

Universidade São Judas Tadeu - USJT

Engenharia Mecânica

**CIÊNCIA E ENGENHARIA
DOS MATERIAIS
(CEMAT)**

TEORIA

Prof. Dr. Aron José Pazin de Andrade

1- Características dos Materiais, Átomos e Ligações Químicas

O estudo da ciência dos materiais é de fundamental importância para a Engenharia uma vez que a fabricação de qualquer produto ou equipamento envolve sempre a seleção dos materiais mais adequados. A seleção dos materiais depende, basicamente, dos seguintes fatores:

- Propriedades características
- Facilidades de fabricação
- Disponibilidade e Custo

Com relação à utilização do produto, o fator mais importante é o primeiro acima citado, referente às propriedades características e propriedades do material, uma vez que o material deve conferir ao produto uma resistência adequada às condições a que o mesmo vai estar sujeito quando em uso, e deve possuir as propriedades convenientes às aplicações a que ele se destina. Desta forma, materiais empregados em trocadores de calor devem apresentar boa condutibilidade térmica, materiais a serem utilizados na fabricação de eletrodos de monitoração de sinais biológicos devem apresentar boa condutibilidade elétrica, materiais usados em contato com o sangue devem apresentar boa resistência à corrosão e biocompatibilidade e materiais para próteses ósseas devem apresentar boa resistência mecânica.

O segundo fator que se refere às facilidades de fabricação, é também muito importante, já que, durante a fabricação, o material deve assumir uma determinada forma através da aplicação de um processo de fabricação ou conformação. Assim sendo, não basta que o material apresente propriedades convenientes e comportamento adequado ao uso a que se destina, mas deve também ser possível de ser colocado na forma desejada através de processos de fabricação tecnicamente e economicamente viáveis.

O terceiro fator, disponibilidade e custo, já não diz respeito ao material em si mas à abundância do mesmo na natureza e às facilidades de obtenção. Este fator é tanto mais importante quanto maior a escala de produção, ou seja, justifica-se o emprego de materiais mais raros na fabricação de próteses, por exemplo, já que são produzidas poucas unidades, mas nunca para a fabricação de peças de automóveis ou eletrodomésticos, que são produzidas em grandes quantidades. O fator custo, é muito importante do ponto de vista industrial, uma vez que o custo do produto deve ser otimizado para que seu preço de venda seja competitivo de modo a torná-lo economicamente rentável.

Os dois últimos fatores podem ser considerados extrínsecos por não dependerem das características dos materiais mas sim de fatores externos. Assim toda a atenção será voltada para os dois primeiros fatores que podem ser considerados intrínsecos, uma vez que dependem diretamente das propriedades características dos materiais.

Para um estudo mais detalhado das propriedades dos materiais é necessário um bom conhecimento da estrutura dos mesmos, já que o que caracteriza as propriedades, e portanto o comportamento de qualquer material, é a sua estrutura.

Do ponto de vista da engenharia as propriedades dos materiais que apresentam maior interesse são:

- Propriedades mecânicas: relacionadas com o comportamento do material quando sujeito a esforços mecânicos (estáticos ou dinâmicos).
- Propriedades térmicas: relacionadas com o comportamento do material quando submetido a gradientes de temperatura.
- Propriedades elétricas: relacionadas com o comportamento do material quando submetido a diferenças de potencial.

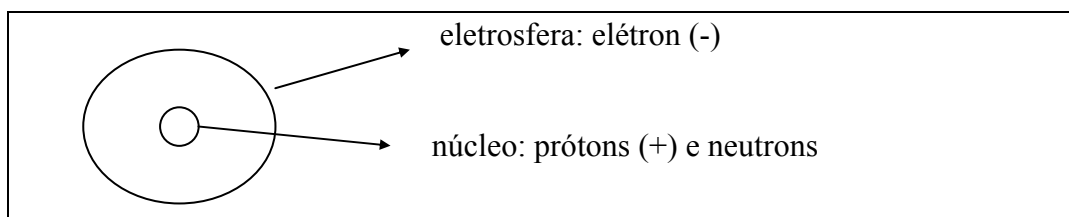
- Propriedades magnéticas: relacionadas com o comportamento do material quando submetido a um campo magnético.
- Propriedades óticas: relacionadas com o comportamento do material quando submetido à ação da luz.
- Propriedades químicas: relacionadas com o comportamento do material sob a ação de meios quimicamente ativos.

Os materiais são constituídos por átomos e moléculas de diferentes elementos químicos, com ligações e estruturas distintas. Em função da natureza química dos elementos, dos tipos de ligações e dos diferentes arranjos de átomos e moléculas, o material apresentará suas diversas propriedades características (físicas, mecânicas etc.), pequenas variações na natureza das ligações e na estrutura dos átomos e moléculas poderão provocar grandes diferenças no comportamento do material.

Exemplo: aço, verifica-se que:

- pequenas variações na % de carbono;
 - pequenas adições de elementos;
 - tratamentos térmicos;
 - processos de conformação.
- provocam grandes alterações nos materiais

Estrutura dos Átomos



O átomo é composto basicamente por um núcleo contendo prótons e neutrons circundado por uma nuvem de elétrons. Os elétrons são partículas carregadas eletricamente. Os prótons são também partículas carregadas eletricamente sendo sua carga oposta à carga do elétron, mas numericamente igual. Por convenção, considera-se a carga do próton positiva e a do elétron negativa. Os neutrons são partículas eletricamente neutras.

Definições:

- O n°. de prótons é igual ao n°. de elétrons, logo no estado fundamental o átomo é neutro.
- Número atômico (Z) é o n°. de prótons do átomo.
- Massa atômica relativa (A) é a massa, em gramas, de $6,023 \times 10^{23}$ átomos (número de Avogrado, N_A) do elemento.
- Características:

	Prótons	Neutrons	Elétrons
Carga elétrica	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	0	$-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Massa	$1,673 \times 10^{-24} \text{ g}$	$1,675 \times 10^{-24} \text{ g}$	$9,109 \times 10^{-28} \text{ g}$

O número de elétrons que circula no núcleo do átomo é muito importante para definição das propriedades do material. São os elétrons, particularmente os mais externos, que

afetam a maior parte das propriedades de interesse, são eles que controlam o tamanho do átomo, afetam a condutividade elétrica dos metais e influenciam as características mecânicas.

Por exemplo: quando um material é tensionado é a forma de atração entre os átomos que resiste a tensão e controla a deformação do material.

e) Elemento químico é o conjunto de átomos de mesmo número atômico.

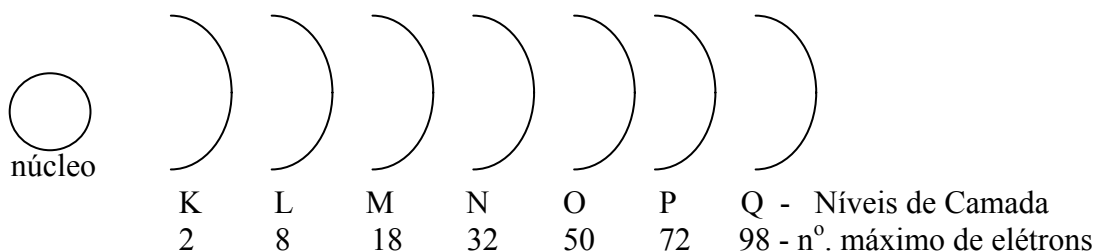
Exemplos: $Z = 1$ (H), $Z = 8$ (O), $Z = 6$ (C), $Z = 11$ (Na)

f) Níveis quânticos são as camadas de energia resultante da disposição dos elétrons ao redor do núcleo. Estas órbitas podem ser caracterizadas através dos níveis quânticos principais (n) que recebem as denominações: K(1), L(2), M(3), N(4), O(5), P(6) e Q(7) sendo K a de menor energia, e Q a de maior energia. O número máximo de elétrons (N_e) em cada nível é dado por:

$$N_e = 2 n^2$$

Por exemplo: o nível M corresponde ao número quântico $n=3$ logo: $N_e = 2 \times 3^2 = 18$ elétrons

Desta forma, a distribuição dos elétrons fica da seguinte maneira:



Estes níveis quânticos são divididos em subníveis designados pelas letras *s*, *p*, *d* e *f*, em ordem crescente de energia, e podem conter, respectivamente um máximo de 2, 6, 10, 14 elétrons. A notação utilizada para representar a distribuição dos elétrons no níveis e subníveis é:

onde: 1 é o nível quântico principal
 $1 s^2$ s é o subnível
 2 é o número de elétrons

Exemplo: A distribuição do Titânio (22 elétrons) fica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

Ligações Químicas

Os elementos químicos que apresentam o mesmo n°. de elétrons na sua camada mais externa (camada de valência), apresentam comportamento químico semelhante. Isto que deu origem à tabela periódica.

Os elementos químicos que apresentam 8 elétrons na camada de valência, como o Hélio por exemplo, são muito estáveis e não se combinam com outros elementos. São os gases nobres: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. A maior parte dos outros elementos devem adquirir a configuração altamente estável de 8 elétrons na camada de valência, através de um dos seguintes mecanismos:

- recebendo elétrons
- perdendo elétrons
- compartilhando elétrons

As ligações químicas são:

a) **Ligação Iônica ou Eletrovalente:** neste tipo de ligação os elétrons são transferidos definitivamente de um átomo para outro, dando origem a íons positivos (cátions) e negativos (ânions) que são atraídos por forças elétricas de Coulomb.

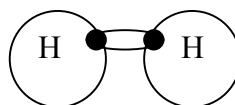
Exemplos:



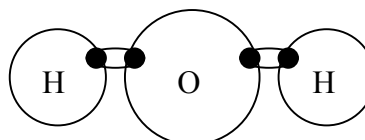
b) **Ligação Covalente ou Molecular:** nesse tipo de ligação os átomos compartilham elétrons, formando pares eletrônicos de união. Não há perda nem ganho de elétrons, ocorrendo a formação de compostos moleculares.

Exemplos:

- molécula de hidrogênio (H_2):



- molécula de água (H_2O):



c) **Ligação metálica:** chamamos de metal o átomo que possui menos de quatro elétrons na camada de valência. Se um átomo apresenta poucos elétrons de valência estes podem ser removidos com relativa facilidade originando uma estrutura de íons positivos e elétrons livres (nuvens eletrônicas), que por sua vez originam forças de atração que ligam os átomos do metal entre si.

d) Forças de Van Der Waals: Os três tipos de ligações consideradas anteriormente (iônica, covalente e metálica) correspondem a ligações fortes. Ligações fracas ou secundárias, agrupadas genericamente sob o nome de forças de van der Waals, também contribuem para interações interatômicas. Exemplos: ligação entre moléculas de gases nobres (dipolo flutuante) e ligação entre moléculas de água ou de metano – CH_4 (dipolo permanente)

Leitura Complementar: Princípio de Ciência e Engenharia dos Materiais
William F. Smith – McGraw Hill, Inc. – 1998
pág. 1 à 67

2 - Estruturas dos Materiais

A maioria dos materiais que nos interessa pode ser classificada em: metais, plásticos e materiais cerâmicos. São considerados metais os elementos cujos átomos possuem grande facilidade de perder elétrons, formando assim ligações metálicas.

Elementos não metálicos que compartilham elétrons formam os materiais orgânicos que constituem os plásticos, portanto as ligações covalentes são predominantes.

Materiais cerâmicos contém compostos de elementos metálicos e não metálicos (Exemplo: óxido de magnésio), tais compostos apresentam tanto ligações iônicas como covalentes.

Estruturas Moleculares

Uma molécula pode ser definida como sendo um número limitado de átomos eletricamente neutros e fortemente ligados entre si, porém, as forças de atração intermoleculares são relativamente fracas (Exemplo: H_2O e CO_2). Desta forma, cada molécula está livre para agir de um modo mais independente. Este comportamento implica no seguinte:

- a) Os pontos de ebulição e fusão de compostos moleculares são baixos, quando comparados com outros materiais, pois suas ligações intermoleculares são fracas, como por exemplo a água que possui ligações intermoleculares chamadas de pontes de hidrogênio, que caracterizam um baixo ponto de ebulição e evaporação. Quanto maior a força das ligações intermoleculares maior será seu ponto de ebulição.
- b) Os sólidos moleculares possuem baixas durezas porque as moléculas podem escorregar umas em relação às outras com a aplicação de pequenas tensões.
- c) As moléculas permanecem intactas quer na forma líquida quanto na gasosa.

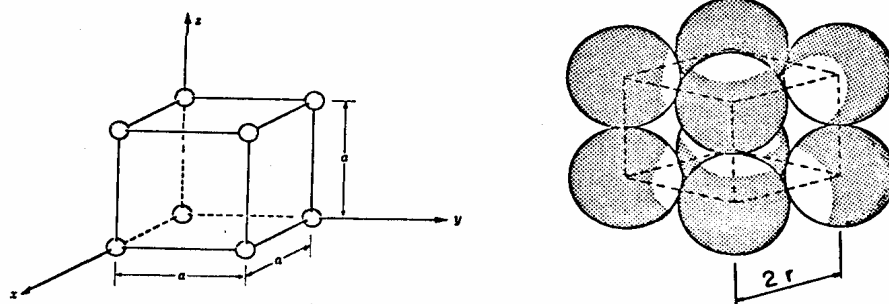
Nas estruturas moleculares, os elementos comumente encontrados são: H, C, O, N, F e Cl. Além de diversos materiais combustíveis e solventes (metanol, etanol, benzina, acetona, etc.), as moléculas orgânicas irão constituir diversos tipos de plásticos e borrachas (polietileno, polipropileno, etc.).

Estruturas Cristalinas

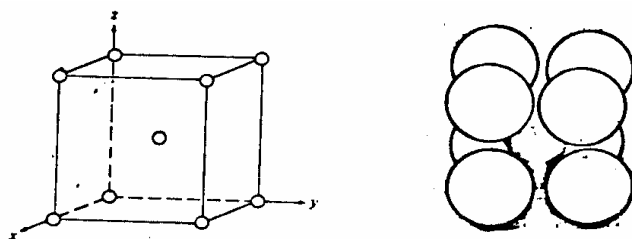
Os átomos possuem a tendência a se agruparem em posições relativamente fixas e ordenadas que se repetem em três dimensões, formando os cristais no estado sólido. Denomina-se célula unitária a menor unidade que tenha a simetria total do cristal. A maioria dos metais se cristalizam nos sistemas cúbicos e hexagonais.

- a) Cúbico: Os átomos podem ser agrupados dentro do sistema cúbico em três diferentes tipos de repetição:

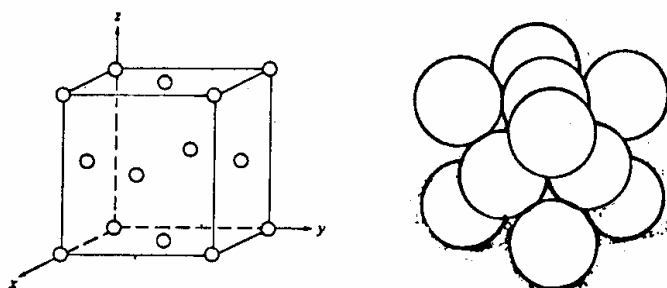
a.1) Cúbico Simples (CS): esta estrutura é hipotética para metais puros. A célula unitária possui $1/8$ de átomo em cada vértice.



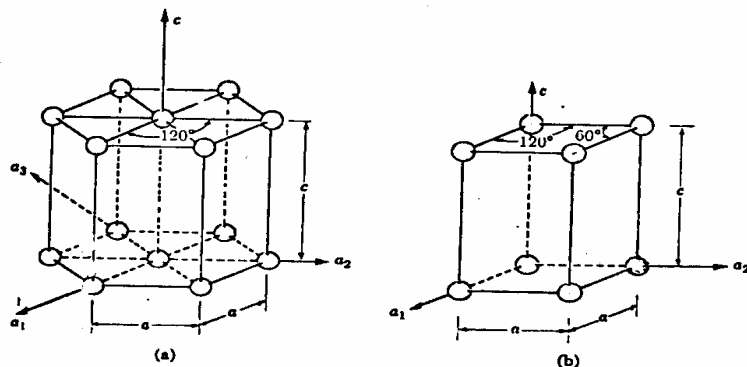
a.2) Cúbico de Corpo Centrado (CCC): O ferro tem estrutura (CCC) a temperatura ambiente (outros exemplos Cr, W, Mo), cada célula unitária possui dois átomos sendo, um átomo no centro e $1/8$ de átomo em cada vértice.



a.3) Cúbico de Face Centrada (CFC): O arranjo atômico (CFC), além de possuir $1/8$ de átomo em cada vértice, possui $1/2$ átomo em cada face e nenhum no centro, a célula unitária de uma estrutura (CFC) possui um total de quatro átomos. A estrutura (CFC) é mais comum entre os metais do que a estrutura (CCC). Exemplos: Al, Cu, Pb, Ag, Ni, Au.



b) Estrutura Hexagonal : A estrutura hexagonal (HC) possui $1/6$ átomo em cada vértice e $1/2$ átomo em cada face (inferior e superior), totalizando 3 átomos. A estrutura HC (compacta) é presente no magnésio, cobalto, zinco e berílio.



Estrutura não cristalina (Amorfa)

As estruturas amorfas são aquelas que se caracterizam por apresentarem arranjos atômicos sem regularidade. Estes arranjos provocam a formação de uma estrutura sem forma definida. Os materiais que apresentam estrutura amorfa podem ser classificados em fluídos e vidros.

Fluídos: podem ser divididos em: Gases e Líquidos

Gases: Os gases são constituídos de átomos ou moléculas independentes que não apresentam nenhum tipo de ligação. Como estes átomos ou moléculas não se atraem uns aos outros, eles podem se mover independentemente. Por isso os gases ocupam totalmente o recipiente que os contém e exercem pressão sobre as paredes desse recipiente. Para um gás perfeito, a pressão exercida pelo gás (P), o volume (V) que ele ocupa e a temperatura absoluta (T) apresentam a seguinte relação:

$$P.V = n.R.T$$

onde: n = número de moles
 R = constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol.K)

Em condições normais de pressão e temperatura (1 atmosfera e 273K) um mol contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas e ocupa 22,4 L.

Líquidos: Os líquidos apresentam uma estrutura semelhante à estrutura dos cristais com a diferença que nos líquidos, ao contrário dos cristais, a ordenação entre os átomos se dá apenas em pequenas distâncias. Quando um sólido cristalino (um metal, por exemplo) é aquecido a uma temperatura que permita a transformação de fase para o estado líquido, a energia introduzida provoca a separação dos átomos, destruindo a ordenação existente.

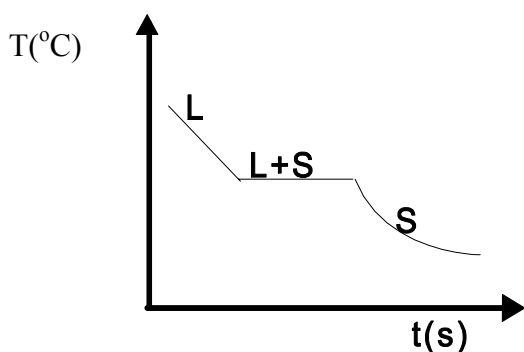
Vidros: Os vidros são normalmente considerados com líquidos super resfriados, ou seja, apresentam, uma estrutura semelhante às dos líquidos (ordenação dos átomos em pequenas distâncias) mas se apresentam no estado sólido. A diferença entre vidros e cristais pode ser entendida através da análise do resfriamento destes materiais. Acima da temperatura de fusão tanto os vidros como os cristais são líquidos (os átomos ou moléculas se movem livremente). Quando se resfriam estes materiais, ao ser atingida a temperatura de solidificação, os materiais cristalinos sofrem um processo denominado de nucleação e crescimento, que consiste no arranjo dos átomos segundo as células unitárias. Este processo se dá à temperatura constante e com redução sensível no volume. A temperatura só volta a decrescer quando o material está totalmente cristalizado e o volume decresce com a temperatura de forma mais amena, devido apenas à redução das vibrações térmicas com o abaixamento da temperatura. Já no caso dos vidros não ocorre o processo de nucleação e crescimento. Há uma faixa de temperatura compreendida entre a temperatura de fusão e a temperatura de transformação, na qual o líquido se apresenta super resfriado. Nesta faixa há a redução do volume com a temperatura devido ao arranjo dos átomos para alcançar um empacotamento mais eficiente. Abaixo da temperatura de transformação o material é considerado um vidro e a redução do volume com a temperatura é menor, devido apenas à diminuição das vibrações térmicas como nos metais.

Leitura Complementar: Princípio de Ciência e Engenharia dos Materiais

William F. Smith – McGraw Hill, Inc. – 1998, pág. 69 à 120

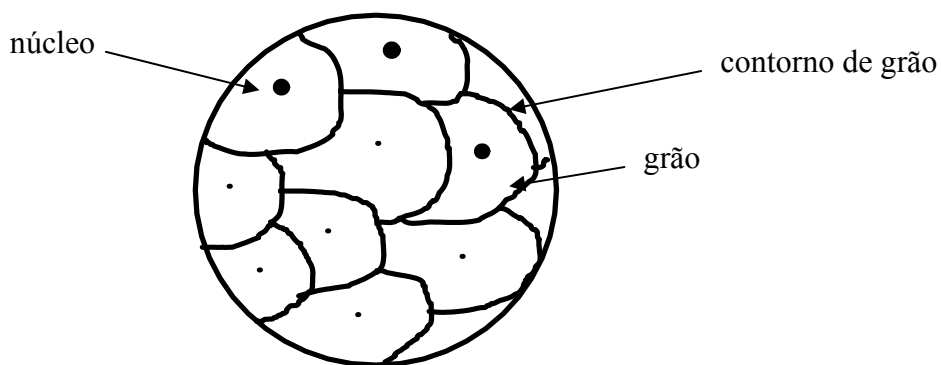
3 - Solidificação dos Metais, Possíveis Defeitos e Tamanho dos Grãos

A fase líquida não possui nem a ordem perfeita dos cristais nem a plena desordem dos gases. A solidificação é a transformação do estado líquido para o sólido. Para ir ao estado sólido os átomos devem ser agrupar, isto reduz a distância entre eles, quer dizer ir para um nível menor de energia potencial. Nesta passagem para um nível menor de energia ocorre uma liberação de calor. Essa energia liberada na forma de calor, mantém a temperatura constante durante a solidificação, mesmo com uma retirada externa desse calor. Portanto, durante a solidificação ou enquanto houver metal líquido disponível a temperatura do sistema permanecerá constante. Essa diferença de energia entre os estados líquido e sólido chama-se calor latente de fusão.



Curva de resfriamento de um metal puro.

O crescimento de cada núcleo de solidificação é interrompido quando encontra núcleos vizinhos que também venham crescendo, como uma árvore (árvore = dendros). Portanto esta estrutura é chamada de dendrita.



Após concluído o crescimento do núcleo passamos a chama-lo de grão. A linha que limita a sua área é chamada de contorno de grão.

Tamanho dos grãos: Durante a solidificação, os núcleos vão sendo formados e crescendo. Esses núcleos irão tendo um volume final que determinará o tamanho do grão. O tamanho dos grãos dos metais depende da:

- velocidade de nucleação: quantos núcleos se formam por unidade de tempo.
- velocidade de crescimento: é a velocidade com que estes núcleos crescem.

O tamanho de grão dos metais policristalinos é importante, já que a área de limites de grão tem um efeito importante em muitas propriedades dos metais, especialmente na resistência mecânica. A temperaturas mais baixas (inferiores a cerca de metade da temperatura absoluta de fusão), os limites de grão provocam um aumento da resistência mecânica dos metais, porque dificultam o movimento das deslocamentos sob tensão. A temperaturas elevadas, pode ocorrer o escorregamento ao longo dos limites de grão e estes tornam-se regiões de fraqueza nos metais policristalinos.

Um método de medida do tamanho de grão é o método ASTM¹, no qual se define o *número de tamanho de grão n* como

$$N = 2^{n-1}$$

em que N é o número de grãos, por polegada quadrada (1 polegada quadrada = 6,25 cm²), numa superfície do material, polida e contrastada, observada com uma ampliação de 100×, e n é um inteiro designado *número ASTM de tamanho de grão*. Na tabela , indicam-se os números de tamanho de grão, assim como o número de grãos por polegada quadrada, observados com uma ampliação de 100×, e o número de grãos por milímetro quadrado, observados com uma ampliação de 1×. Na fig. , mostram-se diversos exemplos do tamanho de grão de amostras de chapa de aço de baixo carbono.

