 / (RT)]$ (> 790 °C)
- f) Ni \rightarrow Fe- γ : $D = (0,344 + 0,012 \times \% \text{ Ni}) \exp [-67500 / (RT)]$ (900 - 1200 °C)
- g) Ti \rightarrow Fe- α : $D = 3,15 \exp [-59200 / (RT)]$ (> 900 °C)
- h) Ti \rightarrow Fe- γ : $D = 0,15 \exp [-60000 / (RT)]$ (> 900 °C)

$$R = 1,987 \text{ cal / mol.K} \quad e \quad T = \text{temperatura em Kelvin}$$

Na Tabela 1 são apresentados alguns valores calculados destes coeficientes para as temperaturas de 912, 1050, 1150 e 1250 °C. Pode-se observar que a difusividade dos diferentes átomos metálicos na estrutura CCC é sempre maior do que na estrutura CFC do Ferro, variando em média cerca de duas ordens de grandeza, o que está relacionado diretamente com as características das respectivas estruturas cristalinas.

Tabela 1 - Coeficientes de difusão do Fe, Cr e Ti nas fases CCC e CFC do Ferro. Valores calculados em (cm²/s).

T (°C)	$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Cr} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\alpha}$	$D_{\text{Ti} \rightarrow \text{Fe-}\gamma}$
912	$5,3 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-13}$	$1,9 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-12}$	$3,8 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-12}$
1050	$6,7 \times 10^{-10}$	$4,0 \times 10^{-12}$	-	$1,4 \times 10^{-11}$	$5,2 \times 10^{-10}$	$1,8 \times 10^{-11}$
1150	$3,1 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-11}$	-	$4,1 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-9}$	$9,1 \times 10^{-11}$
1250	$1,2 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-10}$	-	$1,1 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-10}$

No caso da autodifusão de átomos de Fe, o que explica sua maior difusividade no reticulado CCC do que no reticulado CFC, a uma mesma temperatura de 912 °C, é justamente a diferença no fator de empacotamento de cada estrutura, o qual é diretamente relacionado com o número efetivo de

átomos em cada célula. Isto é melhor explicado assim: a célula CCC, cujo fator de empacotamento é de 0.68, possui cerca de 32% de seu volume não ocupado por átomos. O raciocínio idêntico para a célula CFC, cujo fator de empacotamento é 0.74, indica que apenas 26% de seu volume é livre, o que resulta, comparativamente, numa maior facilidade dos átomos metálicos de se difundirem na estrutura menos ocupada por átomos.

Na Figura 7 é apresentado de modo esquemático o mecanismo de difusão por vazios, que ilustra como os átomos de metais se movimentam no reticulado cristalino. Vazio ou vacância é o nome dado a um defeito cristalino adimensional, ou pontual, o qual consiste na ausência de um átomo normal da rede no reticulado considerado (Fig. 7a). Nas Figuras 7(b) e 7(c) é indicado como a presença do vazio na rede auxilia o processo de difusão atômica. Deve-se destacar que a densidade (quantidade) de vazios no reticulado cristalino aumenta exponencialmente com a temperatura, de acordo com a equação (2), a qual determina a taxa de equilíbrio entre vazios e átomos a uma dada temperatura.

$$N_v = N_0 \exp(-H/RT) \quad (2)$$

sendo:

N_v , número de vazios

N_0 , número de átomos

H, energia de ativação (trabalho para formar um mol de vazios)

R, constante dos gases

T, temperatura absoluta

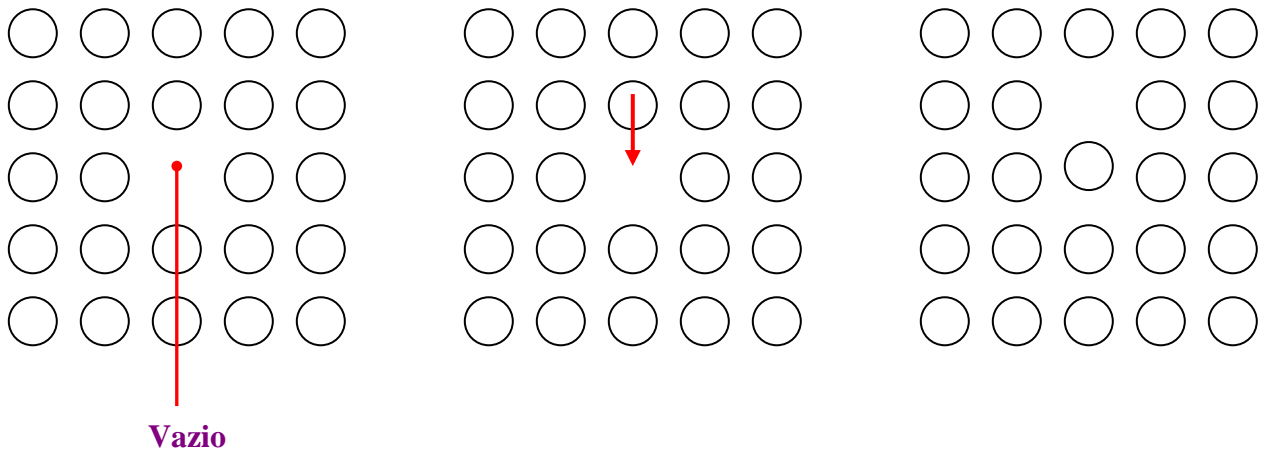


Figura 7 – Mecanismo de difusão atômica por vazios: a) presença de um vazio no reticulado cristalino; b) início do movimento do átomo indicado; c) fim do movimento do átomo (note que há uma troca de posições entre o átomo e o vazio).

1.2.1 – INTERSTÍCIOS NAS CÉLULAS DO FERRO

As Figuras 8 e 9 ilustram os interstícios existentes nas células CCC e CFC do Ferro, respectivamente. Os interstícios são espaços existentes entre os átomos normais da rede cristalina, onde, em função de seus tamanhos, somente átomos muito pequenos (chamados de átomos intersticiais) podem ser alojados nestes espaços. Os interstícios podem ser tetraédricos ou octaédricos, dependendo da figura geométrica que é formada pelos átomos do reticulado que o envolvem.