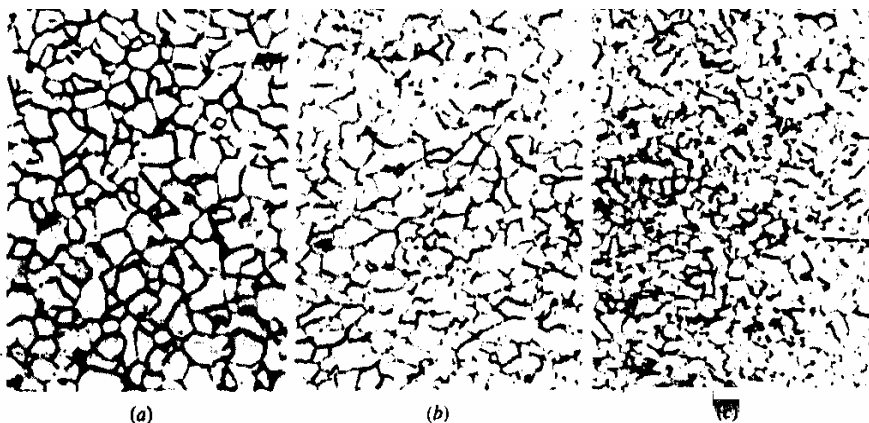
¹ ASTM é a abreviatura de American Society for Testing and Materials.

Tamanhos de grão ASTM

N.º de tamanho de grão	Número de grãos	
	Por mm ² , com 1×	Por polegada quadrada, com 100×
1	15,5	1,0
2	31,0	2,0
3	62,0	4,0
4	124	8,0
5	248	16,0
6	496	32,0
7	992	64,0
8	1 980	128
9	3 970	256
10	7 940	512

Fonte: "Metals Handbook", vol.7, 8.ª ed., American Society for Metals, 1972, p.4.

FIGURA Diversos tamanhos de grão nominais ASTM de chapas de aço de baixo carbono. (a) $n=7$, (b) $n=8$, (c) $n=9$. (Reagente de contrastação: nital; ampliação 100×.) ("Metals Handbook", vol. 7, 8.ª ed., American Society for Metals, 1972, p. 4.)



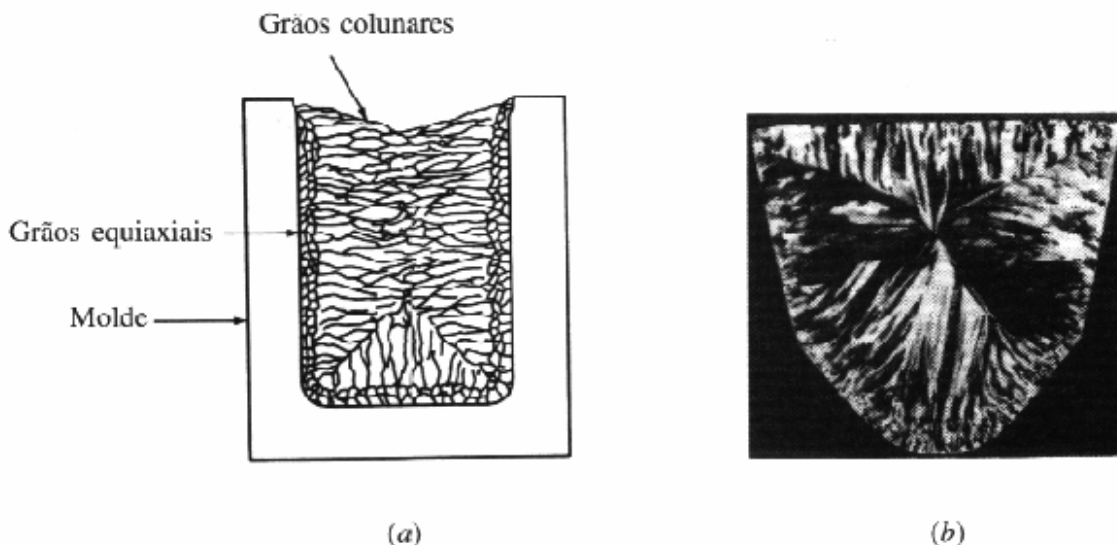
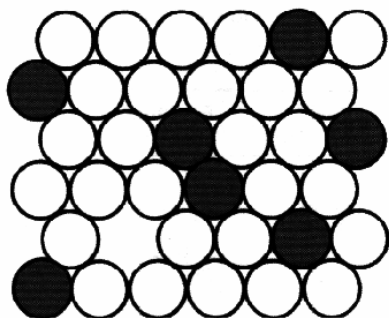


Figura (a) Esquema de estrutura de grão de um metal solidificado num molde frio. (b) Secção transversal de um lingote de liga de Alumínio (99,0%). Note-se a consistência com que os grãos colunares cresceram perpendicularmente a cada uma das paredes do molde (“Metals Handbook”, vol. 8, 8ª ed., American Society for Metals, 1973, p. 164).

Solução sólida

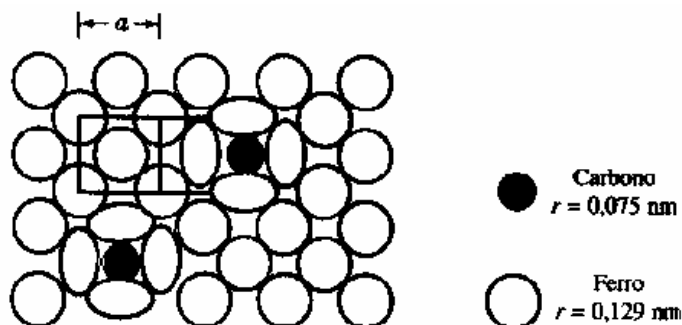
- *Substitucional*: é aquela em que os átomos de um elemento podem substituir totalmente os dos outros elementos.

Ex.: Cu-Ni (solução)



- *Intersticial*: ocorre quando porcentagem menores de átomos de um elemento se localizam nos interstícios existentes entre os átomos maiores.

Ex.: Fe-C (aço)

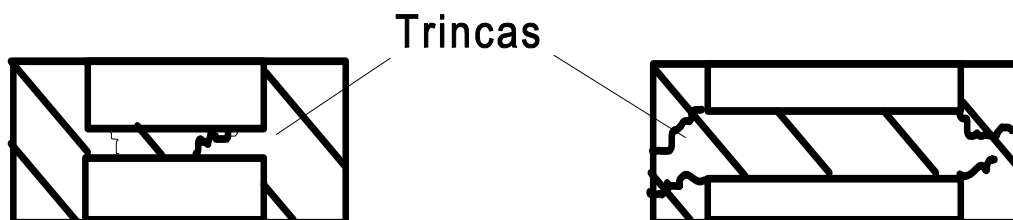


Defeitos durante a solidificação dos metais

-*Bolhas*: vazios oriundos de gases dissolvidos no líquido e que ficaram retidos no lingote fundido. Para se evitar as bolhas utilizam-se, desoxidantes.

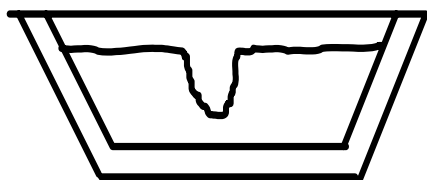
Ex: Fe-Si, Fe-Mn, que evitam a formação de CO ou CO₂, pois se combinam com o O₂.

-*Trincas*: são ocasionadas pelas tensões excessivas que se desenvolvem durante o resfriamento ou ainda devido ao formato desigual das peças, impedindo o resfriamento uniforme.



-*Segregação*: ao solidificar um metal, as impurezas como: fósforo e enxofre, não são tão solúveis no estado sólido como no líquido, portanto são repelidas para o líquido quando a solidificação se propaga. A solidificação comincha da periferia para o centro, portanto é no centro que as impurezas se acumulam, esse fenômeno é denominado segregação.

-*Rechupe*: a solidificação de um metal se inicia pelas partes que estão em contato com as paredes do molde ou na parte superior, onde o metal está exposto ao ar. O metal ao passar do estado líquido para o sólido diminui seu volume, portanto aparecerá uma região central no lingote ou peça que se chama rechupe



Defeitos Cristalinos:

Na realidade uma cristalização nunca é perfeita. Os defeitos cristalinos afetam muitas das propriedades físicas, mecânicas e elétricas dos materiais. Eles podem ser pontuais ou lineares.

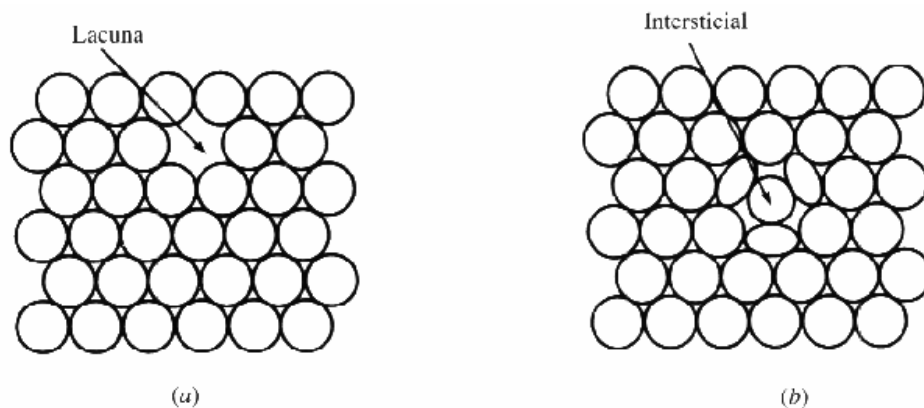


Figura. Defeitos pontuais. (a) Lacuna. (b) Intersticial

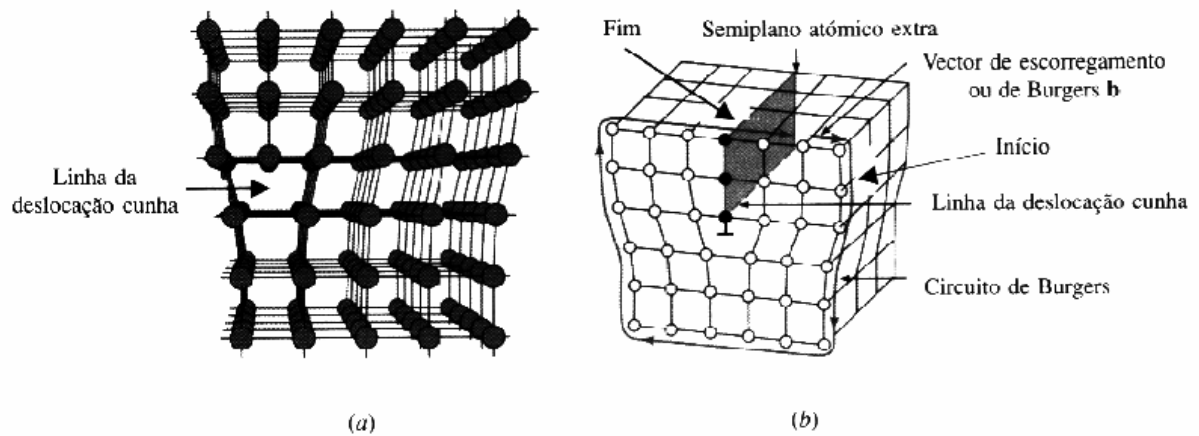


Figura. Defeitos lineares. Deslocação cunha positiva.

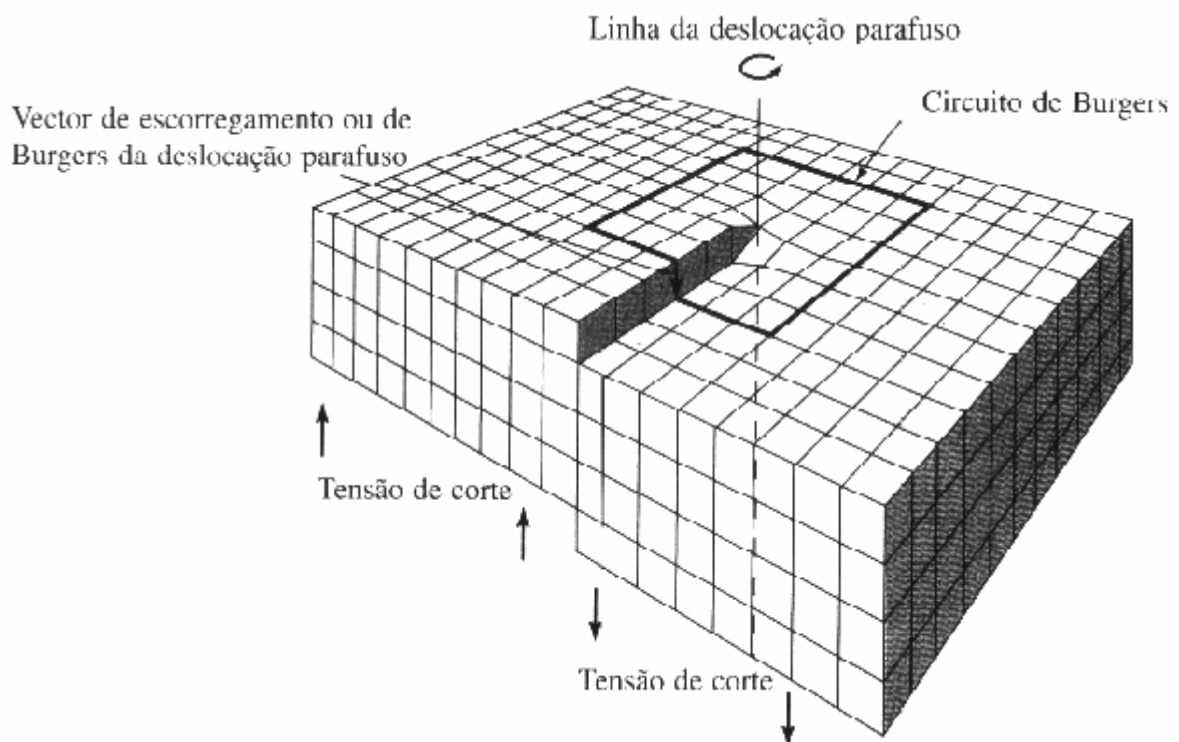


Figura. Deslocação parafuso.

Leitura Complementar: Princípio de Ciência e Engenharia dos Materiais
William F. Smith – McGraw Hill, Inc. – 1998, pág. 121 à 183

4 - Propriedades dos Materiais

Como visto anteriormente, a maior parte das propriedades dos materiais (físicas, químicas, mecânicas, térmicas, etc.) estão condicionadas a natureza dos elementos químicos constituintes, aos tipos de ligações que se desenvolvem, e os arranjos espaciais observados entre átomos e moléculas. Além desses fatores internos ao material, alguns fatores externos podem provocar variações das propriedades do material, tais como: temperatura, agressividade do ambiente, processo de fabricação, tipos de esforços mecânico, etc.

Propriedades Físicas

- Massa específica (γ): é a relação entre a massa do material e o volume real por ele ocupado (descontando os volumes dos poros)

$$\gamma = \frac{m}{V_{\text{real}}}$$

onde m é a massa e o V_{real} é o volume. Unidades usadas: g/cm^3 , Kg/cm^3 .

- Massa específica aparente (γ_{ap}): é a relação dentre a massa de um material e seu volume aparente (V_{ap}).

$$\gamma_{\text{ap}} = \frac{m}{V_{\text{ap}}}$$

Propriedades Térmicas

- Movimentação térmica: é a alteração volumétrica que se manifesta nos materiais pelo aumento de sua temperatura (dilatação) ou pela diminuição da mesma (contração).

$$\Delta L = L_0 \cdot \alpha \cdot \Delta t \quad \text{onde:}$$

ΔL = variação no comprimento

L_0 = comprimento inicial

α = coeficiente de dilatação térmica

Δt = gradiente de temperatura

Alguns coeficientes de dilatação térmica (α):

aço = $12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

cobre = $17 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

alumínio = $24 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

- **Calor específico:** é a quantidade de calor necessário para elevar de 1°C a temperatura da unidade de massa de um material ($\text{cal} / \text{g } ^\circ\text{C}$, $\text{Kcal} / \text{Kg } ^\circ\text{C}$).

- **Condutividade térmica:** capacidade de um material submetido a um gradiente de temperatura conduzir calor.

Propriedades Eléctricas

Lei de Ohm Considere-se um fio de cobre cujas extremidades estão ligadas a uma bateria, como se mostra na fig. 5.3. Se se aplicar ao fio uma diferença de potencial V , haverá passagem de corrente ao longo do fio. De acordo com a *lei de Ohm*, a corrente eléctrica é proporcional à voltagem aplicada V e inversamente proporcional à resistência R do fio, isto é,

$$i = \frac{V}{R}$$

em que i = corrente eléctrica, A (amperes)

V = diferença de potencial, V (volts)

R = resistência do fio, Ω (ohms)

A resistência eléctrica R de um condutor eléctrico, como o fio da fig. 5.3, é directamente proporcional ao seu comprimento l e inversamente proporcional à área A da sua secção recta. Estas quantidades estão relacionadas com uma pro-

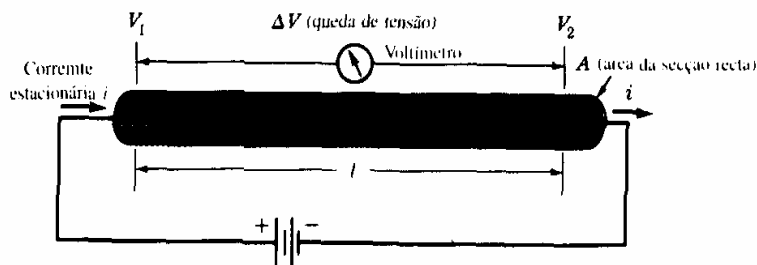


FIGURA Diferença de potencial ΔV aplicada a uma amostra de um fio metálico com secção recta de área A .

priedade do material designada por *resistividade eléctrica*, ρ , como segue:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{ou} \quad \rho = R \frac{A}{l}$$

As unidades de resistividade eléctrica, que é uma constante para cada material a uma dada temperatura, são

$$\rho = R \frac{A}{l} = \Omega \frac{\text{m}^2}{\text{m}} = \text{ohm-metro} = \Omega \cdot \text{m}$$

É mais conveniente, por vezes, pensar em termos da passagem de corrente eléctrica do que em termos de resistência; e assim define-se a *condutividade eléctrica*, σ , como o inverso da resistividade eléctrica:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

As unidades da condutividade eléctrica são $(\text{ohm-metro})^{-1} = (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$. A unidade SI recíproca do ohm é o siemens (S), mas é raramente usada e não será utilizada neste livro.

Leitura Complementar: Princípio de Ciência e Engenharia dos Materiais

William F. Smith – McGraw Hill, Inc. – 1998, pág. 185 à 248.

5 - Diagrama de Fases, Substâncias Puras, Regra de Gibbs

De um ponto de vista microestrutural, uma *fase* num material é uma região que difere de outra, no que se refere à estrutura e/ou à composição. Os *diagramas de fases* são representações gráficas que indicam, para diferentes temperaturas, pressões e composições, quais as fases presentes num sistema material. A maior parte dos diagramas de fases são construídos admitindo condições de equilíbrio¹ e são utilizados pelos engenheiros e cientistas para compreender e prever muitos aspectos do comportamento dos materiais. A partir dos diagramas de fases, podem obter-se informações importantes, tais como:

1. Mostrar, em condições de arrefecimento lento (equilíbrio), quais as fases presentes para diferentes composições e temperaturas.
2. Indicar, em condições de equilíbrio, a solubilidade no estado sólido de um elemento (ou composto) noutro.
3. Indicar a temperatura à qual uma liga, arrefecida em condições de equilíbrio, começa a solidificar, assim como o intervalo de temperaturas em que a solidificação ocorre.
4. Indicar a temperatura à qual as diferentes fases começam a fundir.

Uma substância pura, como por exemplo a água, pode existir no estado sólido, líquido ou vapor, consoante as condições de temperatura e pressão às quais se encontra. Um exemplo familiar de duas fases de uma substância pura, em equilíbrio, é o de um copo de água com cubos de gelo. Neste caso, a água sólida e a água líquida constituem duas fases distintas, que estão separadas por um limite ou fronteira de fase, que é a superfície dos cubos de gelo. Durante a ebulição, a água líquida e o vapor de água são duas fases em equilíbrio. Na fig. 8.1, pode ver-se uma representação gráfica das fases da água que existem em diferentes condições de temperatura e pressão.

No diagrama de pressão-temperatura (*PT*) da água existe um *ponto triplo* a uma pressão baixa (4,579 torr) e temperatura baixa (3,0098°C), em que coexistem as três fases, sólida, líquida e vapor de água. A fase líquida e a fase de vapor coexistem ao longo da linha de vaporização e as fases líquida e sólida ao longo da linha de solidificação, conforme se mostra na fig. 8.1. Estas linhas são linhas de equilíbrio bifásico.

Também podem traçar-se diagramas de pressão-temperatura para outras substâncias puras. Por exemplo, na fig. 8.2 apresenta-se o diagrama *PT* do ferro puro. Uma das principais diferenças deste diagrama de fases é que existem três *fases sólidas* separadas e distintas: o Fe- α (alfa), o Fe- γ (gama) e o Fe- δ (delta). O ferro- α

e o ferro- δ têm estrutura CCC, enquanto que o ferro- γ tem estrutura FCC. As linhas limite de fase no estado sólido têm as mesmas propriedades das linhas limite de fase líquido-sólido. Por exemplo, em condições de equilíbrio à temperatura de 910°C e à pressão de 1 atm, coexistem as fases ferro- α e ferro- γ . Acima de 910°C existe apenas a fase γ e abaixo de 910°C existe apenas a fase α (fig. 8.2). No diagrama *PT* do ferro, existem ainda três pontos triplos em que coexistem três fases diferentes: (1) líquido, vapor e Fe- δ , (2) vapor, Fe- δ e Fe- γ , e (3) vapor, Fe- γ e Fe- α .

FIGURA 8.1 Diagrama aproximado de pressão-temperatura (PT) para a água pura. (Os eixos do diagrama estão ligeiramente distorcidos.)

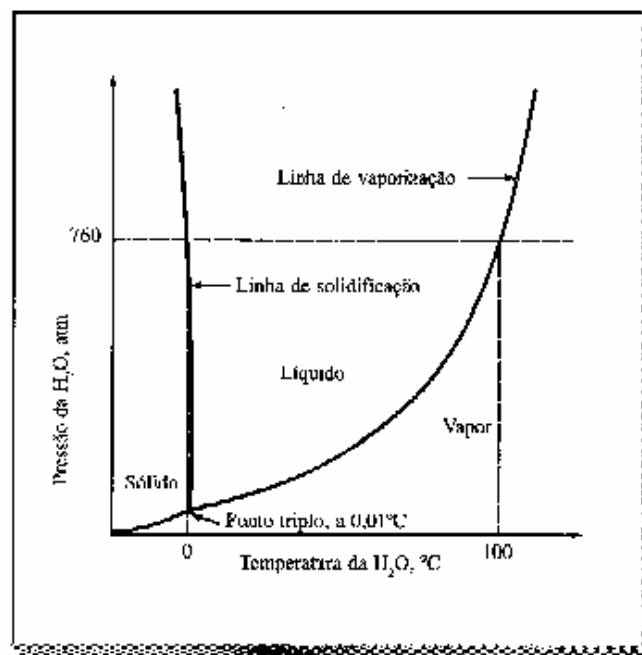
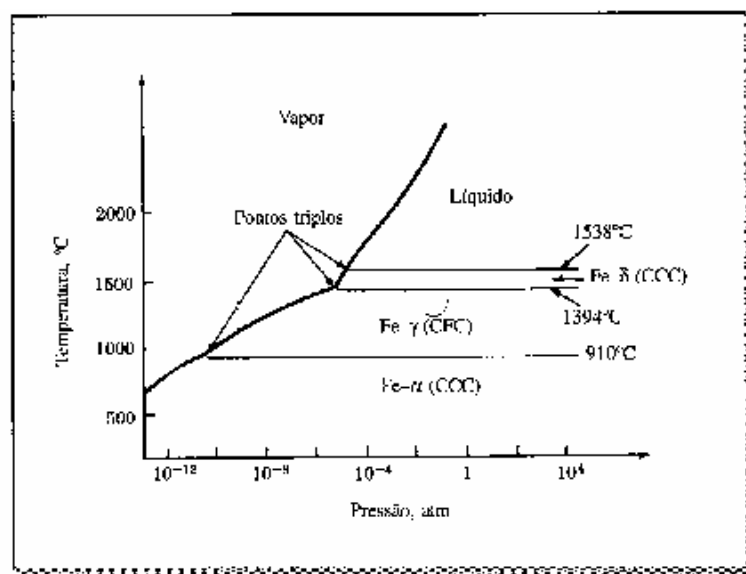


FIGURA 8.2 Diagrama aproximado pressão-temperatura (PT) para o ferro puro. (W. G. Moffatt et al., "Structure and Properties of Materials", vol. 1, Wiley, 1964, p. 151.)



REGRA DAS FASES DE GIBBS

A partir de considerações termodinâmicas, J. W. Gibbs¹ estabeleceu uma equação que permite determinar o número de fases que podem coexistir, em equilíbrio, num determinado sistema. Esta equação, designada por *regra das fases de Gibbs*, é

$$F + N = C + 2 \quad (8.1)$$

em que F = número de fases que coexistem num determinado sistema

C = número de componentes do sistema

N = número de graus de liberdade

Geralmente, um componente C é um elemento, um composto ou uma solução presente no sistema. N , o número de graus de liberdade, é o número de variáveis (pressão, temperatura e composição) que podem ser alteradas de modo independente, sem que ocorra no sistema qualquer alteração da fase ou fases em equilíbrio.

Vejamos a aplicação da regra das fases de Gibbs ao diagrama PT da água pura (fig. 8.1). No ponto triplo coexistem três fases em equilíbrio; dado que o sistema tem um componente (água), pode calcular-se o número de graus de liberdade:

$$F + N = C + 2 \quad (8.1)$$

$$3 + N = 1 + 2$$

ou $N = 0$ (zero graus de liberdade)

Já que, para manter as três fases em equilíbrio, não se pode alterar nenhuma das variáveis (temperatura ou pressão), o ponto triplo é designado por *ponto invariante*.

Em seguida, consideremos um ponto sobre a linha de solidificação líquido-sólido da fig. 8.1. Em qualquer ponto ao longo desta linha, coexistem duas fases. Assim, a partir da regra das fases,

$$2 + N = 1 + 2$$

ou $N = 1$ (um grau de liberdade)

Este resultado indica-nos que existe um grau de liberdade e, portanto, uma das variáveis (T ou P) pode ser alterada independentemente da outra, mantendo-se a coexistência das duas fases do sistema. Assim, para uma determinada pressão, existe apenas uma temperatura para a qual as fases líquida e sólida podem coexistir. Num terceiro caso, consideremos um ponto do diagrama PT da água, no interior de uma região monofásica. Neste caso, existirá apenas uma fase ($F = 1$) e, por substituição na equação da regra das fases, obtém-se

$$1 + N = 1 + 2$$

ou $N = 2$ (dois graus de liberdade)

Este resultado indica-nos que mesmo alterando, de modo independente, duas variáveis (temperatura e pressão), o sistema continua a ser constituído pela mesma fase.

A maior parte dos diagramas binários, usados em ciência de materiais, são diagramas temperatura-composição nos quais a pressão é mantida constante, geralmente a 1 atm. Neste caso, temos a regra das fases “condensada”, que é dada por

$$F + N = C + 1 \quad (8.1a)$$

A equação (8.1a) é aplicável a todos os diagramas de fases binários abordados neste capítulo.

6 - Sistemas Binários Isomorfos, Regra da Alavanca

SISTEMAS BINÁRIOS ISOMORFOS

Consideremos, em lugar de substâncias puras, uma mistura ou liga de dois metais. Uma mistura de dois metais é designada por *liga binária* e constitui um sistema com dois *componentes*, já que cada um dos elementos metálicos da liga é considerado um componente distinto. Assim, o cobre puro constitui um sistema com um só componente, enquanto que uma liga de cobre e níquel constitui um sistema com dois componentes. Por vezes, um composto também é considerado um componente numa liga. Por exemplo, os aços-carbono contendo principalmente ferro e carbono de ferro são considerados sistemas com dois componentes.

Nalguns sistemas metálicos binários, os dois elementos são completamente solúveis um no outro, quer no estado líquido, quer no estado sólido. Nestes sistemas, existe apenas uma única estrutura cristalina qualquer que seja a composição e, por esta razão, são designados *sistemas isomorfos*. Para que dois elementos tenham solubilidade total no estado sólido, têm de verificar-se uma ou mais das seguintes condições, formuladas por Hume-Rothery¹, e conhecidas por regras de Hume-Rothery para a solubilidade no estado sólido:

1. A estrutura cristalina dos dois elementos da solução sólida deve ser a mesma.
2. Os tamanhos dos átomos de cada um dos dois elementos não devem diferir mais do que 15%.
3. Os elementos não devem formar compostos, isto é, as electronegatividades dos dois elementos não devem ser apreciavelmente diferentes.
4. Os elementos devem ter a mesma valência.

Nem sempre todas as regras de Hume-Rothery são aplicáveis a todos os pares de elementos que apresentam solubilidade total no estado sólido.

Um exemplo importante de um sistema binário isomorfo é o sistema cobre-níquel. Na fig. 8.3, mostra-se o diagrama de fases deste sistema, com a temperatura no eixo das ordenadas e a composição química, em percentagem em peso ou percentagem ponderal (% pond.), no eixo das abscissas. Este diagrama foi determinado à pressão atmosférica, em arrefecimento lento, ou seja em condições de

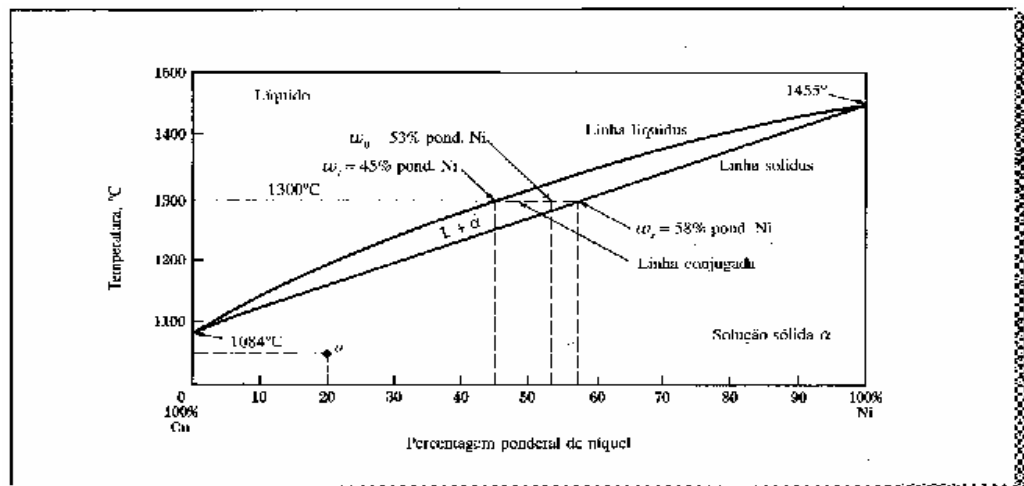


FIGURA 8.3 Diagrama de fases cobre-níquel. O cobre e o níquel têm solubilidade total no estado líquido e no estado sólido. As soluções sólidas cobre-níquel fundem num intervalo de temperaturas, em vez de fundirem a uma determinada temperatura como, acontece no caso dos metais puros. (Adaptado de "Metals Handbook", vol. 8, 8.ª ed., American Society for Metals, 1973, p. 294.)

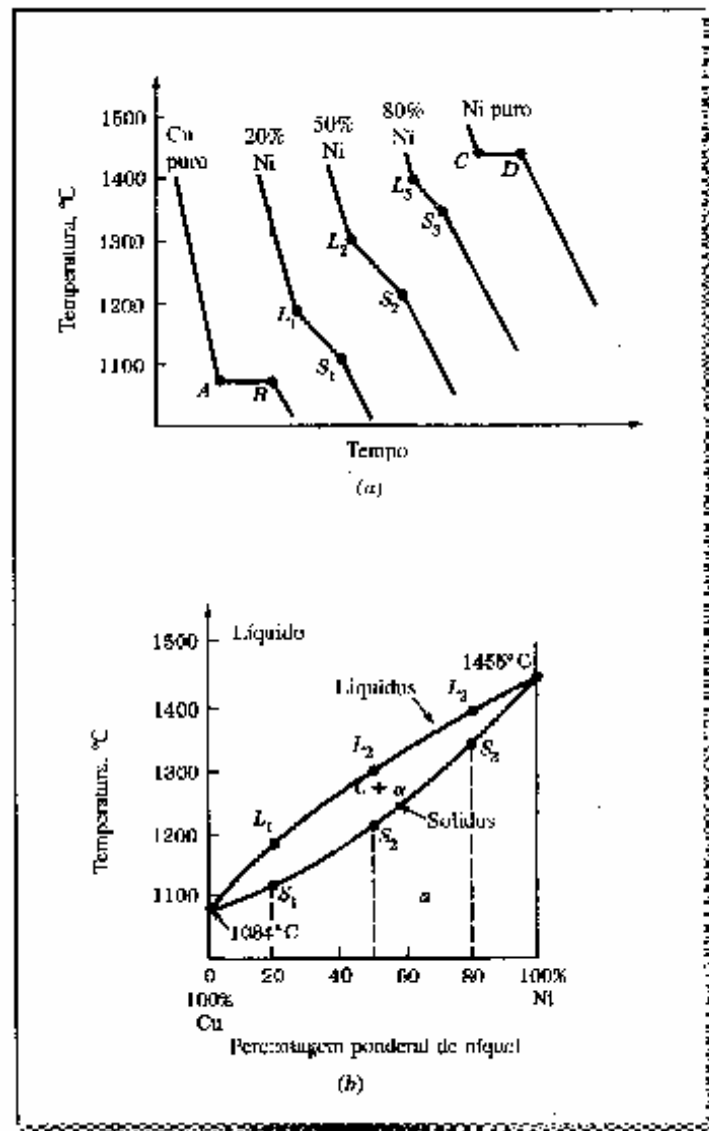
equilíbrio, e não se aplica a ligas arrefecidas rapidamente no intervalo de temperatura de solidificação. A região acima da linha superior do diagrama, designada por *liquidus*, corresponde à região de estabilidade da fase líquida, e a região abaixo da linha inferior, designada por *solidus*, representa a região de estabilidade da fase sólida. A área entre o *liquidus* e o *solidus* representa uma região bifásica, na qual coexistem as fases líquida e sólida.

Para localizar um ponto na região monofásica do diagrama de fases correspondente à solução sólida α , tem de se especificar quer a temperatura, quer a composição da liga. Por exemplo, a temperatura 1050°C e 20% Ni especifica o ponto α no diagrama de fases Cu–Ni da fig. 8.3. A esta temperatura e composição, a microestrutura da solução sólida α é idêntica à do metal puro. Isto é, utilizando o microscópio óptico, a única coisa que se observa são os limites de grão. Contudo, como a liga é uma solução sólida com 20% Ni em cobre, terá resistência mecânica e resistividade eléctrica superiores às do cobre puro.

Na região entre as linhas *liquidus* e *solidus* coexistem as fases líquida e sólida. A quantidade de cada uma das fases presentes depende da temperatura e da composição química da liga. Consideremos uma liga com 53% pond. Ni–47% pond. Cu a 1300°C. Dado que, a 1300°C, esta liga contém as fases líquida e sólida, nenhuma destas fases pode ter a composição média de 53% Ni–47% Cu. A 1300°C as composições das fases líquida e sólida podem ser determinadas, traçando uma *linha conjugada* horizontal a esta temperatura entre as linhas *liquidus* e *solidus* e, em seguida, traçando linhas verticais até ao eixo horizontal das composições. A 1300°C, a composição da fase líquida (w_l) é 45% pond. Ni e a composição da fase sólida (w_s) é 58% pond. Ni, conforme indicado pelos pontos de intersecção das linhas verticais tracejadas com o eixo das composições.

Os diagramas de equilíbrio de fases de sistemas binários em que os componentes são completamente solúveis um no outro no estado sólido, podem ser construídos a partir de um conjunto de curvas de arrefecimento líquido-sólido, conforme se mostra na fig. 8.4 para o sistema Cu–Ni. As curvas de arrefecimento para os metais puros apresentam, à temperatura de solidificação, patamares horizontais, como aparece representado na fig. 8.4a pelos troços AB e CD para o cobre e o níquel puros. As curvas de arrefecimento de soluções sólidas binárias apresentam variações de declive nos pontos correspondentes às linhas *liquidus* e *solidus*, conforme se mostra na fig. 8.4a para as composições 80% Cu–20% Ni, 50% Cu–50% Ni e 20% Cu–80% Ni. As variações de declive em L_1 , L_2 e L_3 da fig. 8.4a correspondem aos pontos L_1 , L_2 e L_3 da linha *liquidus* da fig. 8.4b. De igual modo, as variações de declive em S_1 , S_2 e S_3 da fig. 8.4a correspondem aos pontos S_1 , S_2 e S_3 sobre a linha *solidus* da fig. 8.4b. Pode obter-se uma maior precisão na construção do diagrama de fases Cu–Ni, considerando mais curvas de arrefecimento correspondentes a ligas com composições intermédias.

FIGURA 8.4 Construção do diagrama de equilíbrio de fases Cu-Ni, a partir de curvas de arrefecimento líquido-sólido. (a) Curvas de arrefecimento, (b) diagrama de equilíbrio de fases.

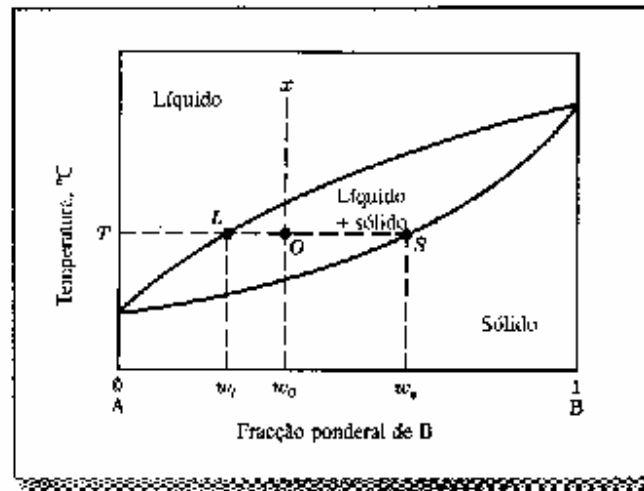


REGRA DA ALAVANCA

Em qualquer região bifásica de um diagrama de fases binário, as percentagens ponderais de cada uma das fases podem ser determinadas utilizando a regra da alavanca. Por exemplo, utilizando a regra da alavanca, podem determinar-se as percentagens ponderais das fases líquida e sólida presentes numa liga com uma determinada composição e a uma determinada temperatura, na região bifásica "líquido mais sólido" (líquido+sólido) do diagrama de fases cobre-níquel da fig. 8.3.

Para deduzir as equações correspondentes à regra da alavanca, consideremos o diagrama binário de equilíbrio de fases, de dois elementos A e B que são completamente solúveis um no outro, conforme se mostra na fig. 8.5. Designemos por x a composição da liga e por w , a fracção em peso de B em A na liga. Consideremos a temperatura T e tracemos, a esta temperatura, a linha conjugada entre as linhas líquidas e sólidas (linha LS). À temperatura T , a liga x é constituída por uma

FIGURA 8.5 Diagrama de fases de dois metais A e B completamente solúveis um no outro, usado para deduzir a equação da regra da alavanca. À temperatura T , a composição da fase líquida é w_l e a composição da fase sólida é w_s .



mistura de líquido, cuja fração ponderal de B é w_l , e de sólido, cuja fração ponderal de B é w_s .

Podem deduzir-se as equações correspondentes à regra da alavanca a partir de balanços mássicos. Uma das equações para a dedução da regra da alavanca é obtida a partir da soma da fração ponderal da fase líquida, X_l , com a fração ponderal da fase sólida, X_s , soma essa que tem de ser igual a 1. Assim

$$X_l + X_s = 1 \quad (8.2)$$

ou $X_l = 1 - X_s \quad (8.2a)$

e $X_s = 1 - X_l \quad (8.2b)$

A segunda equação para a dedução da regra da alavanca é obtida pelo balanço mássico de B na liga como um todo e da soma de B nas duas fases. Consideremos 1g de liga e façamos o seu balanço mássico:

$$\begin{array}{l}
 \text{Gramas de B} \\
 \text{na mistura bifásica}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{l}
 \text{gramas de B} \\
 \text{na fase líquida}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{l}
 \text{gramas de B} \\
 \text{na fase sólida}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Gramas de mistura} \\
 \text{bifásica}
 \end{array}
 \left(\frac{w_0}{100} \right) = \begin{array}{l} \text{Gramas de fase} \\ \text{líquida} \end{array} \left(\frac{w_l}{100} \right) + \begin{array}{l} \text{Gramas de} \\ \text{sólido} \end{array} \left(\frac{w_s}{100} \right) \quad (8.3)$$

\uparrow Fração ponderal da mistura de fases \uparrow Fração ponderal da fase líquida \uparrow Fração ponderal da fase sólida
 \uparrow Fração ponderal média de B na mistura de fases \uparrow Fração ponderal de B na fase líquida \uparrow Fração ponderal de B na fase sólida

Combinando $w_0 = X_l w_l + X_s w_s \quad (8.4)$

e $X_l = 1 - X_s \quad (8.2a)$

obtem-se $w_0 = (1 - X_s) w_l + X_s w_s$

ou $w_0 = w_l - X_s w_l + X_s w_s$

Reordenando $X_s w_s - X_s w_l = w_0 - w_l$

$$\text{Fracção ponderal de fase sólida} = X_s = \frac{w_0 - w_l}{w_s - w_l} \quad (8.5)$$

$$\text{De igual modo, combinando } w_0 = X_l w_l + X_s w_s \quad (8.4)$$

$$\text{com } X_s = 1 - X_l \quad (8.2b)$$

obtém-se

$$\text{Fracção ponderal de fase líquida} = X_l = \frac{w_s - w_0}{w_s - w_l} \quad (8.6)$$

As equações (8.5) e (8.6) são as equações da regra da alavanca. As equações da regra da alavanca estabelecem que, numa mistura bifásica, para calcular a fracção em peso de uma fase, devemos utilizar o segmento da linha conjugada no lado oposto da liga e que está mais afastado da fase cuja fracção em peso se pretende determinar. O quociente entre esse segmento da linha conjugada e a linha conjugada total dá a fracção em peso da fase. Assim, na fig. 8.5, a fracção em peso da fase líquida é dada pelo quociente OS/LS e a fracção em peso da fase sólida é dada pelo quociente LO/LS .

As fracções ponderais podem ser convertidas em percentagens ponderais multiplicando por 100. No problema resolvido 8.1, mostra-se como se pode usar a regra da alavanca para determinar a percentagem ponderal de uma fase de uma liga binária, a uma determinada temperatura.

Problema resolvido 8.1

Uma liga cobre-níquel contém 47% pond. Cu e 53% pond. Ni e encontra-se a 1300°C. Utilizando a fig. 8.3, responda às seguintes questões:

- Quais são as percentagens ponderais de cobre nas fases líquida e sólida a essa temperatura?
- Qual a percentagem ponderal da liga que é líquida e qual a percentagem ponderal que é sólida?

Resolução:

- Na fig. 8.3, a partir do ponto de intersecção da linha conjugada para a temperatura de 1300°C com o liquidus, obtém-se 53% pond. Cu na fase líquida; e a partir do ponto de intersecção do solidus com a linha conjugada obtém-se 42% pond. Cu na fase sólida.
- A partir da fig. 8.3 e aplicando a regra da alavanca à linha conjugada para 1300°C

$$w_0 = 53\% \text{ Ni} \quad w_l = 45\% \text{ Ni} \quad w_s = 58\% \text{ Ni}$$

$$\begin{aligned} \text{Fracção ponderal de fase líquida} = X_l &= \frac{w_s - w_0}{w_s - w_l} \\ &= \frac{58 - 53}{58 - 45} = \frac{5}{13} = 0,38 \end{aligned}$$

$$\% \text{ pond. da fase líquida} = (0,38) (100\%) = 38\% <$$

$$\begin{aligned} \text{Fracção ponderal de fase sólida} = X_s &= \frac{w_0 - w_l}{w_s - w_l} \\ &= \frac{53 - 45}{58 - 45} = \frac{8}{13} = 0,62 \end{aligned}$$

7 - Sistemas Binários Eutéticos

8.5 SOLIDIFICAÇÃO DE NÃO-EQUILÍBRIO DE LIGAS METÁLICAS

O diagrama de fases do sistema Cu–Ni acabado de referir foi construído em condições de arrefecimento muito lento, próximas do equilíbrio. Isto é, quando as ligas Cu–Ni foram arrefecidas na região bifásica líquido+sólido, à medida que a temperatura baixava, as composições das fases líquida e sólida tiveram de reajustar-se continuamente, por difusão no estado sólido. Dado que a difusão atômica no estado sólido é muito lenta, são necessários tempos muito longos para eliminar os gradientes de concentração. Por isso, as microestruturas de ligas tal qual vazadas obtidas por solidificação lenta apresentam frequentemente uma *estrutura zonada* (fig. 8.6), resultante de regiões com diferentes composições químicas.

As ligas do sistema cobre-níquel constituem um bom exemplo para descrever o modo como surge uma estrutura zonada. Considere-se uma liga com 70% Ni–30% Cu que é arrefecida rapidamente desde a temperatura T_0 (fig. 8.7). O primeiro sólido forma-se à temperatura T_1 e tem a composição α_1 (fig. 8.7). No arrefecimento rápido até T_2 formam-se camadas adicionais de composição α_2 , sem que ocorra grande variação da composição do sólido solidificado em primeiro lugar. À temperatura T_2 , a composição média do sólido ficará algures entre α_1 e α_2 e será designada por α'_2 . Uma vez que a linha conjugada $\alpha'_2 L_2$ é maior do que $\alpha_2 L_2$, existirá, na liga arrefecida rapidamente, mais líquido e menos sólido do que existiria, à mesma temperatura, se a liga tivesse sido arrefecida em condições de equilíbrio. Quer dizer, a essa temperatura, a solidificação está atrasada devido ao arrefecimento rápido.

Quando a temperatura baixa para T_3 e T_4 , o processo repete-se e a composição média do sólido na liga segue a *linha solidus de não-equilíbrio* $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$. À temperatura T_5 , o sólido tem menos cobre do que a composição inicial da liga, que é 30% Cu. À temperatura T_6 , a composição média do sólido na liga é 30% Cu e a

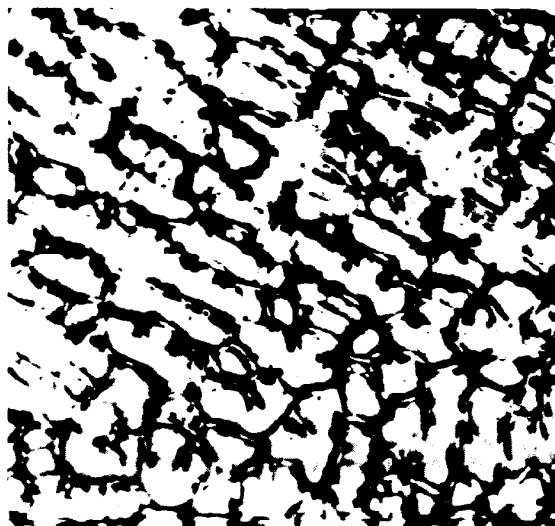
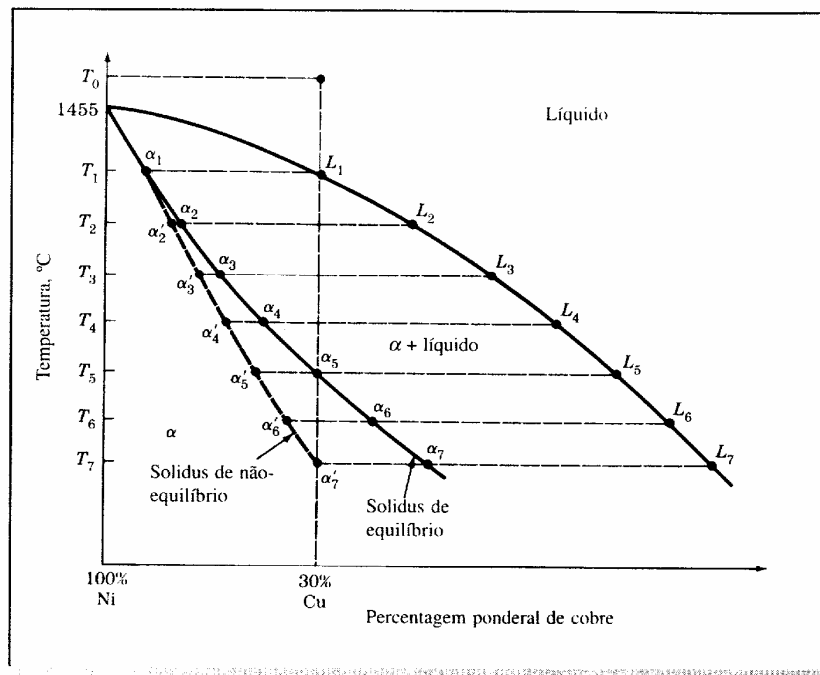


FIGURA 8.6 Micro-estrutura de uma liga tal qual vazada com 70% Cu–30% Ni, mostrando uma estrutura zonada. (W. G. Moffatt et al., "Structure and

FIGURA 8.7

Solidificação de não-equilíbrio de uma liga com 70% Ni–30% Cu. Este diagrama de fases foi distorcido com objectivos explicativos. Note-se a linha solidus de não-equilíbrio desde α_1 até α'_7 . A liga só está completamente solidificada quando o sólido de não-equilíbrio atinge α'_7 , à temperatura T_7 .



solidificação está completa. Haverá, portanto, na microestrutura da liga, regiões com composição variando entre α_1 e α'_7 , numa estrutura zonada formada durante a solidificação (fig. 8.8). Na fig. 8.6, mostra-se uma microestrutura zonada de uma liga 70% Cu–30% Ni solidificada rapidamente.