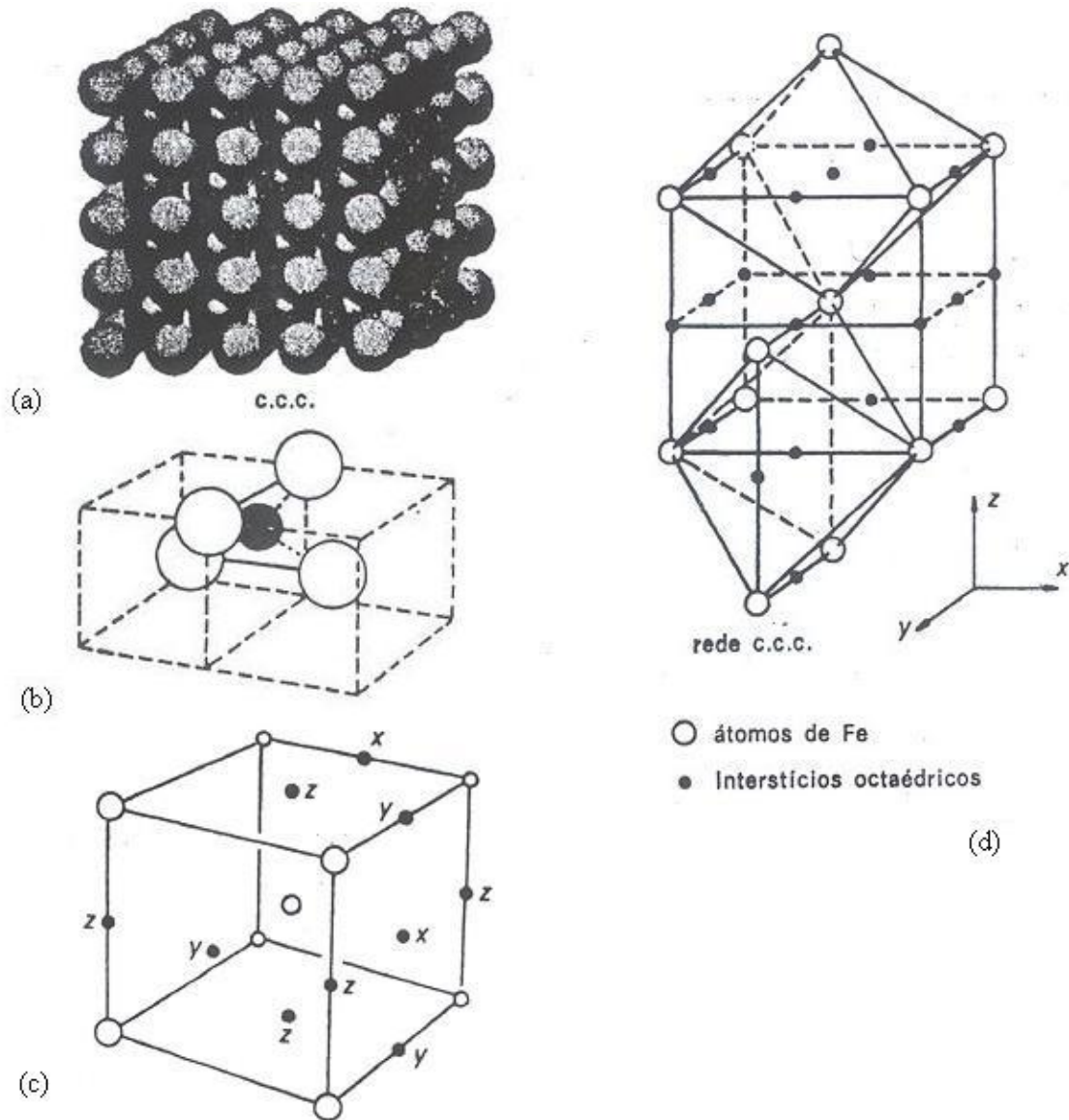


Figura 8 – Interstícios na célula CCC do Ferro: a) estrutura CCC; b) interstícios tetraédricos; c) e d) interstícios octaédricos (Rothery, 1974).

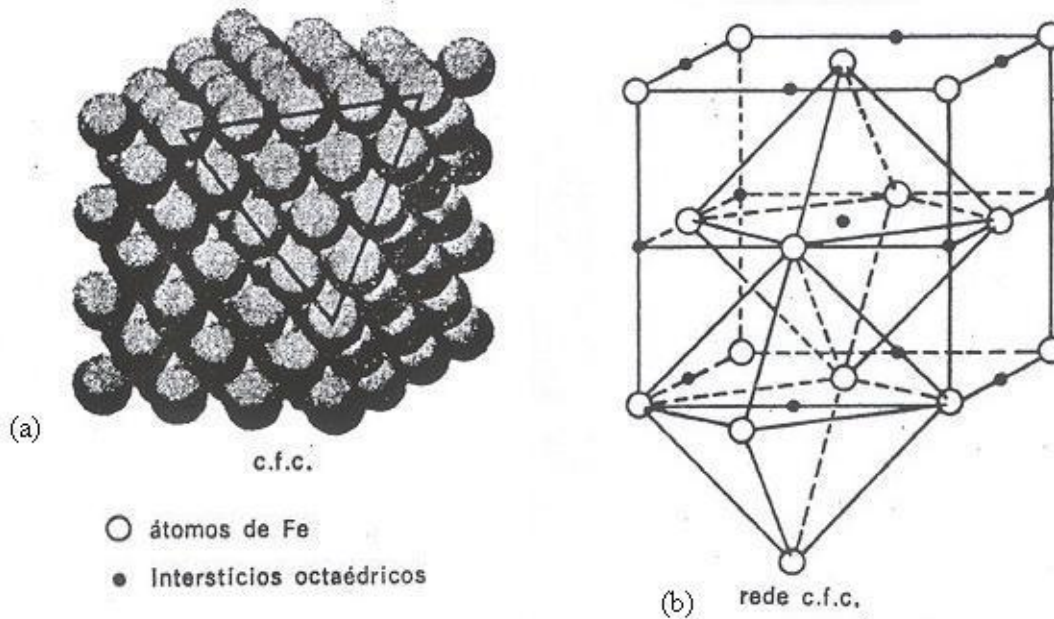


Figura 9 – Interstícios na célula CFC do Ferro: a) estrutura CFC; b) interstícios octaédricos (Rothery, 1974).

Os principais átomos intersticiais não metálicos, no Ferro, são: o B, C, N, O, H. Na Tabela 2 são apresentados os tamanhos atômicos destes elementos e a respectiva razão de tamanho em relação ao Ferro.

Tabela 2 – Tamanhos atômicos de elementos não metálicos intersticiais no Ferro (Rothery, 1974).

Elemento	Raio atômico, r (Å)	r/r _{Fe}
Fe-α	1,24	1,00
B	0,94	0,76
C	0,77	0,62
N	0,71	0,57
O	0,60	0,48
H	0,46	0,37

Na Tabela 3 são apresentadas, para o reticulado cristalino do Ferro, as dimensões das maiores esferas possíveis que cabem nos interstícios das estruturas CCC e CFC em função do raio atômico do Ferro ($r = 1,24 \text{ Å}$) e do tipo de interstício. Estas dimensões são fixas para cada metal, e definem um parâmetro (tamanho do interstício) extremamente importante, o qual é diretamente relacionado com a solubilidade dos átomos intersticiais nas diferentes fases (células) do ferro. Fica evidente, através da comparação dos valores apresentados nesta tabela, que a célula CFC aceita uma maior

quantidade de átomos intersticiais. Será visto, à frente, quando do estudo dos sistemas de ligas binárias Fe-C e Fe-N, a aplicação prática deste resultado.

Tabela 3 – Dimensões das maiores esferas possíveis que cabem nos interstícios das estruturas CCC e CFC em função do raio atômico (r) do metal (Rothery, 1974).