FIGURA 8.8 Esquemas das microestruturas às temperaturas T_2 e T_4 da fig. 8.7, ilustrando o desenvolvimento de uma estrutura zonada durante a solidificação de não-equilíbrio da liga 70% Ni–30% Cu.

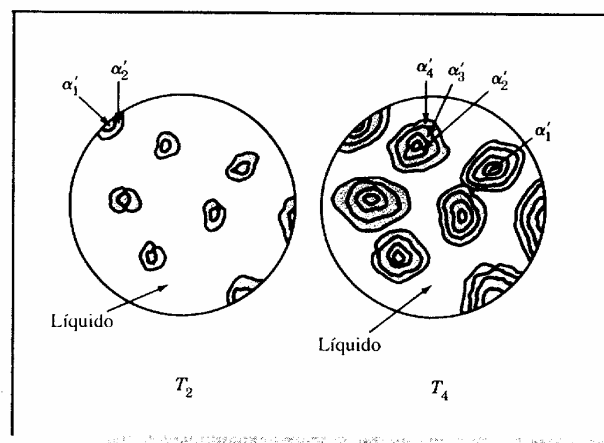
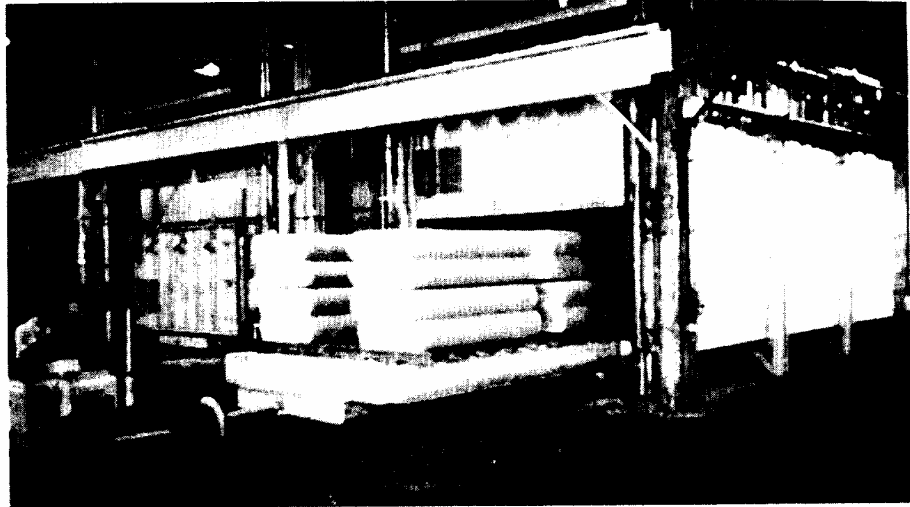
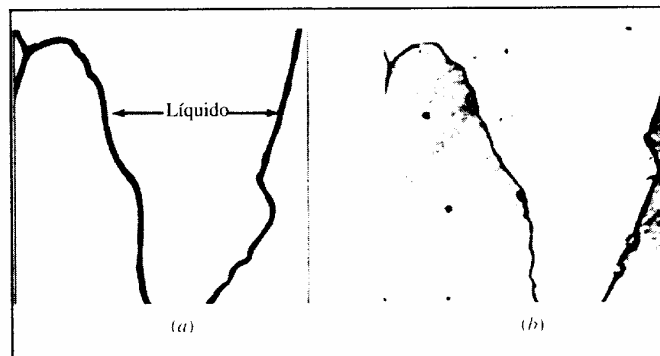


FIGURA 8.9 Carregamento de um forno de homogeneização com grandes lingotes para chapa de uma liga de alumínio, vazados em coquilha. Aquecendo os lingotes a uma temperatura elevada, mas inferior à de fusão da fase com mais baixa temperatura de fusão, origina-se, por difusão atômica no estado sólido, uma estrutura interna mais homogênea. (Por cortesia da Reynolds Metals Co.)



Tratamento térmico de homogeneização A maior parte das microestruturas vazadas apresenta-se, em maior ou menor grau zonada e, por conseguinte, com gradientes de composição. Em muitos casos, esta estrutura não é desejável, em particular, se a liga tiver de ser posteriormente trabalhada. Para eliminar a estrutura zonada, os lingotes ou outras peças vazadas são aquecidos a uma temperatura elevada, de modo a acelerar a difusão no estado sólido. Este processo designa-se por *homogeneização*, já que origina uma estrutura homogênea na liga. Na fig. 8.9, mostra-se o carregamento de um forno de homogeneização com lingotes para chapa de uma liga de alumínio. O tratamento térmico de homogeneização tem de ser realizado a uma temperatura inferior à de fusão do sólido com mais baixo ponto de fusão da liga vazada, pois, caso contrário, ocorrerá a fusão do material. Para homogeneizar a liga 70% Ni–30% Cu anteriormente referida, deverá usar-se uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura T_f indicada na fig. 8.7. Se a liga for sobreaquecida, ocorrerá uma fusão localizada ou *liquefação*. Quando a fase líquida forma um filme contínuo ao longo dos limites de grão, a liga perde resistência mecânica e desagrega-se durante o processamento posterior. Na fig. 8.10, mostra-se a liquefação na microestrutura de uma liga 70% Ni–30% Cu.

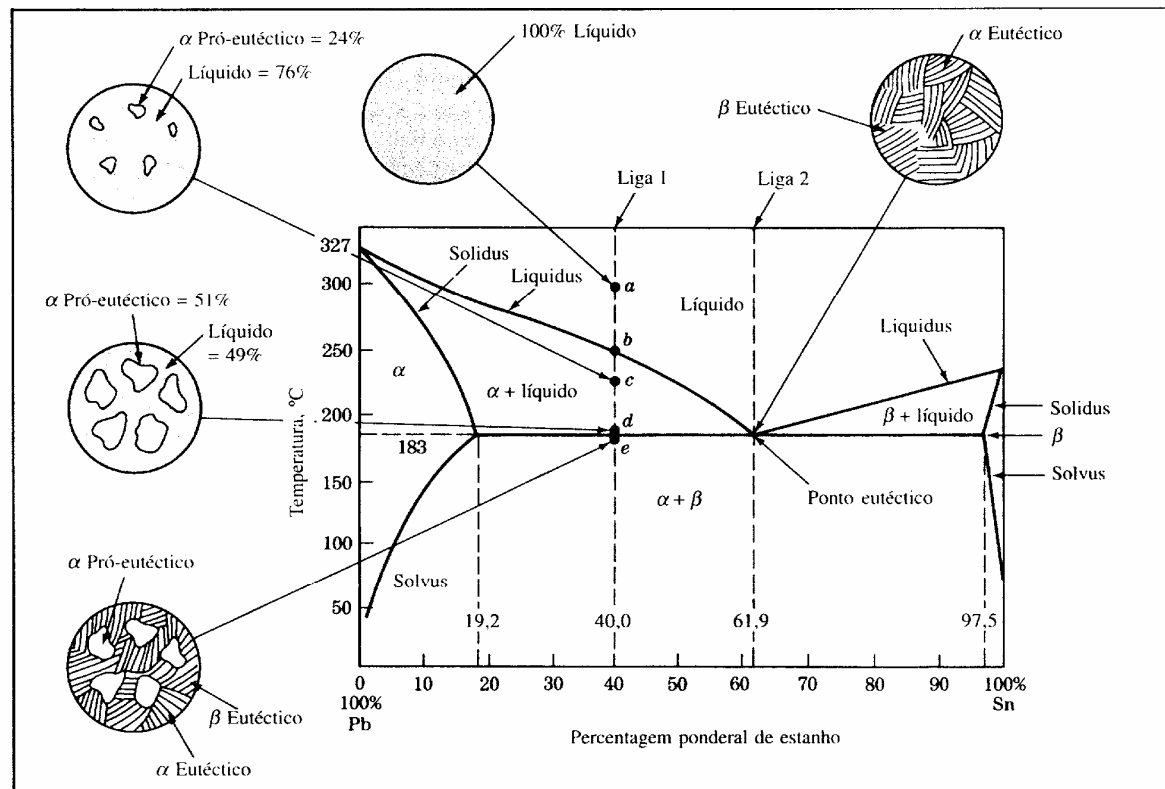
FIGURA 8.10 Liquefação numa liga 70% Ni–30% Cu. Aquecendo a uma temperatura ligeiramente superior à temperatura solidus, de modo a que a fusão tenha apenas início, origina-se uma estrutura liquefeita, conforme se mostra em (a). Em (b) deu-se alguma fusão na região dos limites de grão; durante a solidificação posterior, houve enriquecimento em cobre na zona fundida, pelo que os limites de grão surgem como uma linha grossa e mais escura. (Por cortesia de F. Rhines.)



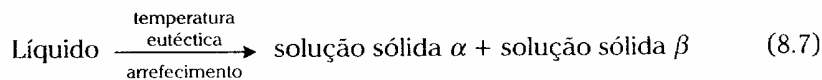
8.6 SISTEMAS BINÁRIOS EUTÉCTICOS

Em muitos sistemas binários, os componentes são apenas parcialmente solúveis um no outro no estado sólido, como, por exemplo, no sistema chumbo-estanho (fig. 8.11). As regiões de solubilidade limitada no estado sólido, que surgem em cada um dos extremos do diagrama Pb-Sn, designam-se por fases alfa (α) e beta (β) e chamam-se *soluções sólidas terminais*, uma vez que aparecem nos extremos do diagrama. Também se designam por *fases primárias*. A fase α é uma solução sólida rica em chumbo, que pode dissolver em solução sólida um máximo de 19,2% pond. Sn a 183°C. A fase β é uma solução sólida rica em estanho, que pode dissolver no máximo 2,5% pond. Pb a 183°C. À medida que a temperatura desce abaixo de 183°C, a solubilidade máxima no estado sólido dos elementos-soluto diminui, seguindo as linhas *solvus* do diagrama de fases Pb-Sn.

FIGURA 8.11 Diagrama de fases chumbo-estanho. Este diagrama caracteriza-se por apresentar fases terminais (α e β) com solubilidade limitada no estado sólido. A característica mais importante deste sistema é a reacção eutética que ocorre a 183°C para 61,9% Sn. No ponto eutético, podem coexistir as fases α (19,2% Sn), β (97,5% Sn) e líquido (61,9% Sn).

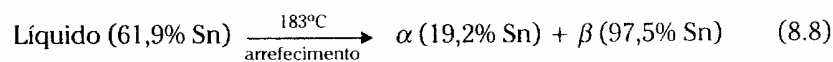


Nos sistemas binários eutéticos simples, como o sistema PbSn, existe uma liga com uma composição específica, conhecida como *composição eutética*, que solidifica a uma temperatura inferior à de qualquer outra liga. Esta temperatura, que corresponde à temperatura mais baixa à qual pode existir fase líquida em condições de arrefecimento lento, é designada *temperatura eutética*. No sistema Pb–Sn, a composição eutética (61,9% Sn e 38,1% Pb) e a temperatura eutética (183°C) determinam um ponto do diagrama de fases, designado por *ponto eutético*. Quando um líquido com a composição eutética é arrefecido lentamente até à temperatura eutética, a fase líquida transforma-se simultaneamente em duas fases sólidas (soluções sólidas α e β). Esta transformação é conhecida como *reacção eutética* e pode escrever-se sob a forma:



A reacção eutética é chamada uma *reacção invariante*, já que, em condições de equilíbrio, ocorre para uma temperatura e composição da liga bem definidas. Durante a reacção eutética, a fase líquida está em equilíbrio com as soluções sólidas α e β ; por conseguinte, durante a reacção eutética, coexistem três fases em equilíbrio. Já que num diagrama de fases binário só é possível ter três fases em equilíbrio a uma determinada temperatura, na curva de arrefecimento de uma liga com a composição eutética aparecerá, à temperatura eutética, um patamar isotérmico.

Arrefecimento lento de uma liga Pb–Sn com a composição eutética Considere-se o arrefecimento lento desde 200°C até à temperatura ambiente de uma liga Pb–Sn (liga 1 da fig. 8.11) com a composição eutética (61,9% Sn). Durante o arrefecimento, a liga mantém-se líquida desde 200 até 183°C. A 183°C, que é a temperatura eutética, todo o líquido solidifica segundo a reacção eutética, formando uma mistura eutética das soluções sólidas α (19,2% Sn) e β (97,5% Sn), de acordo com a reacção



Após a reacção eutética estar terminada, durante o arrefecimento posterior da liga desde 183°C até à temperatura ambiente, ocorre uma diminuição da solubilidade do soluto nas soluções sólidas α e β , conforme indicado pelas linhas solvus. Contudo, dado que a difusão é lenta a temperaturas baixas, este processo não atinge normalmente o equilíbrio e, por isso, podem distinguir-se ainda, à temperatura ambiente, as soluções sólidas α e β , conforme se mostra na microestrutura da fig. 8.12a.

Arrefecimento lento de uma liga 60% Pb–40% Sn Em seguida, considere-se o arrefecimento lento da liga 40% Sn–60% Pb (liga 2 da fig. 8.11) desde o estado líquido, a 300°C, até à temperatura ambiente. À medida que a temperatura diminui desde 300°C (ponto *a*), a liga mantém-se líquida até que a linha liquidus é inter-

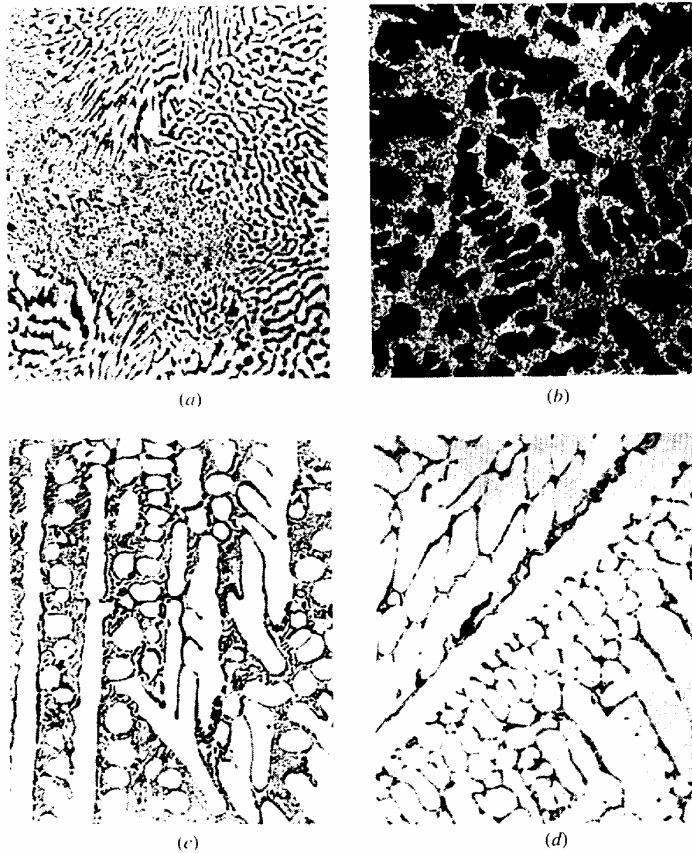
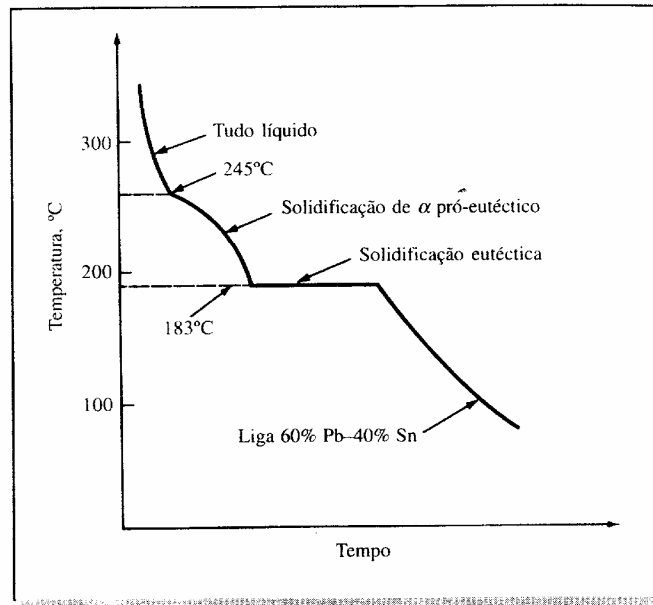


FIGURA 8.12 Microestruturas de ligas Pb-Sn arrefecidas lentamente: (a) composição eutética (63% Sn-37% Pb), (b) 40% Sn-60% Pb, (c) 70% Sn-30% Pb, (d) 90% Sn-10% Pb. (Ampliação 75 \times .) (J. Nutting e R. G. Baker, "Microstructure of Metals", Institute of Metals, London, 1965, p. 19.)

sectada no ponto *b*, a cerca de 245°C. A esta temperatura, começa a precipitar, a partir do líquido, a solução sólida α com 12% Sn. O primeiro sólido a formar-se neste tipo de liga é designado por *alfa* (α) *primário* ou *pró-eutético*. Usa-se o termo α pró-eutético para distinguir este constituinte do α que se forma posteriormente, durante a reacção eutética.

À medida que o líquido arrefece, desde 245°C até ligeiramente acima de 183°C, através da região bifásica líquido + α do diagrama de fases (pontos *b* a *d*), a composição da fase sólida (α) segue a linha solidus e varia desde 12% Sn a 245°C, até 19,2% Sn a 183°C. Simultaneamente, a composição da fase líquida varia desde 40% Sn a 245°C, até 61,9% Sn a 183°C. Estas variações de composição são possíveis uma vez que a liga é arrefecida muito lentamente, o que permite a difusão atômica que elimina os gradientes de composição. À temperatura eutética (183°C), todo o líquido ainda existente solidifica, segundo a reacção eutética [equação (8.8)]. Depois da reacção eutética estar terminada, a liga é constituída por α pró-eutético e uma mistura eutética de α (19,2% Sn) e β (97,5% Sn). O arrefecimento posterior,

FIGURA 8.13 Esquema da curva de arrefecimento temperatura-tempo da liga 60% Pb–40% Sn.



desde 183°C até à temperatura ambiente, faz baixar o teor de estanho na fase α e o teor de chumbo na fase β . Contudo, às temperaturas mais baixas, a velocidade de difusão é muito mais baixa e não se atinge o equilíbrio. Na fig. 8.12b, apresenta-se a microestrutura de uma liga 40% Sn–60% Pb que foi arrefecida lentamente. Podem ver-se as dendrites, escuras devido ao ataque químico, da fase α rica em chumbo rodeadas pela mistura eutética. Na fig. 8.13, mostra-se a curva de arrefecimento da liga 60% Pb–40% Sn. Note-se que ocorre uma variação de declive ao atingir-se a temperatura liquidus, a 245°C, e um patamar isotérmico durante a solidificação da mistura eutética.

Problema resolvido 8.2

Faça uma análise das fases presentes nas ligas chumbo-estanho, solidificadas em condições de equilíbrio (ideais), nos seguintes pontos do diagrama de fases chumbo-estanho da fig. 8.11:

- (a) Composição eutética, imediatamente abaixo de 183°C (temperatura eutética).
- (b) Ponto c, com 40% Sn e a 230°C.
- (c) Ponto d, com 40% Sn e a 183°C + ΔT .
- (d) Ponto e, com 40% Sn e a 183°C – ΔT .

Resolução:

(a) Composição eutética (61,9% Sn), imediatamente abaixo de 183°C:

Fases presentes:	alfa (α)	beta (β)
Composição das fases:	19,2% Sn na fase α	97,5% Sn na fase β
Proporção das fases:	% pond. da fase α ¹	% pond. da fase β ¹
	$= \frac{97,5 - 61,9}{97,5 - 19,2} (100\%)$	$= \frac{61,9 - 19,2}{97,5 - 19,2} (100\%)$
	= 45,5%	= 54,5%

(b) Ponto c, com 40% Sn e a 230°C:

Fases presentes:	líquido	alfa (α)
Composição das fases:	48% Sn na fase líquida	15% Sn na fase α
Proporção das fases:	% pond. da fase líquida	% pond. da fase α
	$= \frac{40 - 15}{48 - 15} (100\%)$	$= \frac{48 - 40}{48 - 15} (100\%)$
	= 76%	= 24%

(c) Ponto d, com 40% Sn e a 183°C + ΔT :

Fases presentes:	líquido	alfa (α)
Composição das fases:	61,9% Sn na fase líquida	19,2% Sn na fase α
Proporção das fases:	% pond. da fase líquida	% pond. da fase α
	$= \frac{40 - 19,2}{61,9 - 19,2} (100\%)$	$= \frac{61,9 - 40}{61,9 - 19,2} (100\%)$
	= 49%	= 51%

(d) Ponto e, com 40% Sn e a 183°C - ΔT :

Fases presentes:	alfa (α)	beta (β)
Composição das fases:	19,2% Sn na fase α	97,5% Sn na fase β
Proporção das fases:	% pond. da fase α	% pond. da fase β
	$= \frac{97,5 - 40}{97,5 - 19,2} (100\%)$	$= \frac{40 - 19,2}{97,5 - 19,2} (100\%)$
	= 73%	= 27%

¹ Note-se que nos cálculos com a regra da alavanca, se usa o quociente entre o comprimento do segmento da linha conjugada *mais afastado* da fase cuja percentagem se pretende determinar, e o comprimento total da linha conjugada.

Problema resolvido 8.3

Um quilograma de uma liga com 70% Pb e 30% Sn é arrefecido lentamente desde 300°C. Considerando o diagrama de fases chumbo-estanho da fig. 8.11, calcule:

- As percentagens ponderais de líquido e de alfa pró-eutético, a 250°C.
- As percentagens ponderais de líquido e de alfa pró-eutético, imediatamente acima da temperatura eutética (183°C), assim como o peso, em quilogramas, de cada uma destas fases.
- O peso, em quilogramas, das fases alfa e beta formadas durante a reacção eutética.

Resolução:

- (a) A partir da fig. 8.11 a 250°C,

$$\% \text{ pond. líquido}^1 = \frac{30 - 12}{40 - 12} (100\%) = 64\% \triangleleft$$

$$\% \text{ pond. } \alpha \text{ pró-eutético}^1 = \frac{40 - 30}{40 - 12} (100\%) = 36\% \triangleleft$$

- (b) As percentagens em peso de líquido e alfa pró-eutético, imediatamente acima da temperatura eutética, 183°C + ΔT, são

$$\% \text{ pond. líquido} = \frac{30 - 19,2}{61,9 - 19,2} (100\%) = 25,3\% \triangleleft$$

$$\% \text{ pond. } \alpha \text{ pró-eutético} = \frac{61,9 - 30}{61,9 - 19,2} (100\%) = 74,7\% \triangleleft$$

$$\text{Peso de fase líquida} = 1 \text{ kg} \times 0,253 = 0,253 \text{ kg} \triangleleft$$

$$\text{Peso de } \alpha \text{ pró-eutético} = 1 \text{ kg} \times 0,747 = 0,747 \text{ kg} \triangleleft$$

- (c) A 183°C – ΔT

$$\begin{aligned} \% \text{ pond. de } \alpha \text{ total } (\alpha \text{ pró-eutético} + \alpha \text{ eutético}) &= \frac{97,5 - 30}{97,5 - 19,2} (100\%) \\ &= 86,2\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ pond. de } \beta \text{ total } (\beta \text{ eutético}) &= \frac{30 - 19,2}{97,5 - 19,2} (100\%) \\ &= 13,8\% \end{aligned}$$

¹ Ver nota na página 452.

$$\text{Peso total de } \alpha = 1 \text{ kg} \times 0,862 = 0,862 \text{ kg}$$

$$\text{Peso total de } \beta = 1 \text{ kg} \times 0,138 = 0,138 \text{ kg}$$

As quantidades de alfa pró-eutético, antes e após a reação eutética, são as mesmas. Assim:

$$\begin{aligned} \text{Peso de } \alpha \text{ originado durante a reação eutética} &= \alpha \text{ total} - \alpha \text{ pró-eutético} \\ &= 0,862 \text{ kg} - 0,747 \text{ kg} \\ &= 0,115 \text{ kg} < \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Peso de } \beta \text{ originado durante a reação eutética} &= \beta \text{ total} \\ &= 0,138 \text{ kg} < \end{aligned}$$

Problema resolvido 8.4

Uma liga chumbo-estanho (Pb-Sn) contém 64% pond. de α pró-eutético e 36% pond. de mistura eutética ($\alpha + \beta$) à temperatura de $183^\circ\text{C} - \Delta T$. Calcule a composição média desta liga (ver fig. 8.11).

Resolução:

Designemos por x a % pond. de Sn na liga. Dado que contém 64% pond. de α pró-eutético, a liga tem de ser hipoeutética e x ficará, por conseguinte, entre 19,2 e 61,9% pond. de Sn, conforme se indica na fig. PR8.4. A $183^\circ\text{C} + \Delta T$, usando a fig. PR8.4 e a regra da alavanca, tem-se que

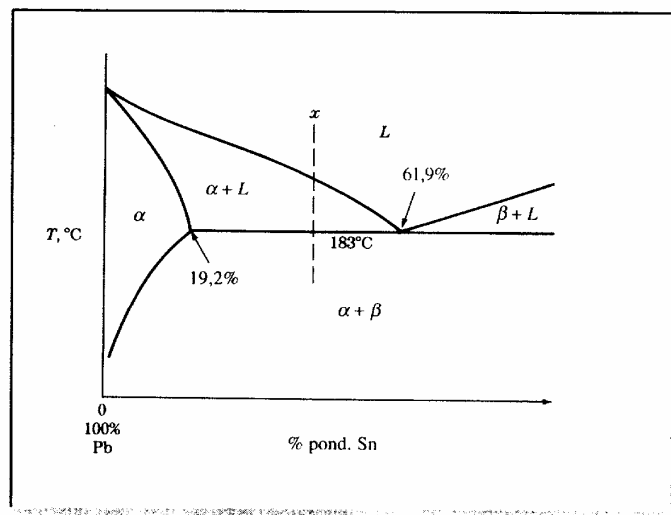


FIGURA PR8.4 Extremidade rica em chumbo do diagrama de fases Pb-Sn.

$$\% \alpha \text{ pró-eutético} = \frac{61,9 - x}{61,9 - 19,2} (100\%) = 64\%$$

ou

$$6,9 - x = 0,64 (42,7) = 27,3$$

$$x = 34,6\%$$

Por conseguinte, a liga contém 34,6% Sn e 65,4% Pb.

Note que se usou a regra da alavanca imediatamente acima da temperatura eutética, já que a percentagem de α pró-eutético é a mesma imediatamente acima e imediatamente abaixo da temperatura eutética.

Numa reacção eutética binária, as duas fases sólidas ($\alpha + \beta$) podem apresentar diferentes morfologias. Na fig. 8.14, apresentam-se esquemas de algumas estruturas eutéticas. A configuração que é originada depende de muitos factores. De primordial importância é a minimização da energia livre das interfaces α/β . Um factor importante que determina o aspecto da mistura eutética é o modo como as duas fases (α e β) são nucleadas e crescem. Por exemplo, aparecem estruturas em varão ou em placa quando, em determinadas direcções, não é necessária nucleação alternada das duas fases. Na fig. 8.15, apresenta-se, como exemplo, a *estrutura eutética lamelar* formada durante a reacção eutética do sistema Pb-Sn. As estruturas eutéticas lamelares são muito vulgares. Na fig. 8.12a apresenta-se uma estrutura eutética, mista e irregular, formada no sistema Pb-Sn.

FIGURA 8.14 Ilustração esquemática de vários tipos de estruturas eutéticas: (a) lamelar, (b) tipo varão, (c) globular, (d) acicular. (W. C. Winegard, "An Introduction to the Solidification of Metals", Institute of Metals, London, 1964.)

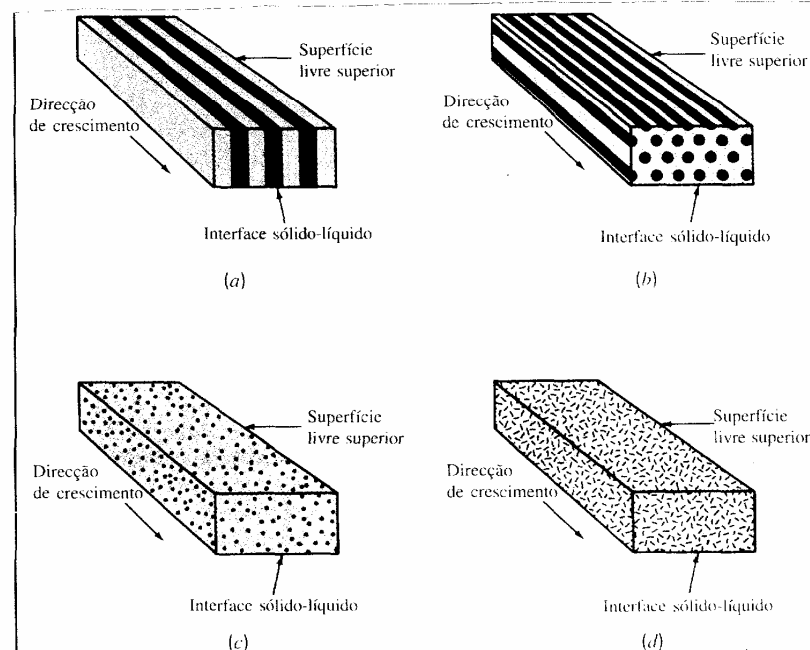


FIGURA 8.15 Estrutura eutética lamelar formada durante a reacção eutética no sistema Pb-Sn. (Ampliação 500 \times .) (W. G. Moffatt et al., "Structure and Properties of Materials", vol. I, Wiley, 1964.)



8 - Diagrama de Fases Ferro-Carbono

Designam-se por *aços-carbono* as ligas ferro-carbono que contêm quantidades de carbono desde valores muito baixos (cerca de 0,03%) até 1,2 %, teores de manganês entre 0,25 e 1,00 %, e quantidades reduzidas de outros elementos¹. Porém, no âmbito deste livro e nesta secção, os aços-carbono serão tratados essencialmente como ligas binárias ferro-carbono. O efeito de outros elementos nos aços será descrito noutras secções, mais adiante.

Diagrama de fases ferro-carboneto de ferro

As fases presentes, após arrefecimento muito lento de ligas ferro-carbono, podem ser identificadas no diagrama de fases Fe-Fe₃C da fig. 9.6, para diferentes temperaturas e composições até 6,67 % de carbono. Este diagrama não é propriamente um diagrama de equilíbrio, pois o composto que se forma – carboneto de ferro (Fe₃C) – não é verdadeiramente uma fase de equilíbrio. Em determinadas circunstâncias, o Fe₃C, que se designa por *cementite*, pode decompor-se em fases mais estáveis de ferro e carbono (grafite). No entanto, na maioria das situações práticas o Fe₃C é bastante estável e será tratado daqui em diante como uma fase de equilíbrio.

Fases sólidas presentes no diagrama de fases Fe-Fe₃C

O diagrama Fe-Fe₃C apresenta as seguintes fases sólidas: ferrite- α , austenite (γ), cementite (Fe₃C) e ferrite- δ .

Ferrite α – Esta fase é uma solução sólida intersticial de carbono na rede cristalina do ferro CCC. Como se pode ver no diagrama de fases Fe-Fe₃C, o carbono é muito pouco solúvel na ferrite- α , atingindo a solubilidade máxima de 0,02% à temperatura de 723°C. A solubilidade do carbono na ferrite- α diminui para 0,005% a 0°C.

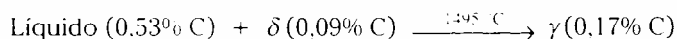
Austenite (γ) – Designa-se por *austenite* a solução sólida intersticial de carbono no ferro- γ . A austenite tem estrutura cristalina CFC e dissolve muito mais carbono do que a ferrite- α . A solubilidade do carbono na austenite atinge um máximo de 2,08% a 1148°C e diminui para 0,8% a 723°C (fig. 9.6).

Cementite (Fe₃C) – O composto intermetálico Fe₃C denomina-se *cementite*. A cementite tem limites de solubilidade desprezáveis (muito pequenos) e possui uma composição de 6,67% C e 93,3% Fe. A cementite é um composto frágil e duro.

Ferrite δ – Designa-se por *ferrite- δ* a solução sólida intersticial de carbono no ferro- δ . Tal como a ferrite- α tem estrutura cristalina CCC, muito embora tenha um parâmetro de rede superior. A solubilidade máxima do carbono na ferrite- δ é 0,09% a 1465°C.

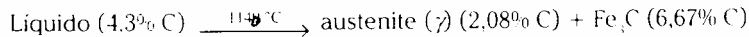
Reacções invariantes no diagrama de fases Fe-Fe₃C

Reacção peritética No ponto peritético, o líquido com 0,53% C combina-se com a ferrite- δ com 0,09% C, dando origem à austenite com 0,17% C. Esta reacção, que ocorre a 1495°C, pode ser expressa sob a forma



A ferrite- δ é uma fase que aparece a temperaturas elevadas, pelo que não se encontra nos aços-carbono a temperaturas baixas.

Reacção eutética No ponto eutético, o líquido com 4,3% C transforma-se em austenite (γ) com 2,08% C e no composto intermetálico Fe₃C (cementite), que contém 6,67% C. A reacção eutética ocorre a 1148°C e pode ser escrita sob a forma



Esta reacção não ocorre nos aços-carbono, porque o seu teor em carbono é muito baixo.

Reacção eutectóide No ponto eutectóide, a austenite com 0,8% C origina ferrite- α com 0,02% C e Fe_3C (cementite) que contém 6,67% C. Esta reacção dá-se a 723°C e pode ser escrita sob a forma

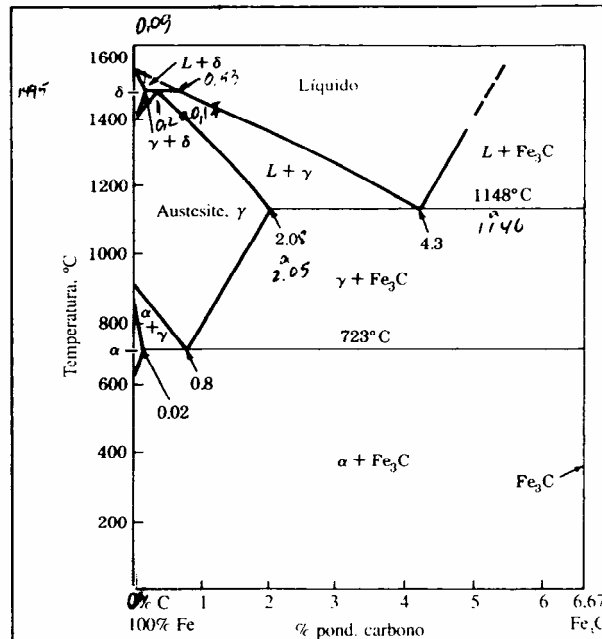
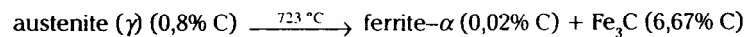


FIGURA 9.6 Diagrama de fases ferro-carbono de ferro.



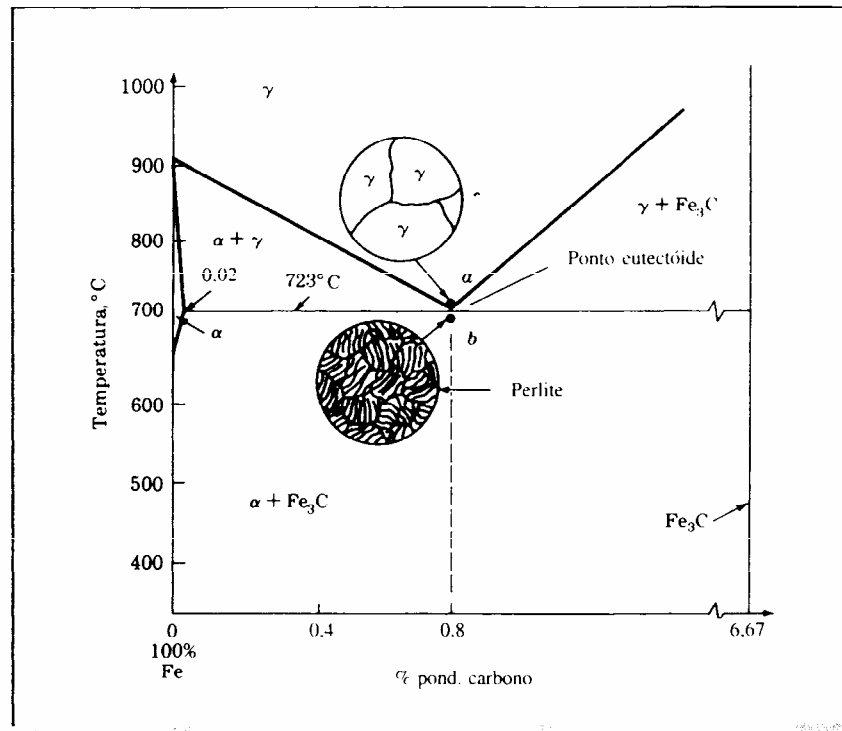
A reacção eutectóide ocorre completamente no estado sólido e é importante em alguns dos tratamentos térmicos dos aços-carbono.

Um aço-carbono que contenha 0,8% C designa-se por *aço eutectóide*, pois forma-se uma estrutura totalmente eutectóide de ferrite- α e Fe_3C quando a austenite com essa composição é arrefecida lentamente abaixo da temperatura eutectóide. Um aço-carbono com teor inferior a 0,8% C denomina-se *aço hipoeutectóide* e um aço com teor superior a 0,8% C designa-se *aço hipereutectóide*.

Arrefecimento lento dos aços-carbono

Aços-carbono eutectóides Se uma amostra de um aço-carbono com 0,8 % C (eutectóide) for aquecida a 750°C e mantida a essa temperatura durante tempo suficiente, a sua estrutura será convertida em austenite homogênea. Este processo chama-se *austenitização*. Se o aço eutectóide for depois arrefecido lentamente, a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura eutectóide, a sua estrutura permanecerá austenítica, como se indica no ponto *a* da fig. 9.7. O arrefecimento posterior até à temperatura eutectóide, ou a uma temperatura ligeiramente inferior, vai provocar a transformação de toda a austenite numa estrutura lamelar de

FIGURA 9.7 Transformação de um aço eutectóide (0,8% C) em arrefecimento lento. (W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw Hill, 1981, p.8)



placas alternadas de ferrite- α e cementite (Fe_3C). Imediatamente abaixo da temperatura eutectóide, no ponto *b* da fig. 9.7, vai aparecer a estrutura lamelar tal como se observa na fig. 9.8. Esta estrutura eutectóide chama-se *perlite*, porque se assemelha a madrepérola.

FIGURA 9.8 Microestrutura de um aço eutectóide arrefecido lentamente. Consiste em perlite eutectóide lamelar. A fase que, após o contraste, aparece mais escura é cementite e a fase branca é ferrite. (Reagente de contrastação: picral; ampliação 650 \times .) (United States Steel Corp., no "Metals Handbook", vol.8, 8.ª ed., American Society for Metals, 1973, p.188.)



Como a solubilidade do carbono na ferrite- α e no Fe_3C varia muito pouco de 723°C até à temperatura ambiente, a estrutura da perlite mantém-se praticamente inalterável neste intervalo de temperatura.

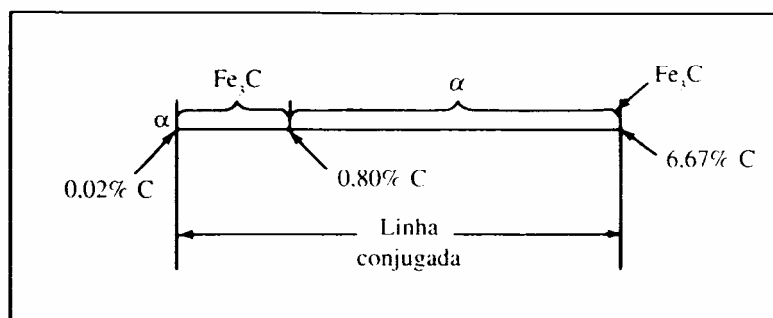
Problema resolvido 9.1

Um aço-carbono eutectóide é arrefecido lentamente de 750°C até uma temperatura imediatamente abaixo de 723°C . Admitindo que a austenite se transformou completamente em ferrite- α e cementite:

- Calcule a proporção em peso de ferrite eutectóide formada.
- Calcule a proporção em peso de cementite eutectóide formada.

Resolução:

Recorrendo à fig. 9.6, desenhámos primeiro uma linha conjugada imediatamente abaixo de 723°C , entre as linhas limite de fase da ferrite- α e da cementite, e indicamos nessa linha a composição $0,80\% \text{ C}$, tal como se mostra na figura abaixo apresentada.



- A proporção em peso de ferrite é calculada pelo quociente ou razão entre o segmento da linha conjugada para a direita de $0,8\% \text{ C}$ e o comprimento total da linha conjugada. Multiplicando por 100% , obtém-se a proporção em peso, ou percentagem ponderal (% pond.) de ferrite:

$$\% \text{ pond. ferrite} = \frac{6,67 - 0,80}{6,67 - 0,02} \times 100\% = \frac{5,87}{6,65} \times 100\% = 88,3\% \triangleleft$$

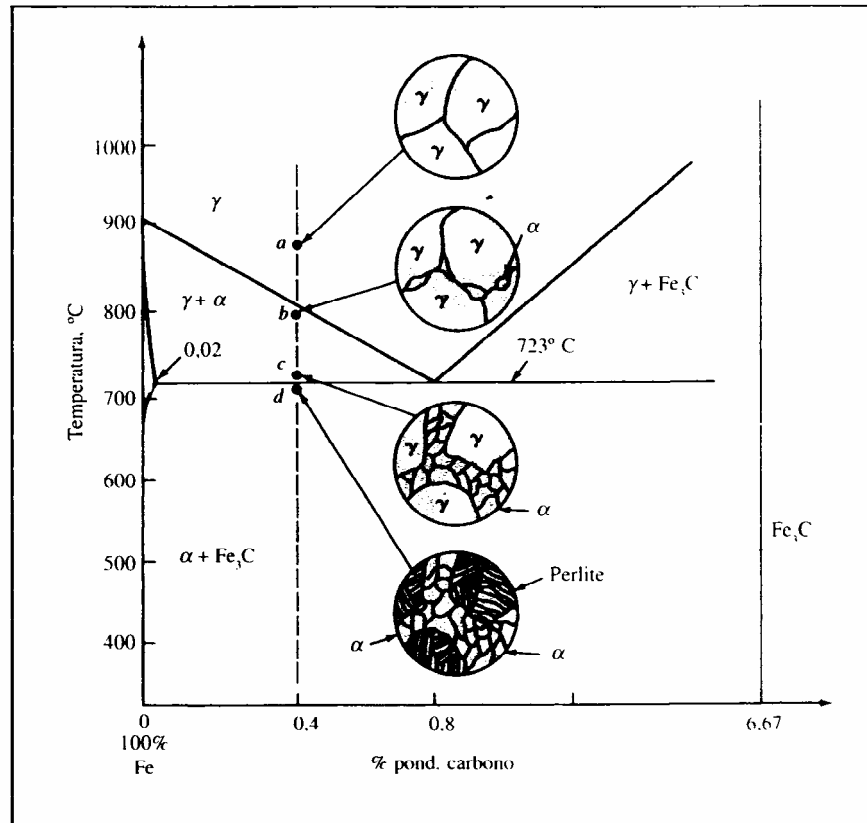
- A proporção em peso de cementite é calculada de modo semelhante, pela razão entre o segmento da linha conjugada para a esquerda de $0,8\% \text{ C}$ e o comprimento total da linha conjugada, e multiplicando no fim por 100% :

$$\% \text{ pond. cementite} = \frac{0,80 - 0,02}{6,67 - 0,02} \times 100\% = \frac{0,78}{6,65} \times 100\% = 11,7\% \triangleleft$$

9 – Aços-Carbono Hipoeutectóide e Hipereutectóide

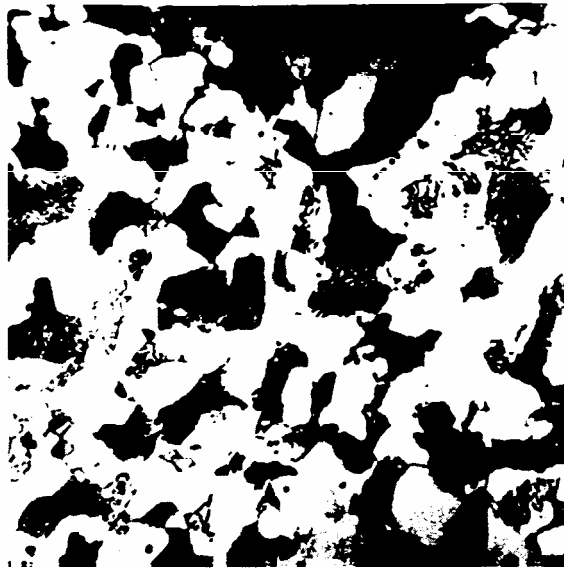
Aços-carbono hipoeutectóides Se uma amostra de um aço-carbono com 0,4% C (hipoeutectóide) for aquecida a cerca de 900°C (ponto *a* na fig. 9.9) durante tempo suficiente, a sua estrutura transforma-se em austenite homogênea. Poste-

FIGURA 9.9 Transformação de um aço-carbono hipoeutectóide (0,4% C) em arrefecimento lento. (W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw Hill, 1981, p. 10)



riormente, se o aço for arrefecido lentamente até à temperatura *b* da fig. 9.9 (cerca de 775°C), ocorre nucleação e crescimento de *ferrite pró-eutectóide*¹, principalmente nos limites de grão da austenite. Se esta liga for arrefecida lentamente da temperatura *b* até à temperatura *c* da fig. 9.9, a quantidade de ferrite pró-eutectóide formada continua a aumentar, até que aproximadamente 50% de austenite se tenha transformado. Enquanto o aço é arrefecido de *b* até *c*, o teor em carbono da austenite restante aumenta de 0,4 para 0,8%. Se as condições de arrefecimento lento se mantiverem, a austenite restante transforma-se isotermicamente à temperatura de 723°C em perlite, através da reacção eutectóide: austenite → ferrite + + cementite. À ferrite- α da perlite chama-se *ferrite eutectóide* para a distinguir da ferrite pró-eutectóide que se forma inicialmente, acima de 723°C. A fig. 9.10 é uma fotomicrografia obtida no microscópio óptico, da estrutura de um aço hipoeutectóide com 0,35% C, que foi austenitizado e arrefecido lentamente até à temperatura ambiente.

FIGURA 9.10 Micro-estrutura de um aço-carbono hipoeutectóide com 0,35% C arrefecido lentamente desde o domínio austenítico. O constituinte branco é a ferrite pró-eutectóide; o constituinte escuro é a perlite. (Reagente de contrastação: nital 2%; ampliação 500×.) (W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw Hill, 1981, p.11.)



Problema resolvido 9.2

- (a) Um aço-carbono hipoeutectóide com 0,40% C é arrefecido lentamente desde 940°C até uma temperatura ligeiramente acima de 723°C.
- Calcule a proporção em peso de austenite presente no aço.
 - Calcule a proporção em peso de ferrite pró-eutectóide presente no aço.
- (b) Um aço-carbono hipoeutectóide com 0,40% C é arrefecido lentamente desde 940°C até uma temperatura ligeiramente abaixo de 723°C.
- Calcule a proporção em peso de ferrite pró-eutectóide presente no aço.
 - Calcule a proporção em peso de ferrite eutectóide e a proporção em peso de cementite eutectóide presentes no aço.

Resolução:

Recorrendo à fig. 9.6 e traçando linhas conjugadas:

$$(a) \quad (i) \quad \% \text{ pond. austenite} = \frac{0,40 - 0,02}{0,80 - 0,02} \times 100\% = 50\% \triangleleft$$

$$(ii) \quad \% \text{ pond. ferrite pró-eutectóide} = \frac{0,80 - 0,40}{0,80 - 0,02} \times 100\% = 50\% \triangleleft$$

- (b) (i) A proporção em peso de ferrite pró-eutectóide presente no aço a uma temperatura imediatamente abaixo de 723°C vai ser a mesma que ligeiramente acima de 723°C, ou seja, 50%.
- (ii) As proporções em peso totais de ferrite e cementite imediatamente abaixo de 723°C são

$$\% \text{ pond. ferrite total} = \frac{6,67 - 0,40}{6,67 - 0,02} \times 100\% = 94,3\%$$

$$\% \text{ pond. cementite total} = \frac{0.40 - 0.02}{6.67 - 0.02} \cdot 100\% = 5.7\%$$

$$\begin{aligned} \% \text{ pond. ferrite eutectóide} &= \text{ferrite total} - \text{ferrite pró-eutectóide} \\ &= 94,3 - 50 = 44,3\% \end{aligned}$$

$$\% \text{ pond. cementite eutectóide} = \% \text{ pond. cementite total} = 5.7\%$$

(Não se forma cementite pró-eutectóide durante o arrefecimento)

Aços-carbono hipereutectóides Se uma amostra de um aço com 1,2% C (aço hipereutectóide) for aquecida a cerca de 950°C e mantida a essa temperatura durante tempo suficiente, a sua estrutura tornar-se-á essencialmente austenítica (ponto *a* na fig. 9.11). Se o aço for arrefecido lentamente até à temperatura *b* na fig. 9.11, ocorre nucleação e crescimento de *cementite pró-eutectóide*, inicialmente nos limites de grão da austenite. Continuando o arrefecimento lento até ao ponto *c* da fig. 9.11 situado imediatamente acima de 723°C, vai formar-se maior quantidade de cementite pró-eutectóide nos limites de grão da austenite. Se se mantiverem as

FIGURA 9.11 Transformação de um aço hipereutectóide com 1,2% C em arrefecimento lento. (W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw Hill, 1981, p. 12.)