Estrutura	Interstício	Raio da esfera	Raio máximo de esferas para o reticulado do Ferro (A)
CCC	tetraédrico	$0,29.r$	0,36
	octaédrico	$0,15.r$	0,19
CFC	tetraédrico	$0,23.r$	0,28
	octaédrico	$0,41.r$	0,51

1.3 – SOLUÇÕES SÓLIDAS NO FERRO

Outros dois tipos de defeitos cristalinos adimensionais (o termo defeito é sempre comparativo ao cristal puro e perfeito), ou pontuais, apresentam grande importância no estudo dos materiais metálicos, que são os defeitos (átomos) substitucionais e os defeitos (átomos) intersticiais. A importância recai no fato de que a presença destes defeitos em metais resulta na obtenção das ligas metálicas. A Figura 10 exemplifica os defeitos substitucionais e intersticiais.

Define-se:

Átomo ou Defeito Cristalino Substitucional: são átomos estranhos ao reticulado que assumem posições de átomos normais da rede cristalina, substituindo-os.

Átomo ou Defeito Cristalino Intersticial: são átomos pequenos (ver Tabela 2) que se posicionam nos interstícios da rede cristalina.

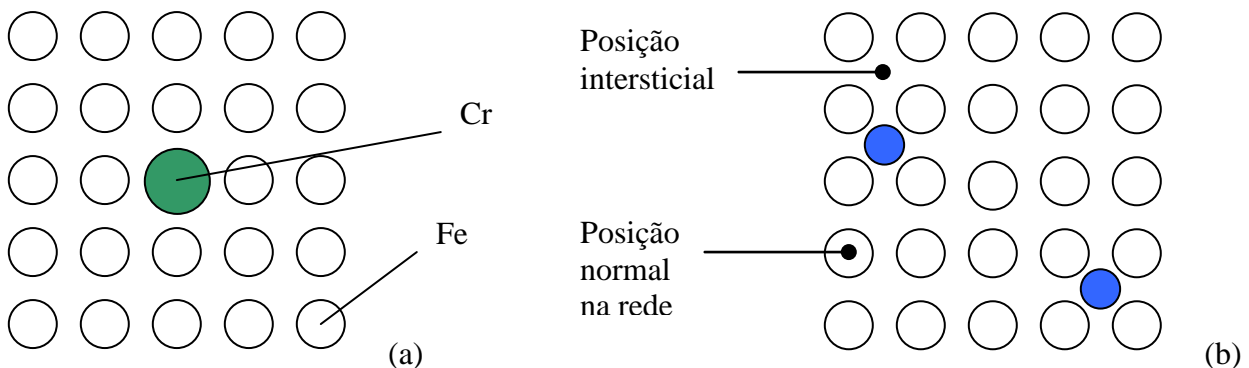


Figura 10 – (a) defeito substitucional ilustrado pela presença de um átomo de Cr no reticulado cristalino do ferro (Ex.: Liga Fe - 4,2 % Cr, em átomos); (b) defeitos intersticiais.

Em uma solução sólida o átomo de soluto (sempre em menor quantidade) pode se localizar intersticialmente ou substitucionalmente na rede cristalina do solvente (Fe, no caso das ligas ferrosas).

Em geral, devido ao tamanho restrito dos sítios disponíveis, apenas os solutos de pequeno raio atômico podem se dissolver intersticialmente. Conforme já visto, os elementos que usualmente se apresentam sob essa forma são o C, N, O, H e B. A Tabela 4 mostra alguns dados relativos à solubilidade desses elementos nas formas alotrópicas alfa (Fe- α , CCC- Cúbica de Corpo Centrado) e gama (Fe- γ , CFC- Cúbica de Face Centrada) do Ferro.

Tabela 4 – Solutos intersticiais no Fe (Rothery, 1974).

Elemento	Raio atômico (Å)	Solub. máx. no Fe- α		Solub. máx. no Fe- γ	
		% at. (% peso)	T (°C)	% at. (% peso)	T (°C)
H	0,46	$1,5 \times 10^{-3}$	905	5×10^{-3}	1400
O	0,60	10^{-4}	906	-	-
N	0,71	0,40 (0,10)	592	10,3 (2,80)	650
C	0,77	0,095 (0,02)	723	8,8 (2,06)	1148
B	0,97	0,02	915	-	-

As solubilidades dependem da fase com a qual a solução sólida está em equilíbrio e variam amplamente com a presença de outros solutos. Dos elementos intersticiais apresentados na Tabela 4, o Fe é capaz de dissolver comparativamente maiores quantidades de C e N do que os outros elementos. A baixa solubilidade do O é devida à natureza eletronegativa desse elemento, que resulta na formação de óxidos estáveis (ligações iônicas) no lugar de soluções sólidas (ligação metálica). O boro apresenta uma situação específica, uma vez que seu raio atômico é pequeno demais para facilitar a formação de soluções sólidas substitucionais, mas é demasiadamente grande para formar soluções sólidas intersticiais. Resulta daí a sua baixa solubilidade no ferro. Estes dados mostram que, para um dado elemento, a solubilidade é sempre maior no sistema CFC do que no sistema CCC, o que está de acordo com os tamanhos relativos dos interstícios nas duas estruturas (Rothery, 1974).

Na metalurgia ferrosa os elementos O, N e C são responsáveis pela formação das fases óxidas, nitretos e carbonetos, as quais são extremamente importantes, pois normalmente estão presentes nos aços, na forma de precipitados de partículas de segunda fase, endurecendo-os (através do mecanismo de endurecimento por partículas de segunda fase), ou na forma de filmes ou camadas de revestimentos, no sentido de otimizar suas propriedades superficiais. Deve-se ter em mente, porém, que a estabilidade termodinâmica das fases cerâmicas é sempre maior para os óxidos, depois para os nitretos e por último para os carbonetos, isto quando da comparação entre as fases contendo o mesmo metal, lembrando que quanto maior a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) na formação de uma fase cerâmica, maior é a sua estabilidade – a Energia Livre de Gibbs é aquela grandeza de estado que sempre diminui (variação negativa), no sentido da reação espontânea, ou é igual a zero, no equilíbrio ($\Delta G = G_2 - G_1 \leq 0$) -. A título de exemplo, a variação da energia livre de

formação das fases TiO_2 , TiN e TiC é, respectivamente $\Delta G_{TiO_2} = - 205$ kcal, $\Delta G_{TiN} = - 155$ kcal e $\Delta G_{TiC} = - 44$ kcal, indicando que se o Ti for exposto a uma atmosfera que contém O, N_2 e C, ocorrerá preferencialmente a formação da fase óxida, por ser a de maior estabilidade, suprimindo qualquer possibilidade de formação das demais fases. Isto explica o porque do cuidado extremo que se toma quando do processamento de materiais no estado sólido, em relação ao problema da oxidação, quando da prática de tratamentos térmicos e/ou processamento de materiais envolvendo plasma. Pois, tomando-se por exemplo o caso da nitretação, onde a priori a atmosfera é nitretante-redutora (normalmente apresentado mistura de gases $N_2 + H_2$), a presença indesejável de O_2 na mistura gasosa necessariamente resultaria primeiramente na oxidação da superfície e não na sua nitretação, inviabilizando o sucesso do processo (daí serem estes processos realizados sob vácuo).