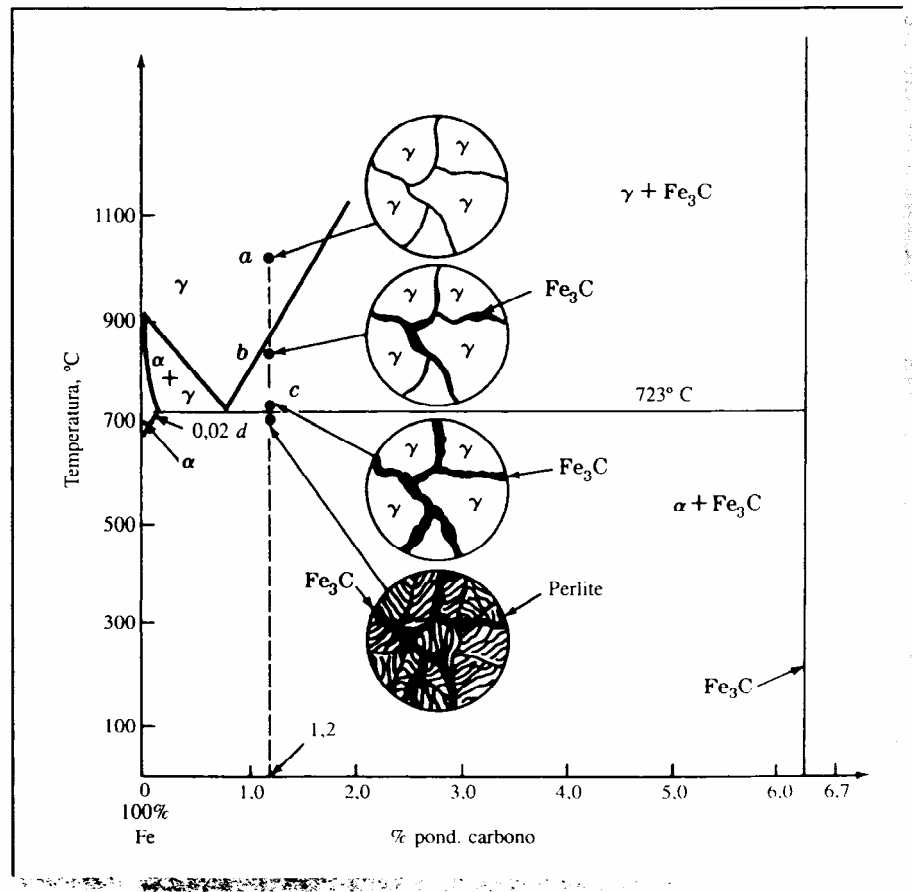
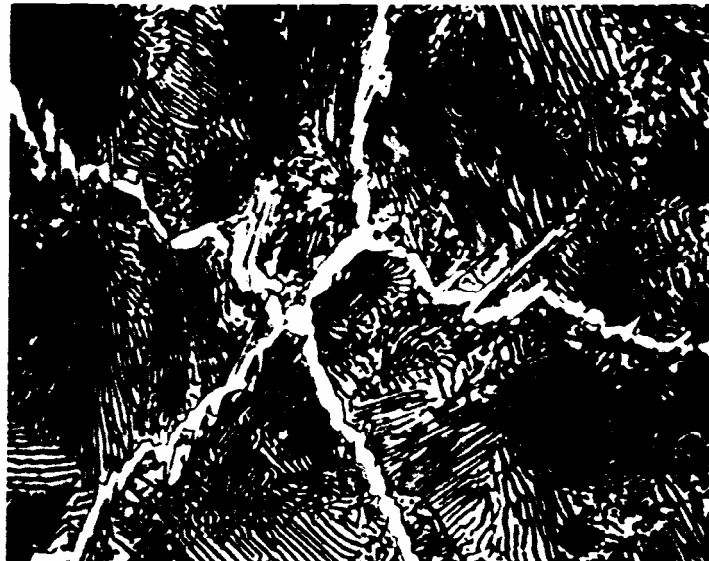


FIGURA 9.12 Micro-estrutura de um aço hipereutectóide com 1,2% C, arrefecido lentamente desde a região austenítica. Nesta estrutura, a cementite pró-eutectóide é o constituinte branco que se formou nos limites de grão da austenite inicial. A estrutura restante consiste em perlite lamelar grosseira. (Reagente de contração: picral; ampliação 1000×.) (Por cortesia da United States Steel Corp., Research Laboratory.)



condições próximas do equilíbrio, ou seja, se a liga for arrefecida lentamente, a quantidade total de carbono na austenite restante da liga varia de 1,2% para 0,8%.

Continuando a arrefecer lentamente até 723°C ou a uma temperatura ligeiramente abaixo, a austenite restante vai transformar-se em perlite através da reacção eutectóide, como se indica no ponto *d* da fig. 9.11. A cementite formada na reacção eutectóide chama-se *cementite eutectóide*, de modo a distingui-la da cementite pró-eutectóide formada a temperaturas acima de 723°C. Do mesmo modo, a ferrite formada na reacção eutectóide designa-se por *ferrite eutectóide*. Na fig. 9.12, apresenta-se uma fotomicrografia, obtida no microscópio óptico, da estrutura de um aço hipereutectóide com 1,2% C, que foi austenitizado e posteriormente arrefecido lentamente até à temperatura ambiente.

Problema resolvido 9.3

Um aço-carbono hipoeutectóide que foi arrefecido lentamente desde a região austenítica até à temperatura ambiente contém 9,1% pond. de ferrite eutectóide. Admitindo que não há variação da estrutura durante o arrefecimento, desde uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura eutectóide até à temperatura ambiente, qual é o teor em carbono do aço?

Resolução:

Seja x a proporção em peso de carbono no aço hipoeutectóide. Podemos usar a equação que relaciona a ferrite eutectóide com a ferrite total e com a ferrite pró-eutectóide, que é

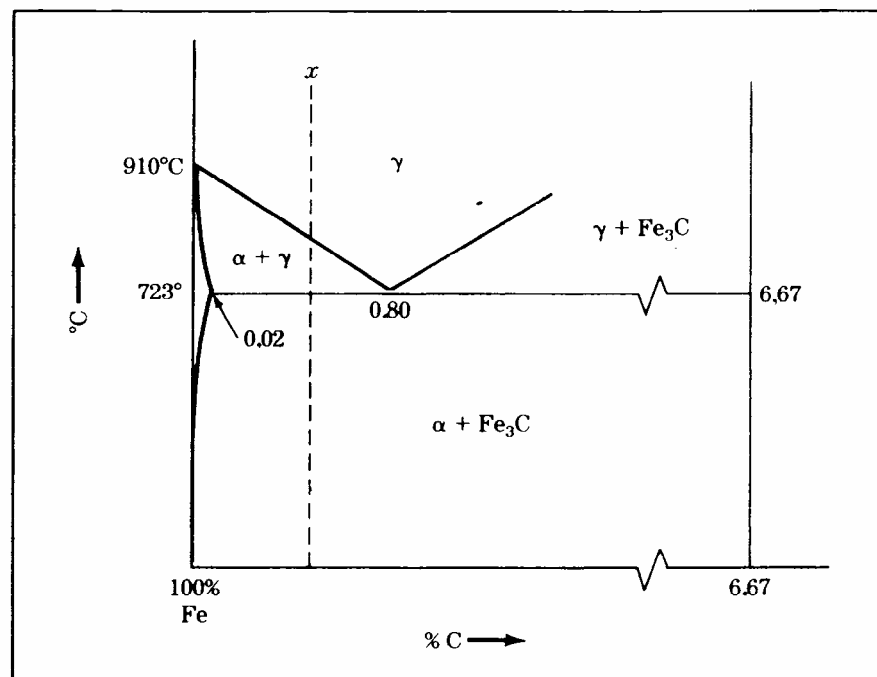


FIGURA PR9.3

Ferrite eutectóide = ferrite total – ferrite pró-eutectóide

Usando a fig. PR9.3 e a regra da alavanca, obtém-se

$$0,091 = \frac{6,67 - x}{6,67 - 0,02} - \frac{0,80 - x}{0,80 - 0,02} = \frac{6,67}{6,65} - \frac{x}{6,65} - \frac{0,80}{0,78} + \frac{x}{0,78}$$

Ferrite eutectóide
Ferrite total
Ferrite pró-eutectóide

ou $1,28x - 0,150x = 0,091 - 1,003 + 1,026 = 0,114$

$$x = \frac{0,114}{1,13} = 0,101\% \text{ C} <$$

10 – Tratamento Térmico dos Aços-Carbono

Podem obter-se diferentes propriedades dos aços, fazendo variar o modo como eles são aquecidos e arrefecidos. Nesta secção, descreveremos algumas das mudanças de estrutura e de propriedades que ocorrem durante os tratamentos térmicos mais importantes dos aços-carbono.

Martensite **Formação de martensite Fe-C por arrefecimento rápido (têmpera)** Se uma amostra de um aço-carbono austenitizada for arrefecida rapidamente até à temperatura ambiente por meio de imersão em água (têmpera), a sua estrutura vai passar de austenite para *martensite*. A martensite nos aços-carbono é uma fase metaestável, que consiste numa solução sólida sobressaturada de carbono dissolvido intersticialmente no ferro cúbico de corpo centrado ou tetragonal de corpo centrado (a tetragonalidade é causada por uma pequena distorção da célula unitária CCC do ferro). A temperatura M_s , a que se inicia, em arrefecimento, a transformação da austenite em martensite designa-se por *temperatura de início de transformação martensítica*, e a temperatura M_f para a qual se completa a transformação designa-se por *temperatura final de transformação martensítica*. Nas ligas Fe-C, a temperatura M_s diminui com o aumento da proporção em peso de carbono nas ligas, como se pode observar na fig. 9.13.

Microestrutura das martensites Fe-C A microestrutura apresentada pela martensite nos aços-carbono depende do teor em carbono dos aços. Se o aço contiver teores inferiores a 0,6% C, a martensite é formada por *domínios* de farripas de orientações diferentes mas vizinhas dentro de um mesmo domínio. A estrutura interna das farripas é bastante distorcida, sendo formada por regiões com elevada densidade de “novelos” de deslocações. A fig. 9.14a é uma fotomicrografia, obtida no microscópio óptico, de *martensite em farripas* numa liga Fe-0,2% C, com uma ampliação de 600×, enquanto que a fig. 9.15 é uma fotomicrografia obtida no microscópio electrónico com uma ampliação de 60 000×, em que se pode observar a subestrutura da martensite em farripas na mesma liga.

Quando o teor em carbono das martensites Fe-C aumenta para valores superiores a 0,6% C, começa a formar-se outro tipo de martensite, chamada *martensite em placas*. Acima de cerca de 1%, a estrutura das ligas Fe-C consiste inteiramente de martensite em placas. A fig. 9.14b é uma fotomicrografia obtida no microscópio óptico, com ampliação de 600×, de martensite em placas de uma liga com Fe-1,2% C.

FIGURA 9.13 Efeito do teor em carbono na temperatura de início de transformação martensítica, M_s , para ligas ferro-carbono. (A. R. Marder e G. Krauss, publicado em “Hardenability Concepts with Applications to Steel”, AIME, 1978, p.238)

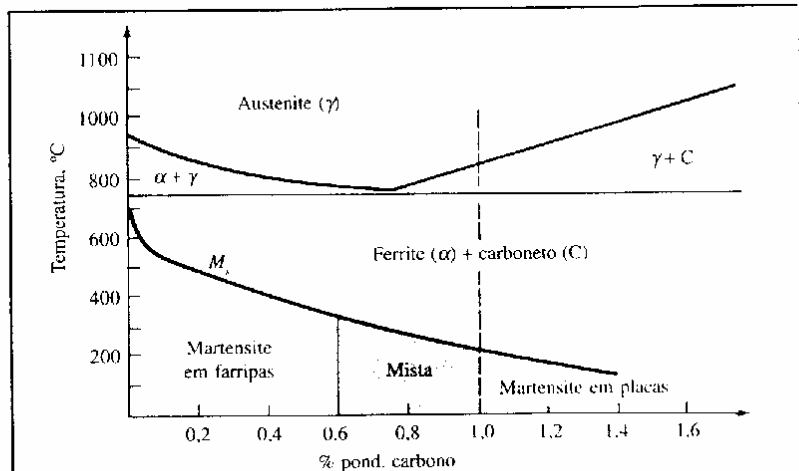
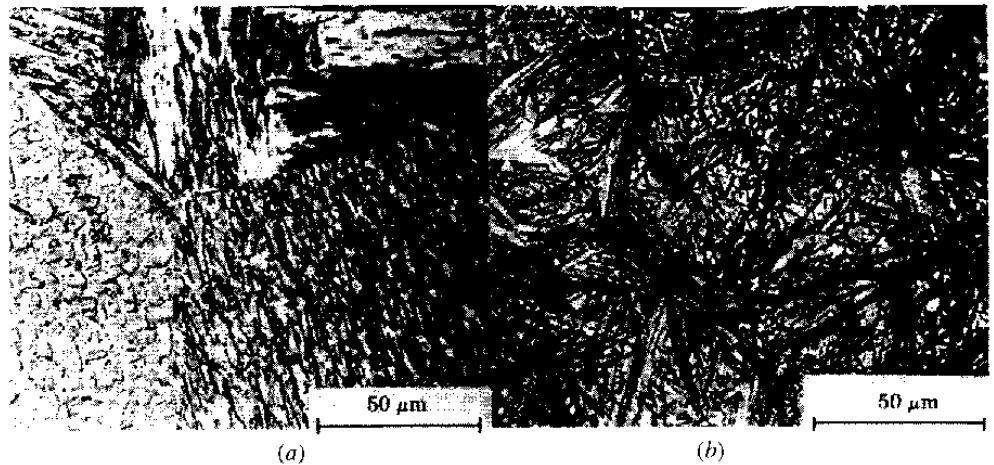


FIGURA 9.14 Efeito do teor em carbono na estrutura da martensite nos aços-carbono: (a) em ferritas, (b) em placas. (Reagente de contrastação: bissulfato de sódio; fotomicrografias ópticas.) (A. R. Marder e G. Krauss, *Trans. ASM*, 60:651(1967).)



Nas martensites Fe-C com elevados teores em carbono, as placas têm tamanhos diferentes e uma fina estrutura de lâminas paralelas, como se pode observar na fig. 9.16. As placas estão frequentemente rodeadas por elevadas quantidades de austenite não transformada (retida). As martensites Fe-C com teores em carbono entre 0,6 e 1,0 % apresentam microestruturas contendo os dois tipos de martensites: em ferritas e em placas.

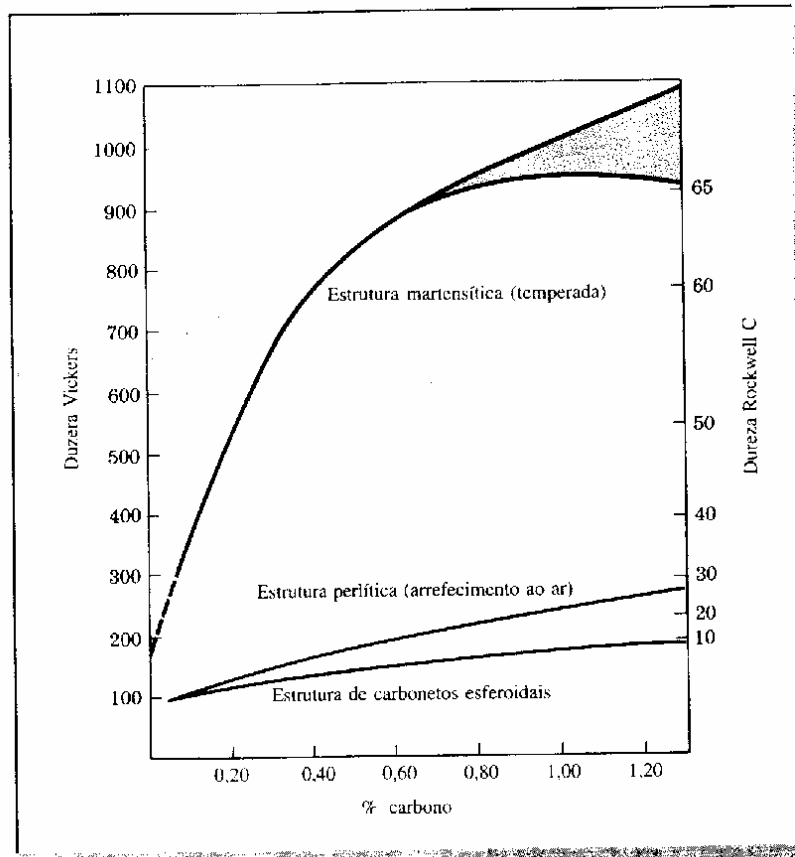
Estrutura das martensites Fe-C à escala atômica Admite-se que a transformação da austenite em martensite nas ligas Fe-C (aços-carbono) ocorre *sem difusão*,



FIGURA 9.15 Estrutura da martensite em ferritas numa liga Fe-0,2% C. (Note-se o alinhamento paralelo das ferritas.) (A. R. Marder e G. Krauss, *ASM*, 60:651(1967).)

Dureza e resistência mecânica das martensites Fe-C A dureza e a resistência mecânica das martensites Fe-C estão directamente relacionadas com o seu teor em carbono e aumentam quando este teor aumenta (fig. 9.19). No entanto, a ductilidade e a tenacidade diminuem com o aumento da quantidade de carbono.

FIGURA 9.19 Dureza aproximada de aços-carbono martensíticos completamente endurecidos em função do teor de carbono. A região sombreada indica alguma perda possível de dureza devida à austenite residual, que é menos dura do que a martensite. (E. C. Bain e H. W. Paxton, "Alloying Elements in Steel", 2.^a ed., American Society for Metals, 1996, p.37.)



pelo que muitos dos aços-carbono martensíticos são revenidos por aquecimento a temperaturas abaixo da temperatura de transformação, 723°C.

As martensites Fe-C de baixo carbono têm resistência mecânica elevada devido à elevada concentração de deslocamentos que se forma (martensite em farripas) e ao endurecimento por solução sólida intersticial causado pelos átomos de carbono. A elevada concentração de deslocamentos em "novelos" (martensite em farripas) torna difícil o movimento de outras deslocamentos. Quando o teor em carbono é superior a 0,2% C, o endurecimento por solução sólida intersticial torna-se mais importante e a rede CCC do ferro sofre distorção e torna-se tetragonal. Porém, nas martensites Fe-C com elevado teor de carbono, as numerosas interfaces de maclas, na martensite em placas, também contribuem para a dureza.

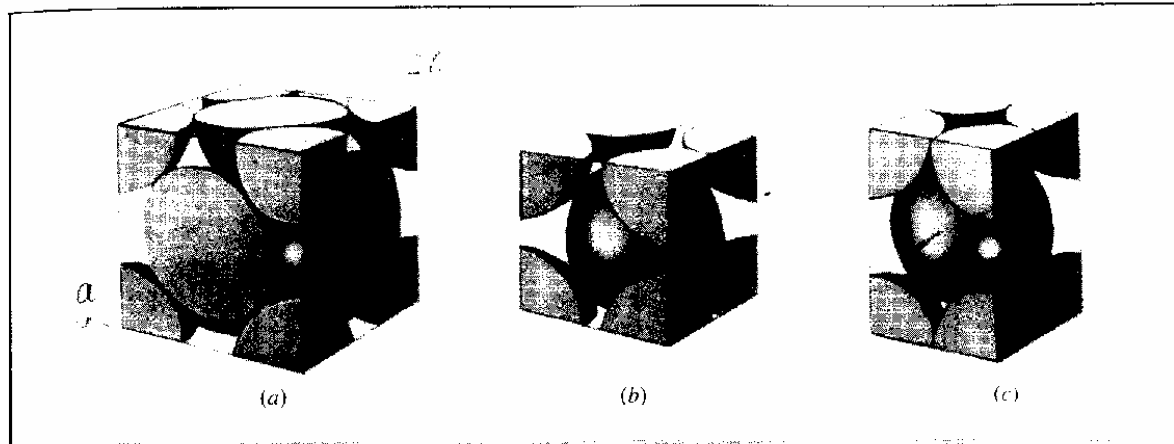
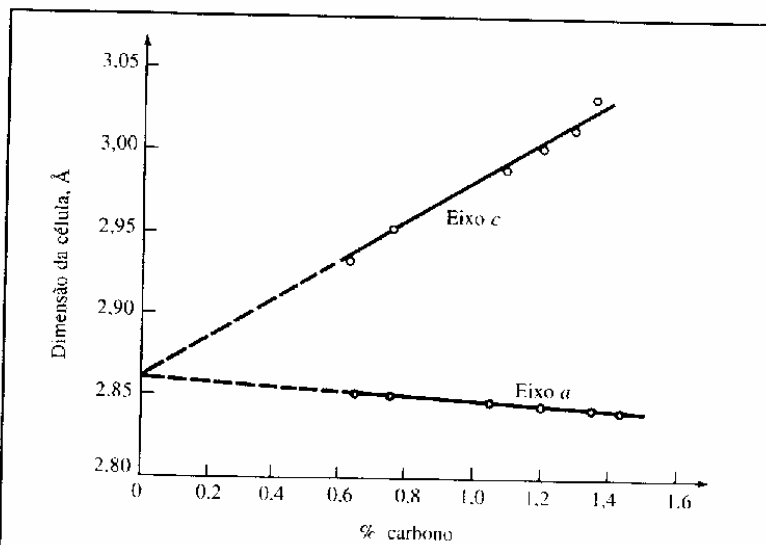


FIGURA 9.17 (a) Célula unitária CFC do ferro- γ com um átomo de carbono no maior vazio intersticial situada na aresta da célula cúbica. (b) Célula unitária CCC do ferro- α indicando um menor vazio intersticial entre os átomos da aresta do cubo. (c) Célula unitária TCC (tetragonal de corpo centrado) do ferro resultante da distorção da célula unitária CCC causada pelos átomos de carbono. (E. R. Parker e V. F. Zackay, *Strong and Ductile Steels*. *Sci. Am.*, November 1968, p. 36; © de Scientific American, Inc.)

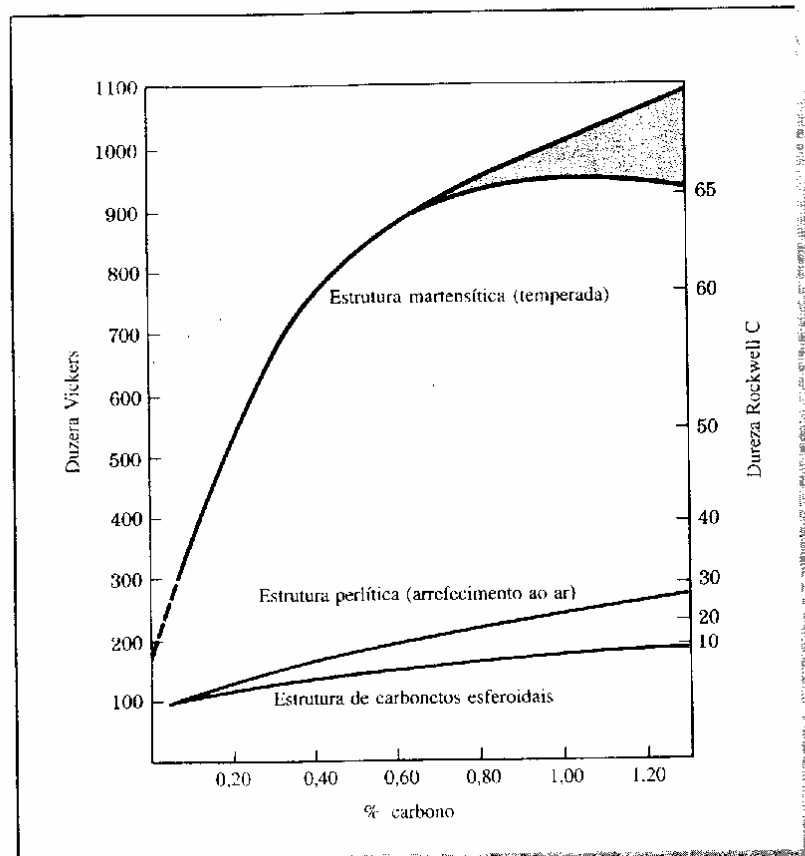
FIGURA 9.18 Variação das dimensões dos eixos a e c da rede da martensite Fe-C em função do teor em carbono. (E. C. Bain e H. W. Paxton, *"Alloying Elements in Steel"*, 2.^a ed., American Society for Metals, 1996, p.36.)



11 – Dureza em Função do Teor de Carbono

Dureza e resistência mecânica das martensites Fe-C A dureza e a resistência mecânica das martensites Fe-C estão directamente relacionadas com o seu teor em carbono e aumentam quando este teor aumenta (fig. 9.19). No entanto, a ductilidade e a tenacidade diminuem com o aumento da quantidade de carbono.

FIGURA 9.19 Dureza aproximada de aços-carbono martensíticos completamente endurecidos em função do teor de carbono. A região sombreada indica alguma perda possível de dureza devida à austenite residual, que é menos dura do que a martensite. (E. C. Bain e H. W. Paxton, "Alloying Elements in Steel", 2.^a ed., American Society for Metals, 1996, p.37.)



pelo que muitos dos aços-carbono martensíticos são revenidos por aquecimento a temperaturas abaixo da temperatura de transformação, 723°C.

As martensites Fe-C de baixo carbono têm resistência mecânica elevada devido à elevada concentração de deslocações que se forma (martensite em farripas) e ao endurecimento por solução sólida intersticial causado pelos átomos de carbono. A elevada concentração de deslocações em "novelos" (martensite em farripas) torna difícil o movimento de outras deslocações. Quando o teor em carbono é superior a 0,2% C, o endurecimento por solução sólida intersticial torna-se mais importante e a rede CCC do ferro sofre distorção e torna-se tetragonal. Porém, nas martensites Fe-C com elevado teor de carbono, as numerosas interfaces de maclas, na martensite em placas, também contribuem para a dureza.

12 – Diagrama de Transformação Isotérmica (curva TTT)

Decomposição isotérmica da austenite

Diagrama (curvas) de transformação isotérmica para um aço-carbono eutectóide

Em secções anteriores, descreveram-se os produtos da reacção de decomposição da austenite de aços-carbono eutectóides em condições tanto de arrefecimento muito lento como de arrefecimento rápido. Consideremos agora quais os produtos de reacção que se formam quando a austenite dos aços eutectóides é arrefecida rapidamente, a temperaturas abaixo da temperatura eutectóide, e depois *transformada isotermicamente*.

Para estudar as alterações na microestrutura que ocorrem na decomposição da austenite, realizam-se experiências de transformação isotérmica, usando um determinado número de amostras de pequenas dimensões, cada uma delas do tamanho de uma moeda. As amostras são inicialmente austenitizadas num forno a uma temperatura superior à temperatura eutectóide (fig.9.20a). Posteriormente, as amostras são arrefecidas rapidamente (temperadas) num banho de sais fundidos, até à temperatura pretendida, abaixo da temperatura eutectóide (fig.9.20b). Após terem permanecido tempos diferentes no banho de sais, as amostras são removidas do banho, uma de cada vez, e mergulhadas em água (temperadas) à temperatura ambiente (fig. 9.20c). Após o intervalo de tempo de transformação, a microestrutura é examinada à temperatura ambiente.

Consideremos as alterações na microestrutura que ocorrem na transformação isotérmica de um aço-carbono eutectóide a 705°C, como está esquematizado na fig. 9.21. Depois de serem austenitizadas, as amostras são temperadas “a quente” num banho de sais a 705°C. Passados aproximadamente 6 min, forma-se perlite grosseira em pequena quantidade. Após 67 min de permanência, a austenite transforma-se completamente em perlite grosseira.

Repetindo o mesmo procedimento para a transformação isotérmica dos aços eutectóides, a temperaturas sucessivamente mais baixas, é possível construir um diagrama de transformação isotérmica (TI), como se indica no esquema da fig. 9.22; apresenta-se um diagrama obtido a partir de dados experimentais na fig. 9.23. A curva com a forma de S junto ao eixo da temperatura indica o tempo necessário para que se inicie a transformação isotérmica da austenite, e a segunda curva em S indica o tempo requerido para que a transformação esteja completa.

A transformação isotérmica dos aços eutectóides a temperaturas entre 723 e aproximadamente 550°C dá origem à formação de microestruturas perlíticas. Com

FIGURA 9.20 Procedimento experimental para determinação das alterações na microestrutura que ocorrem durante a transformação da austenite de um aço-carbono eutectóide. (W. F. Smith, “Structure and Properties of Engineering Alloys”, McGraw-Hill, 1981, p.14.)

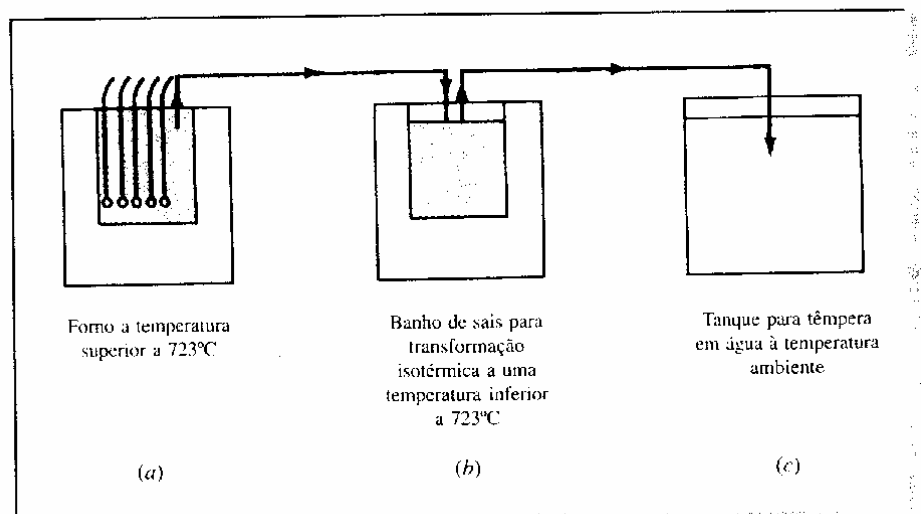
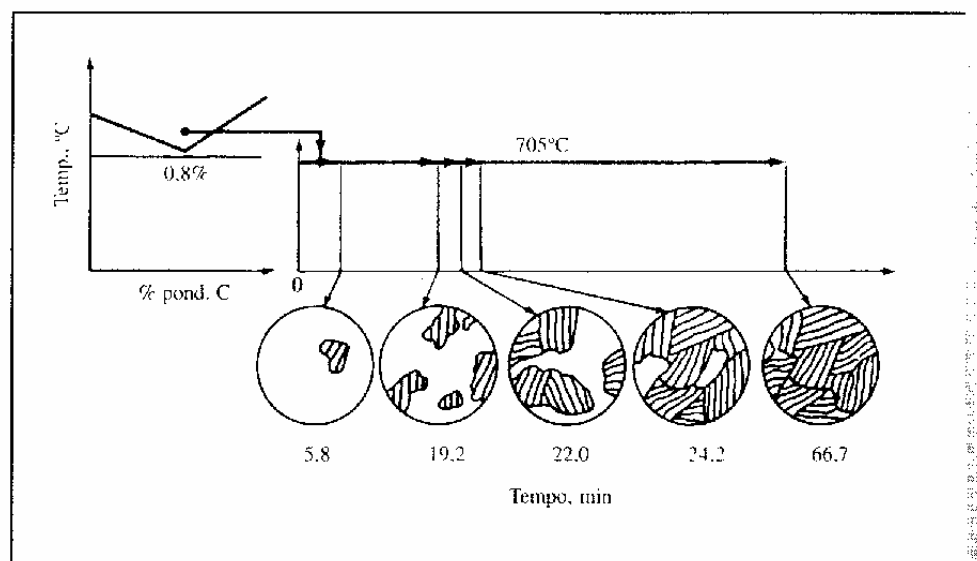


FIGURA 9.21 Experiências efectuadas para determinação das alterações na microestrutura durante a transformação isotérmica de um aço-carbono a 705°C. Após a austenitização, as amostras são temperadas num banho de sais a 705°C e aí mantidas durante o tempo indicado, sendo depois temperadas em água à temperatura ambiente. (W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw-Hill, 1981, p.14.)



a diminuição da temperatura, nesta gama de temperaturas, a perlite passa de grossa para fina (fig. 9.23). O arrefecimento rápido (têmpera) de um aço eutectóide desde temperaturas acima de 723°C, às quais o aço está na fase austenítica, dá origem à transformação da austenite em martensite, como foi anteriormente explicado.

Se os aços eutectóides na fase austenítica forem temperados "a quente" a temperaturas entre 550 e 250°C e transformados isotermicamente, forma-se uma estrutura intermédia entre a perlite e a martensite, que se chama *bainite*¹. A bainite, nas ligas Fe-C, pode ser definida como um produto de decomposição da austenite que tem uma estrutura *eutectóide não-lamelar* de ferrite- α e cementite (Fe_3C). Para os aços-carbono eutectóides, faz-se uma distinção entre *bainite superior*, que

¹ O termo bainite deriva de E. C. Bain, metalurgista americano que estudou intensivamente a transformação isotérmica dos aços. Ver E.S. Davenport e E. C. Bain, *Trans. AIME*, 90:117 (1930).

FIGURA 9.22 Diagrama de transformação isotérmica de um aço-carbono eutectóide, em que se mostra a relação com o diagrama de fases Fe- Fe_3C .

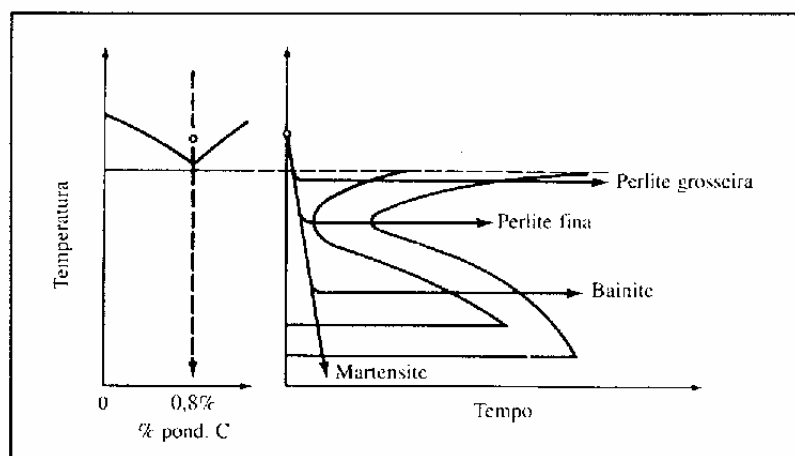
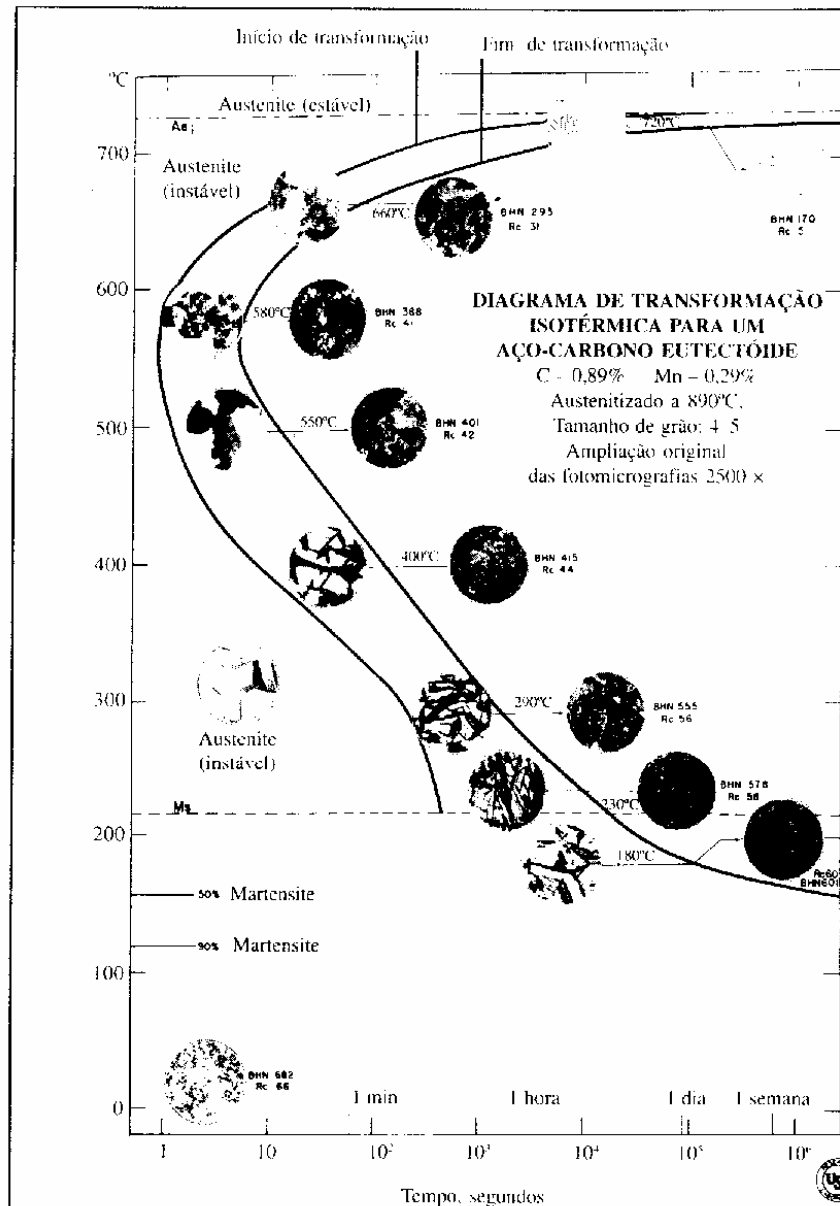
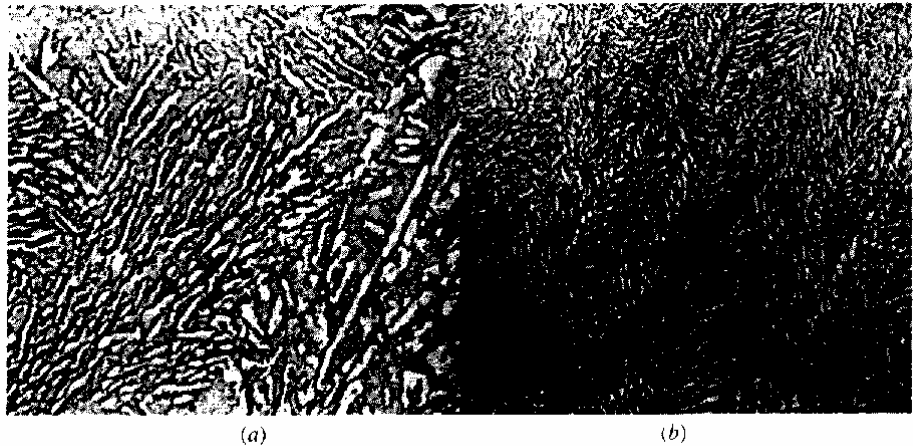


FIGURA 9.23 Diagrama de transformação isotérmica de um aço eutectóide. (Por cortesia da United States Steel Corp., Research Laboratory.)



se forma por transformação isotérmica a temperaturas entre 550 e 350°C, e *bainite inferior* que se forma entre 350 e 250°C. Na fig. 9.24a, apresenta-se uma fotomicrografia obtida no microscópio electrónico (método de réplica) da microestrutura da bainite superior de um aço-carbono eutectóide, e na fig. 9.24b apresenta-se a microestrutura da bainite inferior. A bainite superior tem regiões de cementite em forma de varões longos, enquanto que a bainite inferior tem partículas muito mais finas de cementite. Com a diminuição da temperatura de transfor-

FIGURA 9.24 (a) Microestrutura da bainite superior formada por transformação completa de um aço eutectóide a 450°C. (b) Microestrutura da bainite inferior formada por transformação completa de um aço eutectóide a 260°C. As partículas brancas são Fe_3C e a matriz escura é ferrite. (Fotomicrografias em microscópio electrónico, método de réplica; ampliação 15 000 \times .) (H. E. McGrannon (ed.), "The Making, Shaping and Treating of Steel", 9.^a ed., United States Steel Corp., 1971.)



mação, os átomos de carbono não podem difundir-se facilmente, pelo que a estrutura da bainite inferior tem partículas menores de cementite.

Problema resolvido 9.4

Aquecem-se durante uma hora a 850°C várias amostras finas, com 0,25 mm de espessura, de bandas laminadas a quente de um aço 1080, que são depois submetidas aos tratamentos térmicos abaixo indicados. Recorrendo ao diagrama de transformação isotérmica da fig. 9.23, determine as microestruturas das amostras após cada tratamento térmico.

- Têmpera em água à temperatura ambiente.
- Têmpera a quente em banho de sais a 690°C e manutenção durante 2 h; têmpera em água.
- Têmpera a quente a 610°C e manutenção durante 3 min; têmpera em água.
- Têmpera a quente a 580°C e manutenção durante 2 s; têmpera em água.
- Têmpera a quente a 450°C e manutenção durante 1 h; têmpera em água.
- Têmpera a quente a 300°C e manutenção durante 30 min; têmpera em água.
- Têmpera a quente a 300°C e manutenção durante 5 h; têmpera em água.

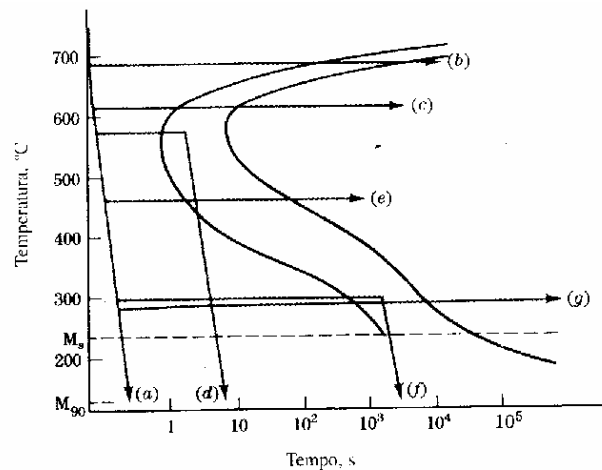
Resolução:

As linhas correspondentes aos arrefecimentos estão indicadas na fig. PR9.4 e as microestruturas obtidas são as seguintes:

- Totalmente martensítica.
- Totalmente formada por perlite grosseira.
- Totalmente formada por perlite fina.
- Constituída aproximadamente por 50% de perlite fina e 50% de martensite.
- Totalmente formada por bainite superior.
- Constituída aproximadamente por 50% de bainite inferior e 50% de martensite.
- Totalmente formada por bainite inferior.

Diagramas de transformação isotérmica para aços-carbono não-eutectóides
Têm sido determinados também diagramas de transformação isotérmica para aços-

FIGURA PR9.4 Diagrama de transformação isotérmica de um aço-carbono eutectóide em que se indicam as linhas correspondentes aos diferentes arrefecimentos.

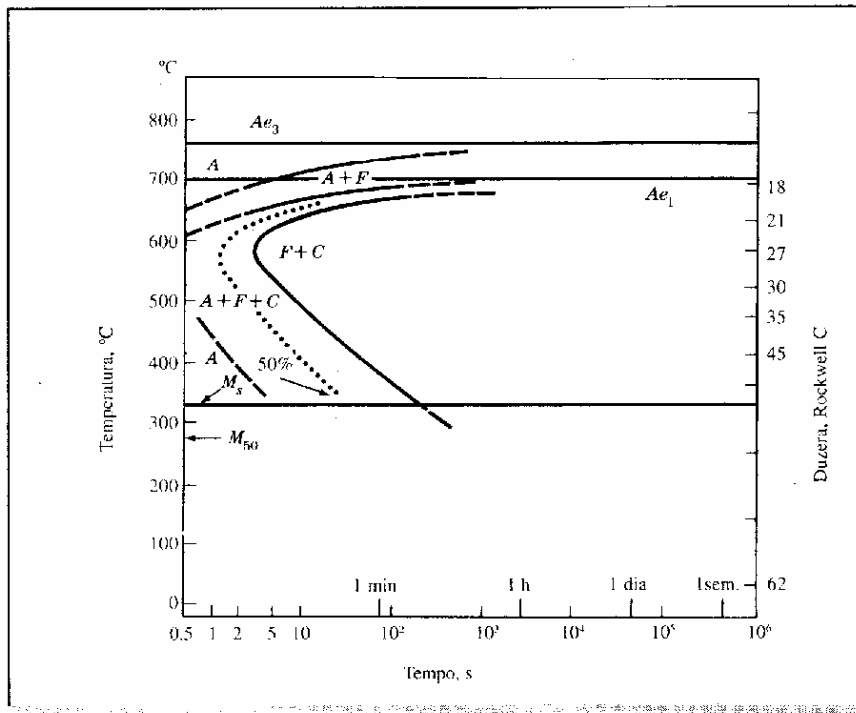


-carbono não-eutectóides. Na fig. 9.25, apresenta-se um diagrama TI para um aço-carbono hipoeutectóide com 0,47% C. São evidentes as diferenças entre o diagrama TI de um aço-carbono não-eutectóide e o diagrama TI de um aço eutectóide (fig. 9.23). Uma diferença fundamental reside no facto de as curvas em S no aço hipo-eutectóide estarem desviadas para a esquerda, de modo que não é possível temperar este aço a partir da região austenítica para obter uma estrutura formada exclusivamente por martensite.

Uma segunda diferença importante é a introdução de outra linha de transformação na zona superior do diagrama TI do aço eutectóide, a qual indica o início de formação da ferrite pró-eutectóide. Deste modo, a temperaturas entre 723°C e aproximadamente 765°C, só se forma ferrite pró-eutectóide, por transformação isotérmica nesta gama de temperaturas.

Também têm sido determinados diagramas TI para aços-carbono hipereutectóides. Neste caso, a linha superior do diagrama corresponde ao início da formação de cementite pró-eutectóide nestes aços.

FIGURA 9.25 Diagrama de transformação isotérmica de um aço hipo-eutectóide com 0,47% C e 0,57% Mn (temperatura de austenitização: 843°C). (R. A. Grange, V. E. Lambert e J. J. Harrington, *Trans. ASM*, 51:377(1959).)



16 – Variação da Microestrutura com Diferentes Vel. de Resfriamento

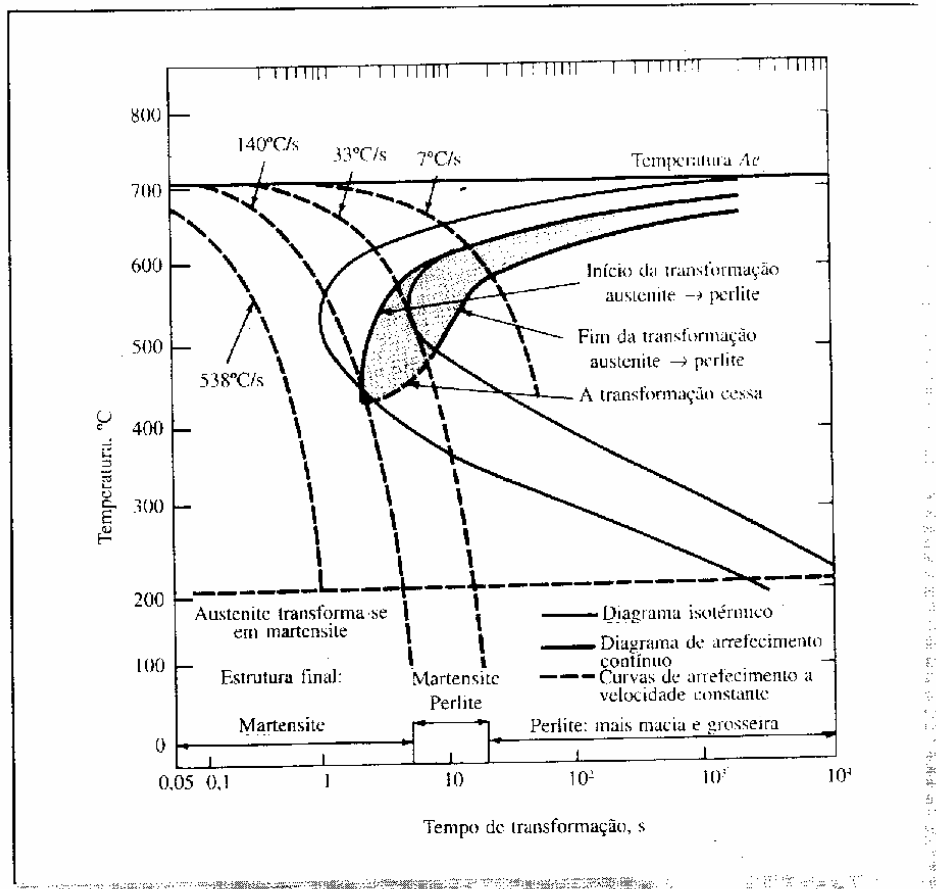
Diagramas de arrefecimento contínuo (transformação contínua) de aços-carbono eutectóides Na maior parte dos tratamentos térmicos industriais, um aço não é transformado isotermicamente a uma temperatura acima da temperatura de início de transformação martensítica, mas sim arrefecido continuamente desde a temperatura austenítica até à temperatura ambiente. Durante o arrefecimento contínuo de um aço-carbono, a transformação da austenite em perlite ocorre numa gama de temperaturas em vez de a uma única temperatura (transformação isotérmica). Como resultado, a microestrutura final após o arrefecimento contínuo é complexa, porque a cinética de reacção vai variando na gama de temperaturas em que a transformação ocorre. Na fig. 9.26, apresenta-se um diagrama de transformação de arrefecimento contínuo de um aço eutectóide, sobreposto ao diagrama T1 do

mesmo aço. No diagrama de transformação em arrefecimento contínuo, as linhas de início e de fim de transformação estão desviadas para tempos mais longos e temperaturas ligeiramente mais baixas, em relação ao diagrama de transformação isotérmica. Também não há linhas de transformação abaixo de 450°C para a transformação da austenite em bainite.