Voltando ao estudo das soluções, as soluções sólidas do Fe com os demais elementos são todas do tipo substitucional, onde átomos do soluto ocupam o lugar de átomos de Fe, na estrutura cristalina, conforme apresentado na Fig. 10. Valores elevados de solubilidade podem ser encontrados, como no caso de ligas com metais de transição vizinhos do Fe na tabela periódica (é o caso do Ni, Co, Mn, Cr e V), enquanto em outros casos a solubilidade pode ser restrita (Ti, Cu, P, S). As solubilidades de um dado elemento são diferentes em cada uma das estruturas alotrópicas do Fe e dependem do teor de cada um dos outros elementos presentes. A título de exemplo dos valores envolvidos, a Tabela 5 mostra a solubilidade máxima de alguns elementos no Fe- α , na temperatura ambiente.

Tabela 5 – Solubilidade de alguns elementos de liga no Fe- α , à temperatura ambiente (Rothery, 1974).

Elemento	Solubilidade (% at.)
Cu	0,7
Mn	10,0
Mo	2,0
Nb	3,0
Ni	5,0
Si	10,0
Ti	1,8
V	30,0
W	7,0

Alguns dos elementos mostrados na Tabela 5 podem apresentar solubilidade sólida completa com o ferro em determinadas faixas de temperatura. Isto ocorre, por exemplo, com o V no Fe- α ou com o Ni no Fe- γ . Na maior parte dos casos, porém, ocorre uma solubilidade parcial.

1.3.1 – REGRAS DE SOLUBILIDADE DE HUMME ROTHERY

A solubilidade total entre dois componentes químicos ocorre quando os componentes são totalmente miscíveis e solúveis um no outro para qualquer proporção. Formam-se assim os chamados sistemas monofásicos ou isomorfos que apresentam para qualquer liga do sistema, sempre uma mesma e única fase sólida.

A solubilidade total num sistema de liga binário (entre dois diferentes tipos de átomos A e B) ocorrerá se forem respeitadas as seguintes condições (regras de Humme Rothery):

- Diferença entre os tamanhos dos átomos A e B for inferior a 15%;
- Os átomos A e B se cristalizarem em um mesmo tipo de reticulado cristalino;
- Valências e eletronegatividades similares para os diferentes átomos.

Qualquer destas condições não sendo verificadas, haverá a formação de uma segunda fase, obtendo-se assim os chamados sistemas bifásicos (que apresentam mais de uma fase), ou sistemas de solubilidade parcial. É o caso da maioria dos sistemas de ligas, dentre os quais se destaca o sistema Fe-C que apresenta à temperatura ambiente as fases Fe- α (ferrita) e Fe₃C (cementita) para as ligas contendo até 6,67 %C. Este sistema é extremamente importante por fundamentar todo o estudo dos aços, conforme será visto à frente.

1.4 – SISTEMAS DE LIGAS BINÁRIOS Fe-X

Os sistemas de ligas dividem-se, assim, em três grandes grupos: a) sistemas de solubilidade total (isomorfos ou monofásicos); b) sistemas de solubilidade parcial (sistemas bifásicos ou complexos); e c) sistemas de solubilidade nula (sistemas bifásicos ou complexos). A formação de uma segunda fase, para os dois últimos casos, está sempre associada a uma reação invariante (que ocorre para uma composição química e temperaturas fixas), podendo dar origem aos chamados sistemas eutéticos, eutetóides, peritéticos, entre outros.

Os sistemas de ligas são melhor representados pelos diagramas de equilíbrio ou diagramas de transformações de fases. O termo equilíbrio indica que as transformações, sejam no aquecimento ou no resfriamento, ocorrem para variações de temperaturas na unidade de tempo (taxas ou gradientes $\Delta T/\Delta t$, expressos em °C/s) muito pequenas, permitindo que os átomos do material tenham tempo suficiente para se difundirem e se arranjam na fase de equilíbrio termodinâmico prevista para cada temperatura em questão.

Define-se:

Fase: é uma porção de matéria com características próprias, sendo perfeitamente distinguível e diferenciável uma das outras.

1.4.1 – SISTEMAS ISOMORFOS OU MONOFÁSICOS

Nos sistemas de ligas isomorfas (Figura 11), formado por dois componentes puros (A e B), sempre haverá uma mesma e única fase sólida (solução sólida α , por exemplo), para qualquer liga do sistema. Nos diagramas de equilíbrio, o eixo das ordenadas é representado pelas temperaturas (T_{fA} e T_{fB} são as temperaturas de fusão de A e B puros, respectivamente) e o eixo das abscissas é representado pelas composições químicas de todas as ligas metálicas possíveis do sistema, as quais variam desde 100% A e 0% B (componente puro A) até 0% A e 100% B (componente puro B). No diagrama dado, a título de exemplo, a liga X, indicada, apresenta composição química de 20% A + 80% B, sendo que o percentual de B cresce no sentido indicado pela seta. O eixo das composições pode ser representado em % atômico ou em % em massa (peso). Normalmente para os engenheiros e metalurgistas a representação das composições em % em massa é mais interessante, pois na fabricação de uma liga, é muito mais prático pesar tantas toneladas de A e de B, do que calcular a quantidade de moles de A e de B a fim de se determinar a relação em percentual atômico. Esta última forma de representação é mais usada pelos químicos e físicos.

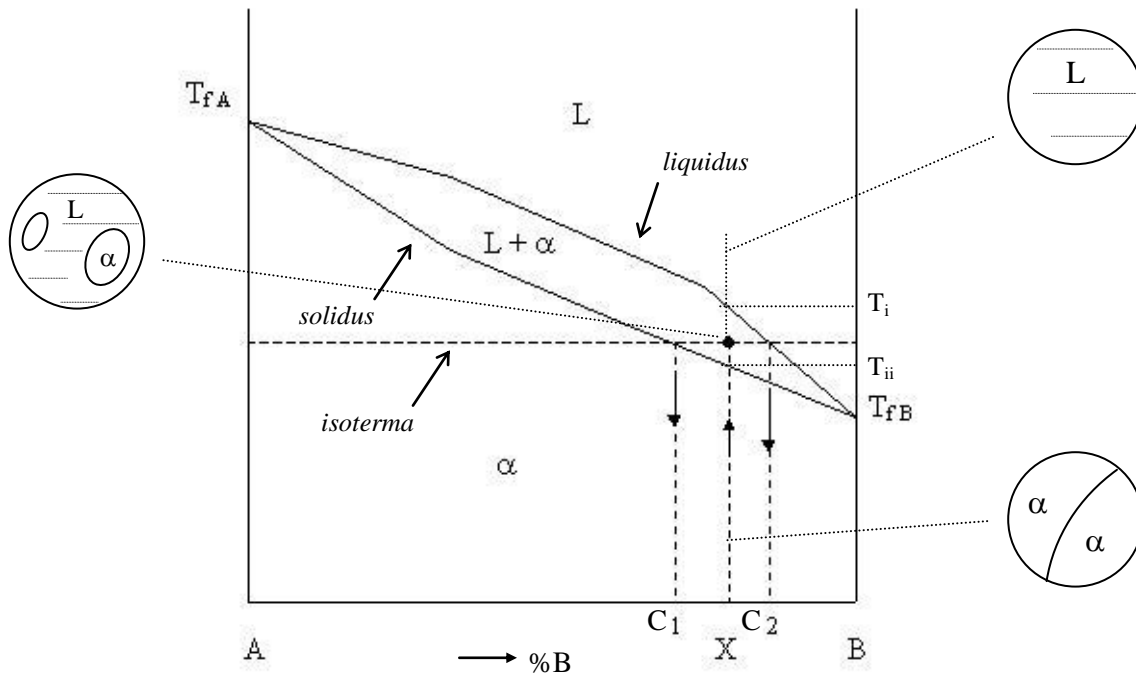


Figura 11 – Sistema de ligas isomorfo (diagrama de equilíbrio).

Os sistemas isomorfos apresentam a curva “liquidus” que define o início da solidificação de uma determinada liga no resfriamento (ou seja, para temperaturas acima da temperatura “liquidus” só existe fase líquida) e a curva “solidus” que indica o término da solidificação (ou seja, para temperaturas abaixo da temperatura “solidus” só existe fase sólida). Na região compreendida entre as curvas “liquidus” e “solidus” tem-se em equilíbrio as fases líquida e sólida. No caso da liga X, a

solidificação ou fusão da mesma ocorre entre as temperaturas T_i e T_{ii} , dependendo do sentido do gradiente de temperatura.

O estudo e conhecimento dos diagramas de equilíbrio constituem-se numa poderosa ferramenta para o engenheiro. Assim, o engenheiro deve saber extrair ao máximo todas as informações possíveis do mesmo.

A análise completa para uma determinada liga (no caso, liga X), passa necessariamente por duas etapas (pode-se tomar como um modelo / roteiro didático, a ser seguido sempre):

a) *Análise do histórico térmico da liga:*

No resfriamento lento, a partir do campo líquido (L), acima da temperatura T_i toda a liga apresenta-se com uma única fase, no caso a fase Líquida (L). Exatamente na temperatura T_i , inicia-se a solidificação da liga. Entre as temperaturas T_i e T_{ii} passam a coexistir duas fases, a sólida (α) e a líquida (L) - note-se no diagrama que o campo de fases, entre as duas temperaturas indicadas é agora (L + α) -. Exatamente na temperatura T_{ii} é concluída a solidificação da liga. Abaixo da temperatura T_{ii} , toda a liga apresenta apenas uma fase, a fase sólida α . Esta primeira etapa da análise é concluída fazendo-se a representação esquemática da microestrutura para cada campo de fase distinto, pelo qual a liga passa com a diminuição da temperatura (campo monofásico 'L', campo bifásico 'L + α ' e campo monofásico ' α '), conforme indicado na figura.

Uma aplicação prática direta desta análise responderia à seguinte pergunta:

Que eventos metalúrgicos ocorrem com uma peça da liga X quando colocada dentro de um forno, na $T > T_i$, caso, após homogeneizada a temperatura, o forno fosse desligado e o material resfriado dentro dele mantido fechado?

b) *Análise ponto a ponto (definido para a liga em estudo a uma temperatura específica) das Fases Presentes (FP), das Composições Químicas das Fases Presentes (CQFP) e das Quantidades Relativas das Fases Presentes (QRFP):*

A determinação de quais as FP é muito simples, bastando-se para isso identificar o ponto de interesse no diagrama (a composição da liga em estudo x temperatura escolhida) e ler no próprio diagrama em qual campo de fase o ponto escolhido se encontra.

Ex.1: liga X, na temperatura $T > T_i$ (o ponto de estudo cai no campo monofásico 'L') \Rightarrow Resposta: "fase líquida L";

Ex.2: liga X, na temperatura da isoterma indicada $T_{ii} < T < T_i$ (o ponto de estudo cai no campo bifásico 'L + α ') \Rightarrow Resposta: "fase líquida L e fase sólida α ";

Ex.3: liga X, na temperatura $T < T_{ii}$ (o ponto de estudo cai no campo monofásico ' α ') \Rightarrow Resposta: "fase sólida α ".

- A determinação da CQFP depende do campo de fase em que se encontra o ponto de estudo:
- quando o ponto cai em um campo monofásico, a composição química da fase presente é igual à composição química da própria liga;
 - Quando o ponto cai em um campo bifásico (é o caso do ponto indicado no diagrama, formado pela interseção da composição da liga X e a temperatura indicada pela isoterma) adota-se o seguinte procedimento: i) traça-se uma isoterma no ponto de estudo, chamada “tie line”; ii) a interseção da isoterma com as fronteiras que limitam o campo bifásico (de um lado com a curva “solidus”, de outro com a curva “liquidus”) definem dois novos pontos, os quais apresentam respectivamente as composições C_1 e C_2 , indicadas no diagrama; iii) a composição C_1 do ponto formado pela interseção da isoterma com a curva “solidus” corresponde à CQFP sólida ‘ α ’, assim como, a composição C_2 do ponto formado pela interseção da isoterma com a curva “liquidus” corresponde à CQFP líquida ‘L’, na temperatura de estudo (a indicada pela isoterma).

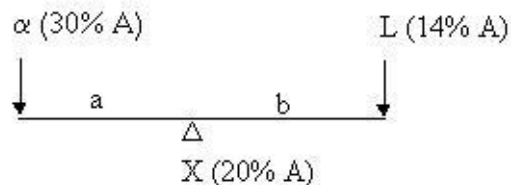
Ex.1: liga X, na temperatura $T > T_i$ (o ponto de estudo cai no campo monofásico ‘L’) \Rightarrow Resposta: “CQ da fase L é a composição da própria liga (20% A + 80% B)”;

Ex.2: liga X, na temperatura da isoterma indicada $T_{ii} < T < T_i$ (o ponto de estudo cai no campo bifásico ‘L + α ’) \Rightarrow Resposta: “CQ da fase α é C_1 (30% A + 70% B) e a CQ da fase L é C_2 (14% A + 86% B);

Ex.3: liga X, na temperatura $T < T_{ii}$ (o ponto de estudo cai no campo monofásico ‘ α ’) \Rightarrow Resposta: “CQ da fase α é a composição da própria liga (20% A + 80% B)”.

A determinação da QRFP é também depende do campo de fase em que se encontra o ponto de estudo:

- quando o ponto cai em um campo monofásico, uma única fase está presente, e, portanto, a quantidade relativa da fase única é 100%;
- Quando o ponto cai em um campo bifásico (é o caso do ponto indicado no diagrama, formado pela interseção da composição da liga X e a temperatura indicada pela isoterma) recorre-se à regra da alavanca, cujo procedimento é o seguinte:
 - monta-se uma alavanca posicionando-se os pesos nas extremidades da alavanca (cujos valores correspondem à composição química de cada uma das fases do campo bifásico) e o apoio da alavanca (cujo valor corresponde à composição química da liga), conforme apresentado abaixo:



- ii) calcula-se a QR de uma determinada fase, usando-se a relação entre o braço oposto da alavanca em relação à fase desejada, dividido pela alavanca total.
Ex.:

$$\begin{aligned} \text{QR fase } \alpha &= |b| / (|a + b|) \times 100 \\ \text{QR fase } \alpha &= (20 - 14) / (30 - 14) \times 100 \\ \text{QR fase } \alpha &= 37,5\% \end{aligned}$$

- iii) a QR da outra fase será:

$$\text{QR fase L} = 100 - \text{QR fase } \alpha \quad (\text{expresso em } \%).$$

Ex.1: liga X, na temperatura $T > T_i$ (o ponto de estudo cai no campo monofásico 'L') \Rightarrow Resposta: "QR da fase L é 100%";

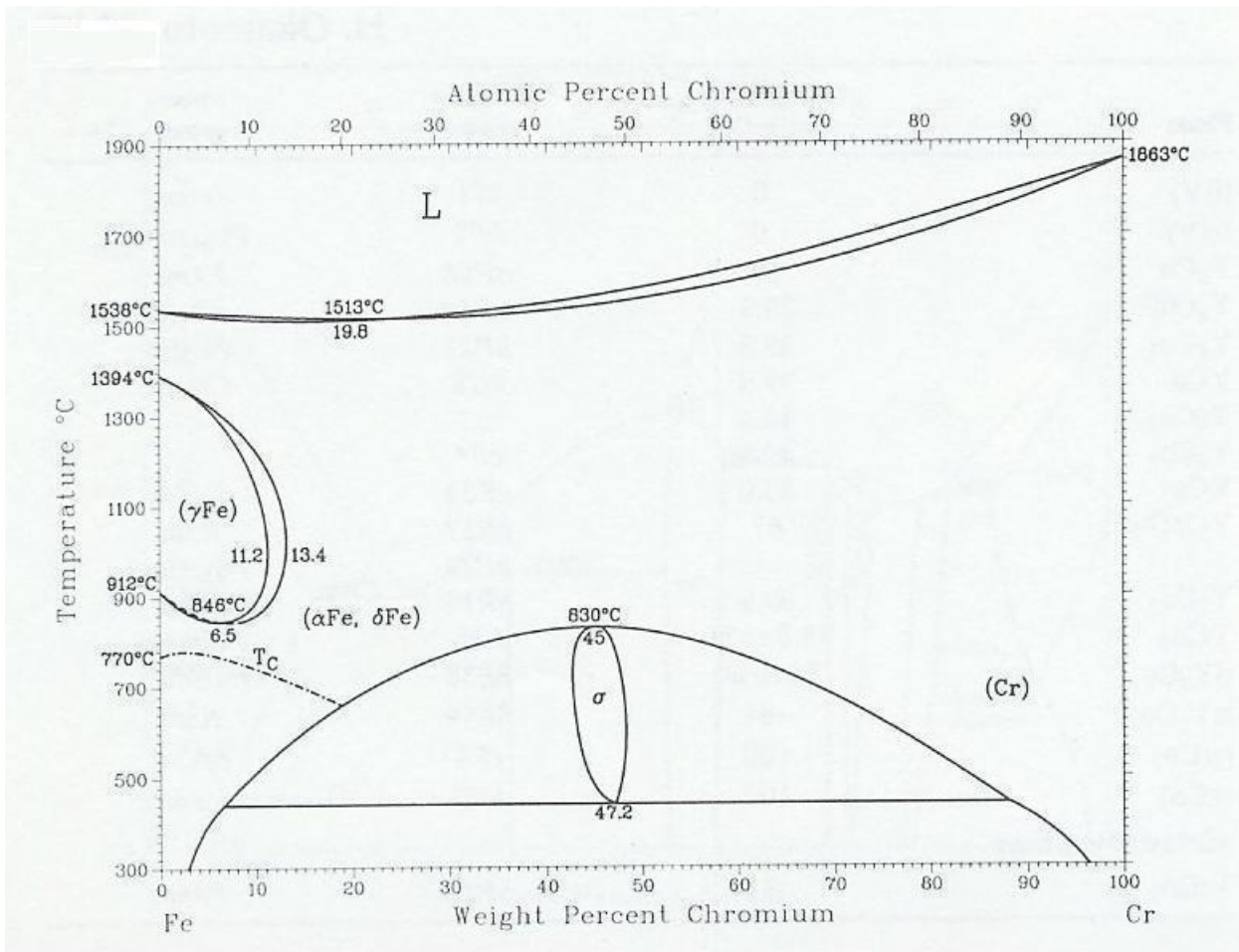
Ex.2: liga X, na temperatura da isoterma indicada $T_{ii} < T < T_i$ (o ponto de estudo cai no campo bifásico 'L + α ') \Rightarrow Resposta: "QR da fase α é 37,5% e a QR da fase L é 62,5% (de acordo com os resultados da regra da alavanca apresentada acima);

Ex.3: liga X, na temperatura $T < T_{ii}$ (o ponto de estudo cai no campo monofásico ' α ') \Rightarrow Resposta: "QR da fase α é 100%".

É importante ressaltar que o valor da QRFP (expresso em %) representa um valor de percentual em área. Este fato é extremamente relevante, na prática, pois possibilita comparar os resultados dos cálculos teóricos, com os resultados da análise de imagem das micrografias obtidas, quando da realização da metalografia quantitativa do material em estudo.

A título de exemplo, nas Figuras 12 e 14 são apresentados, respectivamente, os diagramas de equilíbrio Fe-Cr e Fe-Ni, ambos representativos de sistemas isomorfos de ligas binários típicos.

No diagrama de equilíbrio Fe-Cr (Figura 12) merece destaque a fase α , a qual é CCC e apresenta solubilidade total entre os dois componentes, ou seja, os átomos de Cr podem substituir os átomos de Fe para quaisquer proporções, e vice-versa, mantendo-se a fase α estável, para determinadas temperaturas. Já a máxima solubilidade do Cr na fase γ , CFC, rica em Fe, é de 11,2% Cr, em peso. Quanto à fase sigma (σ), evidenciada para teores elevados de Cr, da ordem de 45% Cr, em peso, esta é uma fase que se enquadra, tipicamente, no grupo das soluções sólidas ordenadas (Figura 13), apresentando elevada dureza e fragilidade, conferindo, assim, uma baixa tenacidade ao material quando nele presente. A possibilidade de formação desta fase (σ), é facilitada quando do uso de técnicas de soldagem de aços inoxidáveis com elevados teores de Cr, principalmente quando ocorre resfriamento lento do material soldado próximo à temperaturas de 850 °C. Deve-se enfatizar, que o Cr é responsável por conferir, aos aços, a característica de inoxidabilidade, isso quando presente para teores superiores a 13%, em peso, na forma de solução sólida com o Fe. Por fim, fica fácil entender o porque do Cr ser o principal elemento alfacênico (estabilizador da fase α , CCC) nos aços, devido a sua total solubilidade com o Fe, junto a esta fase.



Phase	Composition, wt% Cr
(αFe,Cr)	0 to 100
(γFe)	0 to 11.2
σ	42.7 to 48.2

Figura 12 – Diagrama de Equilíbrio Fe-Cr (ASM Handbook, H. Okamoto, 1990).

Uma aplicação prática deste diagrama, pode ser facilmente vislumbrada no estudo da deposição de um filme de Cr (puro) sob um substrato de Fe também puro, por uma técnica qualquer, por exemplo CVD (“chemical vapor deposition”). Suponha que após a deposição, deseje-se realizar um tratamento térmico a alta temperatura, que possibilite a difusão de átomos de Cr para dentro do reticulado do Fe. Ficaria em aberto, para se responder, a seguinte pergunta:

Ex. 4 - Qual a faixa de temperatura mais adequada para se realizar este tratamento?

A resposta para este questionamento permite a realização de uma análise mais aprofundada, resgatando alguns conceitos até aqui vistos. A primeira observação a ser feita diz respeito à atmosfera na qual o tratamento pode ser realizado. Devido à elevada afinidade do Cr pelo oxigênio (tal qual ocorre com o Ti - ver pg. 12 -, o Cr também forma um óxido muito estável), o tratamento teria que ser realizado em atmosfera redutora e/ou em fornos de alto vácuo. Por outro lado, da análise do diagrama Fe-Cr (Figura 12), duas faixas de temperaturas se destacam, tomando-se por base o lado do diagrama cujas ligas são ricas em Fe: a) a faixa entre 912 °C e 1394 °C, de domínio da fase γ (CFC); e b) a faixa entre 1394 °C e 1538 °C, sob domínio do campo α (CCC). Lembrando-se de que a difusividade de um determinado metal é normalmente maior na fase CCC, do que na fase CFC do Fe (ver Tabela 1), e associando-se ao fato de que a difusividade cresce exponencialmente com a temperatura (ver Equação 1), uma temperatura da segunda faixa, sob o ponto de vista metalúrgico, seria teoricamente a mais indicada. Assim sendo, a escolha de uma temperatura da primeira faixa, incorreria no fato de que no início do tratamento, na temperatura especificada, os átomos de Cr, situados na frente de difusão junto da interface entre o filme de Cr e o substrato de Fe, se difundiriam na fase γ (CFC), rica em Fe, de forma mais lenta. Este fato continuaria a ocorrer até o momento em que a solução sólida de Fe-Cr, junto à frente de difusão, superasse o valor de 13,4%, quando, então, a fase α (CCC), rica em Fe, passaria a ser a fase termodinamicamente estável, possibilitando um incremento na difusividade dos metais em questão.

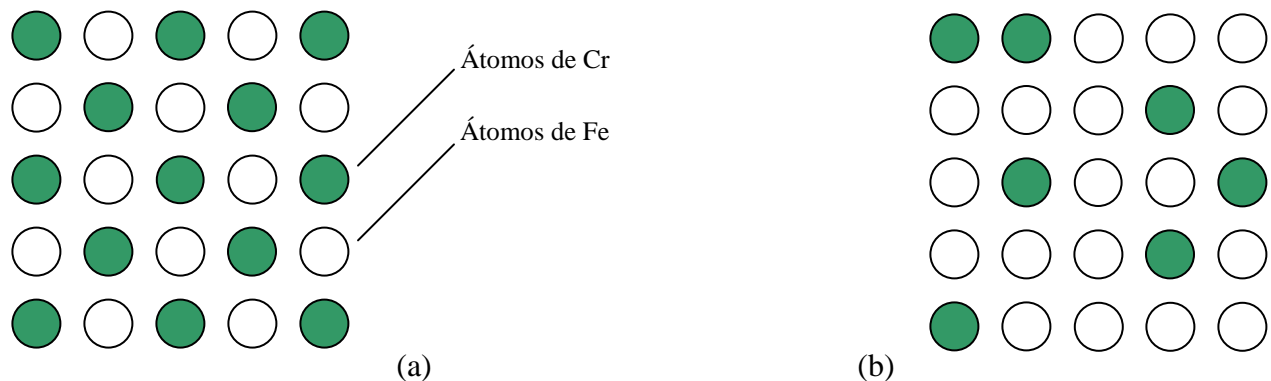
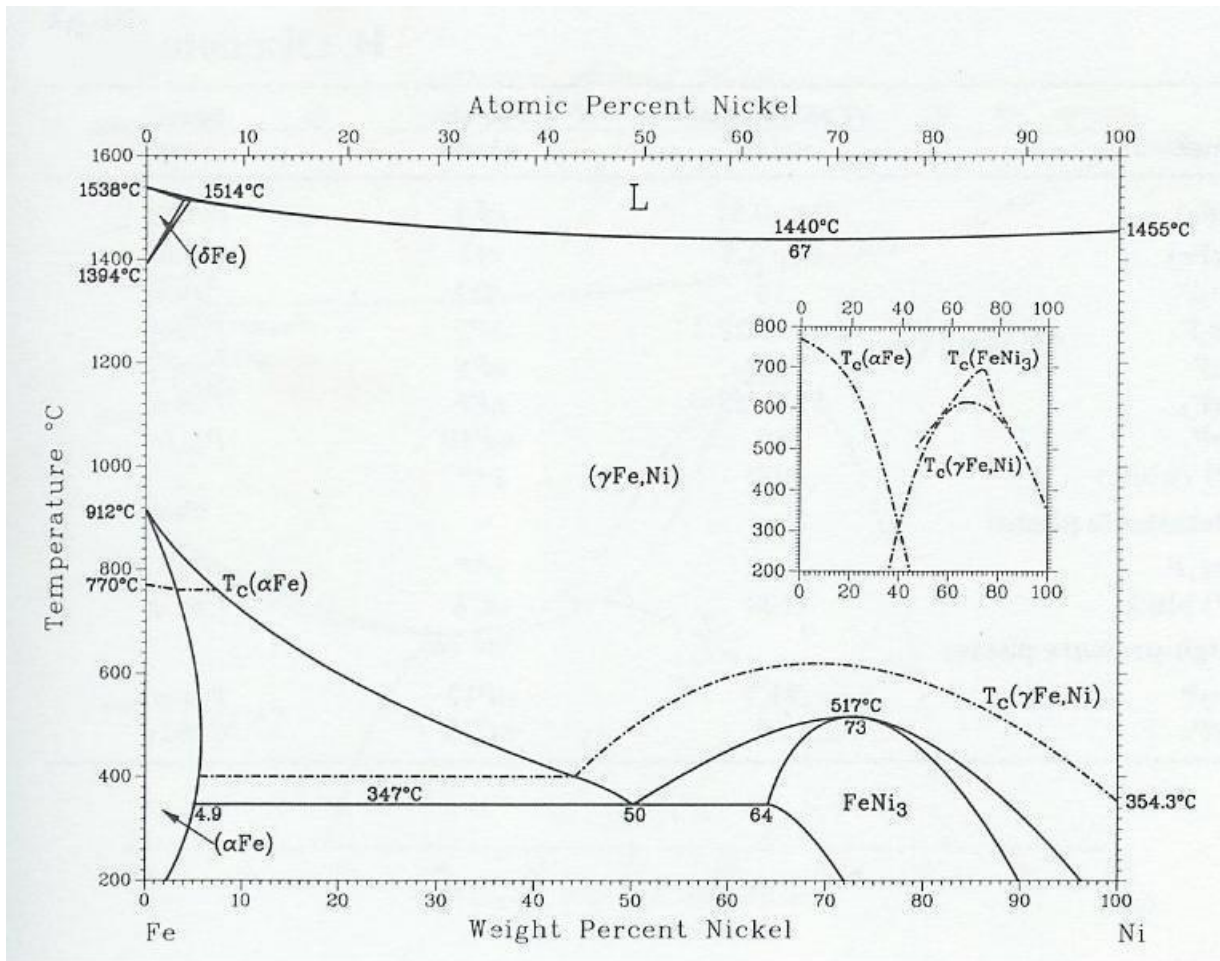


Figura 13 – Representação esquemática de uma solução sólida: a) ordenada; e b) normal.

No diagrama de equilíbrio Fe-Ni (Figura 14) merece destaque, por sua vez, a fase γ , a qual é CFC e apresenta solubilidade total entre os dois componentes, ou seja, os átomos de Ni podem substituir os átomos de Fe para quaisquer proporções, e vice-versa, mantendo-se a fase γ estável, para uma ampla faixa de temperaturas, a qual vai de 912 até 1394 °C. Por sua vez, a máxima solubilidade do Ni na fase α , CCC, rica em Fe, é de 5,8% Ni, em peso, ocorrendo para uma temperatura da ordem de 480 °C.

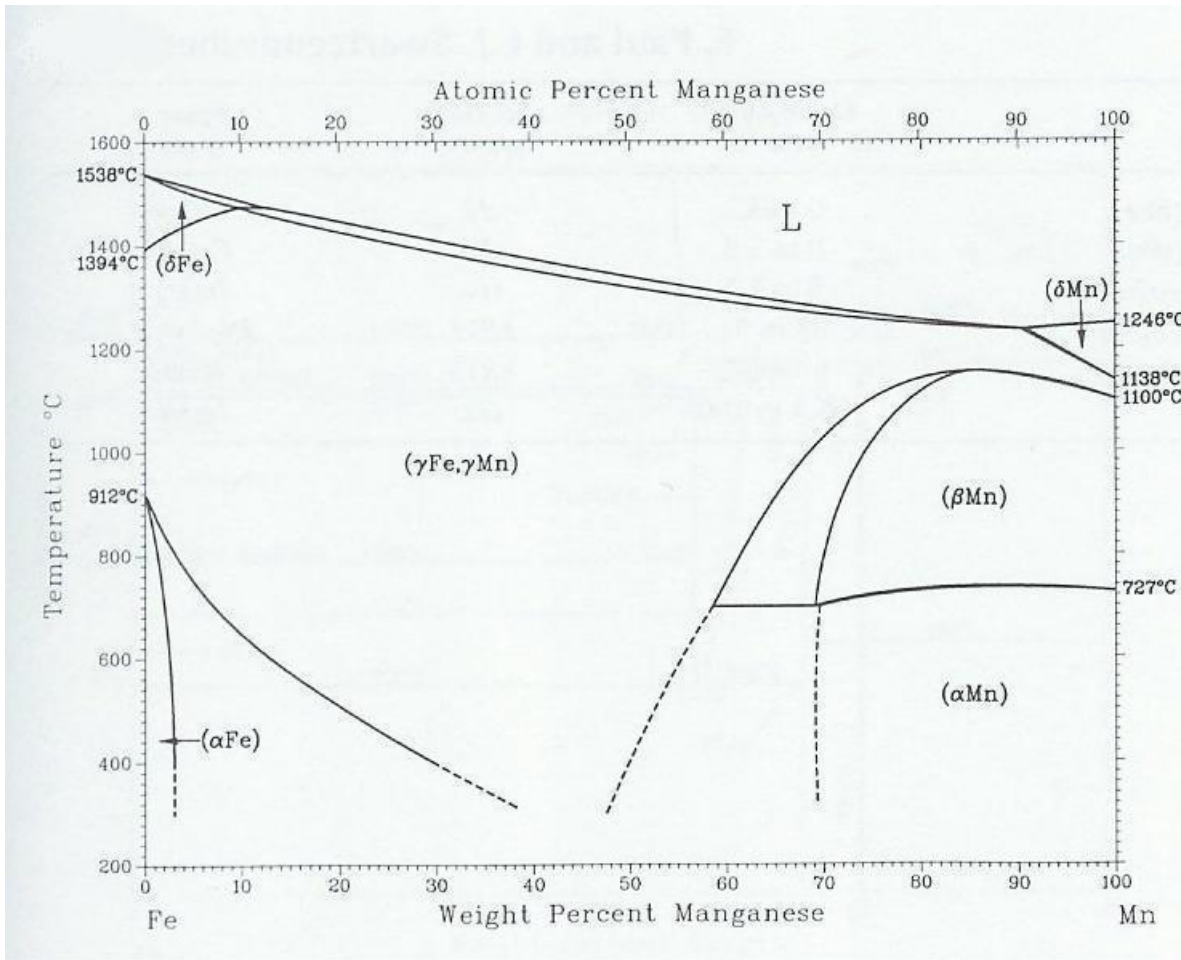


Phase	Composition, wt% Ni
(δFe)	0 to 3.7
(γFe, Ni)	0 to 100
(αFe)	0 to 5.8
Fe ₃ Ni(a)	26
FeNi(a)	51
FeNi ₃	64 to ~90

(a) Metastable

Figura 14 – Diagrama de Equilíbrio Fe-Ni (ASM Handbook, L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, and C.B. Alcock, 1992).

Na Figura 15 é apresentado mais um exemplo de um sistema isomorfo de ligas binário, representado pelo diagrama de equilíbrio Fe-Mn. De modo similar ao verificado para o sistema Fe-Ni, a fase γ deste sistema, CFC, apresenta total solubilidade entre os átomos de Fe e de Mn,



Phase	Composition, wt% Mn
(δFe)	0 to 10
(γFe, γMn)	0 to 100
(αFe)	0 to 3
(δMn)	91 to 100
(βMn)	69.2 to 100
(αMn)	~70 to 100

Figura 15 – Diagrama de Equilíbrio Fe-Mn (ASM Handbook, H. Okamoto, 1992).

para uma determinada faixa de temperaturas. Da análise dos diagramas Fe-Ni e Fe-Mn, fica fácil entender o porque de ambos os elementos, Ni e Mn, serem os principais elementos gamagêneos (estabilizadores da fase γ , CFC) nos aços, o que é explicado pelas suas totais solubilidades com o Fe, junto a esta fase.