Na fig. 9.27, estão indicadas linhas correspondentes a diferentes velocidades de arrefecimento para amostras finas de um aço-carbono eutectóide, arrefecidas continuamente desde a região austenítica até à temperatura ambiente. A curva de arrefecimento *A* representa um arrefecimento muito lento, tal como o que seria obtido desligando a alimentação de um forno eléctrico e deixando que o aço arrefeça à medida que o forno arrefece. Neste caso, a microestrutura seria perlite grosseira. A curva de arrefecimento *B* corresponde a um arrefecimento mais rápido, como o que se obteria se se removesse o aço austenitizado do forno, deixando-o arrefecer ao ar (calmo). Neste caso, formar-se-ia uma microestrutura constituída por perlite fina.

A curva de arrefecimento *C* da fig. 9.27 começa com a formação de perlite, não havendo, no entanto, tempo suficiente para se completar a transformação da austenite em perlite. A austenite restante, que a temperaturas mais elevadas não se transformou em perlite, vai transformar-se em martensite a temperaturas mais baixas, com início a 220°C. A este tipo de transformação, que se dá em duas etapas, chama-se *transformação dividida*. A microestrutura deste aço consiste numa

FIGURA 9.26 Diagrama de arrefecimento contínuo de um aço-carbono eutectóide. (R. A. Grange e J. M. Kieffer, adaptado por E. C. Bain e H. W. Paxton "Alloying elements in Steel", 2.^a ed., American Society for Metals, 1966, p. 254.)



mistura de perlite e martensite. O arrefecimento a velocidades superiores à da curva *E* da fig. 9.27, que se designa por *velocidade de arrefecimento crítica*, produz uma estrutura martensítica completamente endurecida.

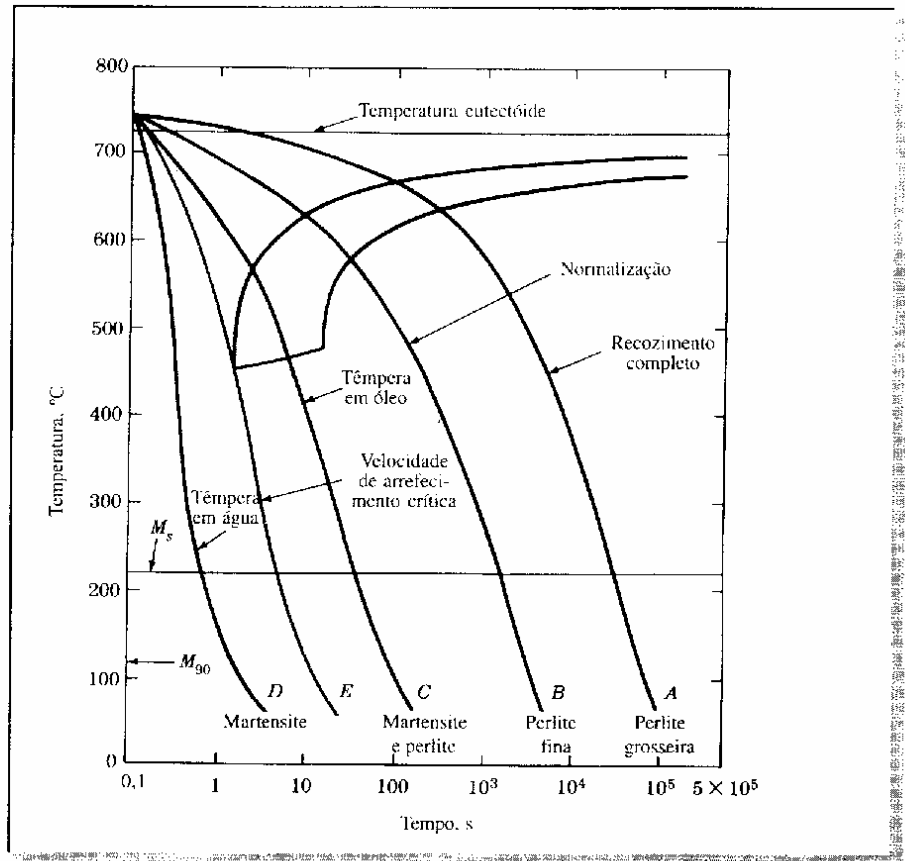
Têm sido também determinados diagramas de arrefecimento contínuo para muitos aços-carbono hipoeutectóides. Estes diagramas são mais complicados porque, durante o arrefecimento contínuo, forma-se alguma bainite, a baixas temperaturas. A abordagem destes diagramas está fora do âmbito deste livro.

Recozimento e normalização de aços-carbono

Na secção 6.8, apresentaram-se os processos de deformação a frio e recozimento de metais, pelo que se faz referência a essa secção. Os dois tipos mais comuns de recozimentos aplicados aos aços-carbono comerciais são o *recozimento completo* e o de *alívio de tensões*.

No recozimento completo, os aços hipoeutectóides e eutectóides são aquecidos na região austenítica a temperaturas cerca de 40°C acima da linha fronteira austenite-ferrite (fig. 9.28), mantidos o tempo necessário a essa temperatura, sen-

FIGURA 9.27 Variação da microestrutura de um aço-carbono eutectóide arrefecido continuamente a velocidades diferentes. (R. E. Reed-Hill, "Physical Metallurgy Principles", 2.ª ed., D. Van Nostrand Co., 1973 © PWS Publishers.)

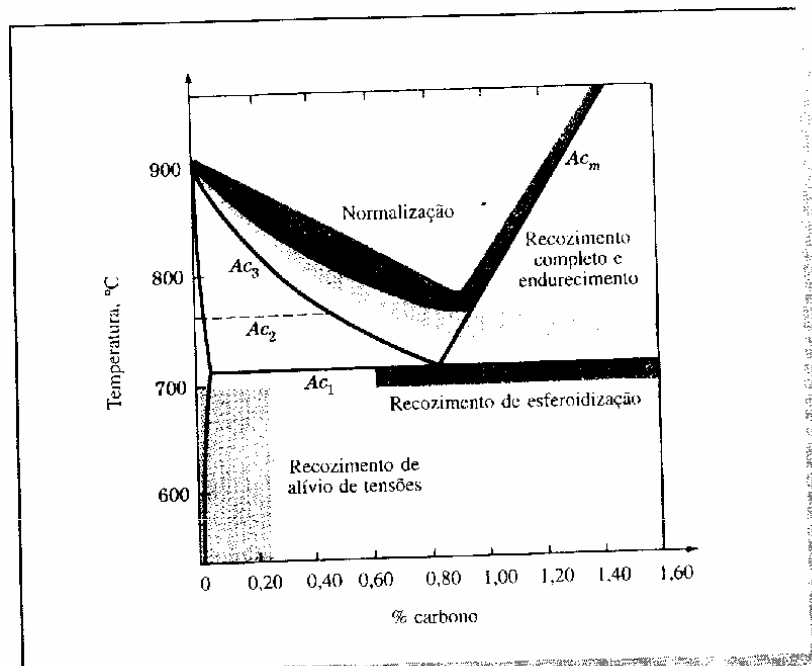


do depois arrefecidos lentamente até à temperatura ambiente, geralmente no forno em que foram aquecidos. Quanto aos aços hipereutectóides é comum austenitizar na região bifásica austenite + cementite (Fe_3C), cerca de 40°C acima da temperatura eutectóide. A microestrutura dos aços hipoeutectóides após recozimento completo, consiste em ferrite pró-eutectóide e perlite (fig. 9.10).

O recozimento de alívio de tensões amacia parcialmente os aços de baixo-carbono deformados a frio, através do alívio das tensões internas induzidas pela deformação a frio. Este tratamento é normalmente aplicado aos aços hipoeutectóides com teores inferiores a 0,3% C, e é efectuado a temperaturas abaixo da temperatura eutectóide, geralmente entre 550 e 650°C. (fig. 9.28).

A **normalização** é um tratamento térmico em que o aço é aquecido na região austenítica e depois arrefecido ao ar (calmo). A microestrutura de secções finas de aços-carbono hipoeutectóides normalizados é constituída por ferrite pró-eutectóide e perlite fina. Os objectivos da normalização são diversos. Alguns desses objectivos são os seguintes:

FIGURA 9.28 Gama de temperaturas correntemente usadas no recozimento de aços-carbono. (T. G. Diegges e outros, "Heat Treatment and Properties of Iron and Steel", NBS Monograph 88, 1966, p. 10.)



1. Refinar o tamanho de grão.
2. Aumentar a resistência mecânica do aço (comparada com a resistência do aço recozido).
3. Reduzir segregações de composição resultantes de vazamento ou forjamento, de modo a obter-se uma estrutura mais uniforme.

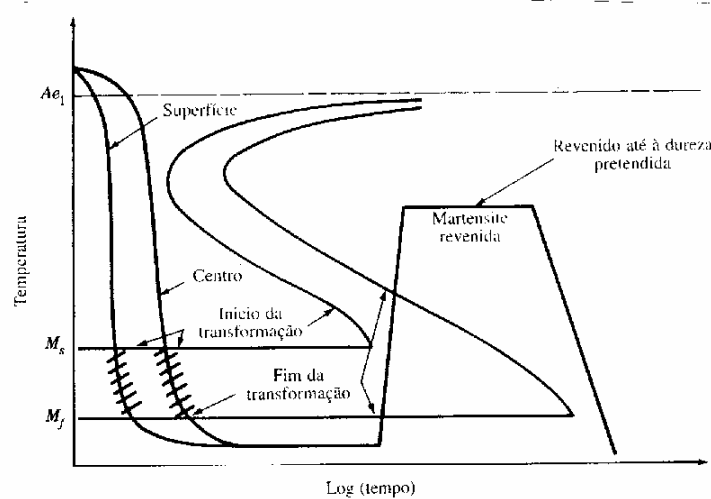
A gama de temperaturas de austenitização usada na normalização dos aços-carbono está indicada na fig. 9.28. A normalização é mais barata do que o recozimento completo, porque não é necessário um forno para controlar a velocidade de arrefecimento do aço.

14 – Revenimento dos Aços

Revenido de aços-carbono O processo de revenido O revenido é o tratamento de aquecimento de um aço martensítico a uma temperatura abaixo da temperatura de transformação eutectóide, com o objectivo de tornar o aço mais macio e mais dúctil. A fig. 9.29 ilustra o procedimento habitual de têmpera e revenido para um aço-carbono. Como se indica na fig. 9.29, o aço é inicialmente austenitizado, após o que é temperado com velocidade elevada, de modo a obter martensite e a evitar a transformação da austenite em ferrite e cementite. Em seguida, o aço é reaquescido a uma temperatura abaixo da temperatura eutectóide para amaciar a martensite, que se transforma numa estrutura de partículas de carboneto de ferro numa matriz de ferrite.

Alterações na microestrutura da martensite após o revenido A martensite é uma estrutura metaestável e decompõe-se com o reaquescimento. A martensite

FIGURA 9.29 Diagrama esquemático que ilustra o procedimento habitual de têmpera e revenido de um aço-carbono. ("Suiting the Heat Treatment to the Job", United States Steel Corp., 1968, p.34)



em ferritas dos aços-carbono, que se forma quando o teor em carbono é baixo, possui uma densidade de deslocações elevada e estas deslocações providenciam locais de menor energia para os átomos de carbono do que as posições intersticiais regulares. Como consequência, quando os aços martensíticos de baixo carbono são inicialmente temperados na gama de temperaturas 20 a 200°C, os átomos de carbono segregam-se para essas posições de menor energia.

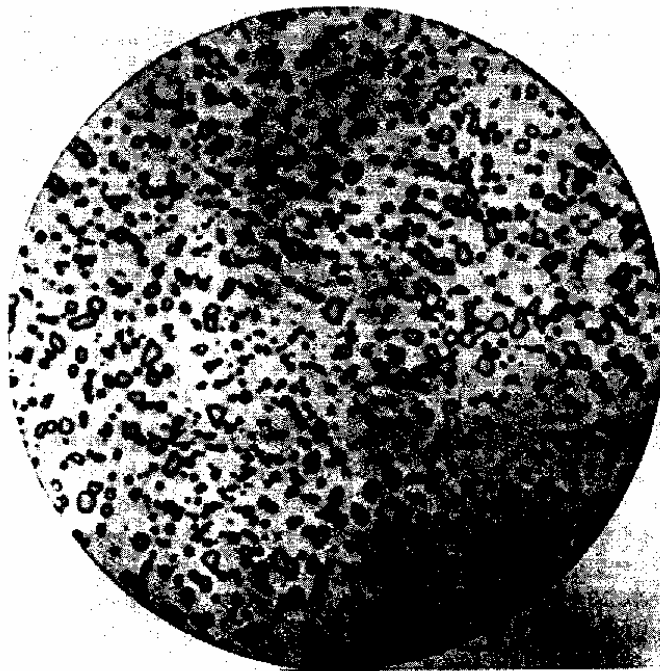
Para os aços-carbono martensíticos com teores superiores a 0,2% C, o modo principal de redistribuição do carbono a temperaturas de revenido abaixo de 200°C é a formação de precipitados. Nesta gama de temperaturas, formam-se precipitados muito pequenos do chamado *carboneto epsilon* (ϵ). O carboneto que se forma quando os aços martensíticos são revenidos entre 200 e 700°C é a *cementite*, Fe_3C . Quando a temperatura de revenido dos aços se situa entre 200 e 300°C, os precipitados aparecem sob a forma de varão (fig. 9.30). Para temperaturas de revenido mais elevadas, de 400 a 700°C, os carbonetos em forma de varão coalescem e formam-se partículas esféricas. A martensite revenida, que apresenta cementite coalescida ao microscópio óptico, designa-se por *esferoidite* (fig. 9.31).

Efeito da temperatura de revenido na dureza dos aços-carbono Na fig. 9.32, pode observar-se o efeito do aumento da temperatura de revenido na dureza de diversos aços-carbono martensíticos. A dureza diminui gradualmente com o aumento de temperatura desde aproximadamente 200°C até 700°C. Esta diminuição gradual da dureza da martensite com o aumento de temperatura é devida essencialmente à difusão dos átomos de carbono dos seus locais intersticiais (com tensões elevadas) para formarem precipitados de uma segunda fase – o carboneto de ferro.

FIGURA 9.30 Precipitação de Fe_3C na martensite de um aço com Fe-0,39%C revenida durante 1h a 300°C. (Fotomicrografia obtida em microscópio electrónico.) (G. R. Speich e W. C. Leslie, *Met. Trans.*, 31:1043(1972).)



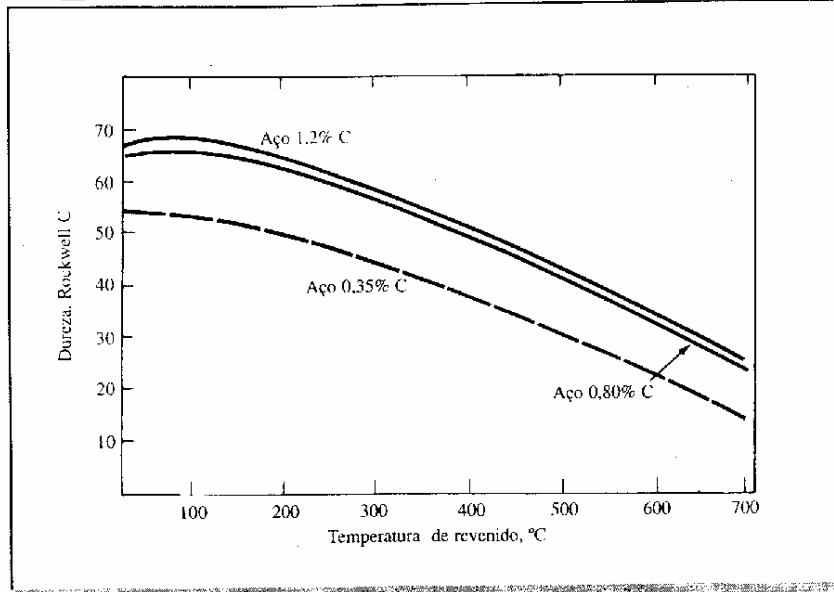
FIGURA 9.31 Esferoidite num aço hipereutectóide com 1,1%C. (Ampliação 1000×.) (J. Vilella, E. C. Bain e H. W. Paxton, "Alloying Elements in Steel", 2.ª ed., American Society for Metals, 1966, p. 101.)



15 – Martêmpera, Austêmpera e Temperabilidade dos Aços

Martêmpera A martêmpera é um procedimento modificado de têmpera, usado nos aços para minimizar as distorções e a formação de fendas que se podem desenvolver durante o arrefecimento desigual do material tratado termicamente. A martêmpera consiste em (1) austenitização do aço, (2) têmpera em óleo quente ou banho de sais a uma temperatura ligeiramente acima (ou abaixo) da tempera-

FIGURA 9.32 Dureza das martensites ferro-carbono (0,35 a 1,2%C) revenidas durante 1h às temperaturas indicadas. (E. C. Bain e H. W. Paxton, "Alloying Elements in Steel", 2.^a ed., American Society for Metals, 1966, p. 38.)

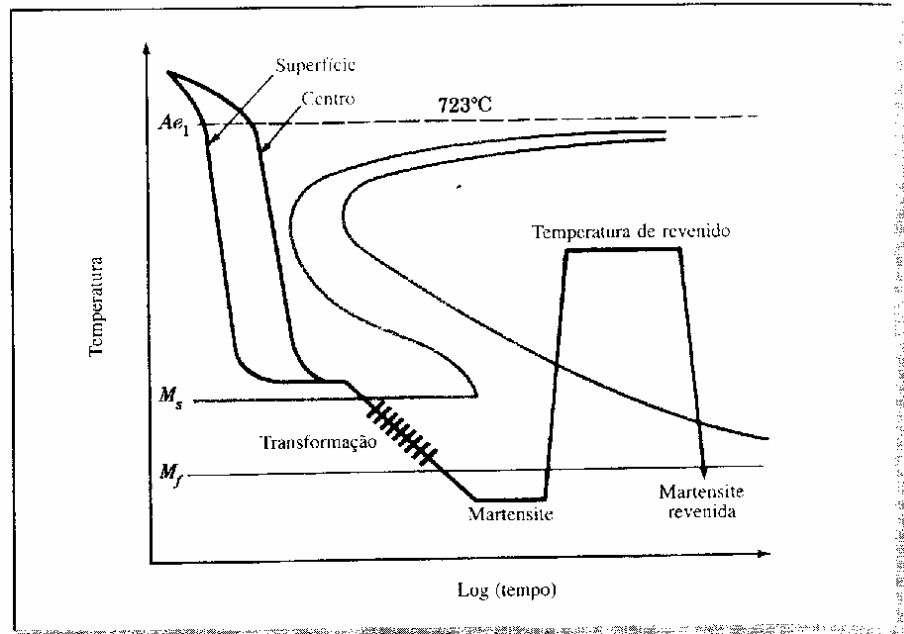


tura M_s , (3) manutenção do aço no meio de têmpera até que a temperatura seja uniforme em toda a peça, terminando este tratamento isotérmico antes que se inicie a transformação da austenite em bainite, e (4) arrefecimento a velocidade moderada, de modo a evitar grandes diferenças de temperatura, até à temperatura ambiente. Em seguida, faz-se um revenido ao aço, pelo processo convencional. Na fig. 9.33, indica-se a linha de arrefecimento correspondente ao processo de martêmpera.

A estrutura obtida nos aços submetidos a martêmpera é *martensite* e a estrutura dos aços que após a martêmpera são revenidos é *martensite revenida*. Na tabela 9.2, indicam-se algumas propriedades mecânicas de um aço-carbono com 0,95% C depois de submetido a martêmpera e revenido, e ainda as propriedades do mesmo aço temperado pelo processo convencional e revenido. A diferença fundamental nas propriedades é que o aço martemperado e revenido apresenta maiores valores de energia de impacto. O termo *mar-revenido* (*martempering*), que por vezes se usa, é enganador; o termo mais correcto para este processo é *martêmpera* (*marquenching*).

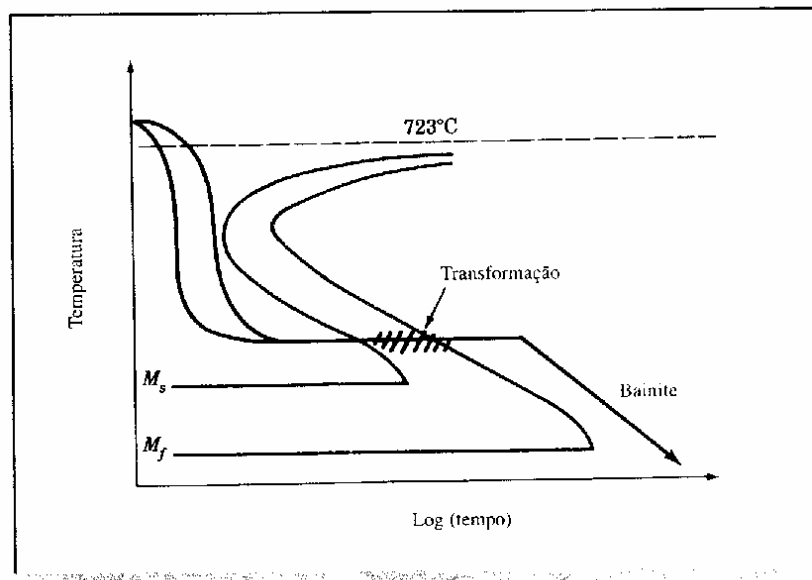
Austêmpera A austêmpera é um tratamento térmico isotérmico em que se forma bainite, em certos aços-carbono. Este processo é uma alternativa em relação à têmpera e revenido para aumentar a tenacidade e a ductilidade de alguns aços. No tratamento de austêmpera, o aço começa por ser austenitizado, depois temperado num banho de sais fundidos a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura M_s do aço, mantido a temperatura constante para permitir a transformação austenite-bainite, e arrefecido ao ar até à temperatura ambiente (fig. 9.34). A estrutura final apresentada por um aço-carbono eutectóide austemperado é a *bainite*.

FIGURA 9.33 Curva de arrefecimento correspondente à martêmpera, sobreposta num diagrama TI de um aço-carbono eutectóide. A têmpera interrompida reduz as tensões que surgem no metal durante a têmpera. ("Metals Handbook", vol. 2, 8.^a ed., American Society for Metals, 1964, p. 37.)



As vantagens da austêmpera são: (1) o aumento da ductilidade e da resistência ao impacto de alguns aços em relação aos valores apresentados após têmpera convencional e revenido (tabela 9.2) e (2) a diminuição da distorção do material temperado. Em relação à têmpera e revenido, a austêmpera tem as seguintes desvantagens: (1) requer um banho especial de sais fundidos e (2) o processo apenas pode ser usado para um número limitado de aços.

FIGURA 9.34 Curvas de arrefecimento da austêmpera de um aço-carbono eutectóide. A estrutura resultante deste tratamento é bainite que não necessita de ser revenida. Compare-se com o processo convencional indicado na fig. 9.29. M_s e M_f são, respectivamente, as temperaturas de início e de fim da transformação martensítica. ("Suiting the Heat Treatment to the Job", United States Steel Corp., 1968, p.34.)



16 – Cementação Sólida, Líquida e Gasosa

TRATAMENTOS TERMO-QUÍMICOS: CEMENTAÇÃO, NITRETAÇÃO, CIANETAÇÃO E CARBO-NITRETAÇÃO

1. *Definições* — Visam os tratamentos termo-químicos o endurecimento superficial dos aços, pela modificação parcial da sua composição química nas secções que se deseja endurecer.

A aplicação de calor em um meio apropriado pode levar a essa alteração da composição química do aço até uma profundidade que depende da temperatura de aquecimento e do tempo de permanência à temperatura de tratamento em contato com o meio em questão. A modificação parcial da composição química, seguida geralmente de tratamento térmico apropriado, produz também uma alteração na estrutura do material, resultando, em resumo, uma modificação igualmente parcial das propriedades mecânicas.

O objetivo principal é aumentar a dureza e a resistência ao desgaste superficial, ao mesmo tempo que o núcleo do material permanece dúctil e tenaz.

Essa possibilidade de se aliar uma superfície dura com um núcleo mais mole e tenaz é de grande importância em inúmeras aplicações da engenharia, sobretudo porque, pelo emprego de aços com elementos de liga, pode-se conseguir núcleo de elevada resistência e tenacidade, com superfície extremamente dura, resultando num material capaz de suportar em alto grau certos tipos de tensões.

O processo clássico de endurecimento superficial é a *cementação*, isto é, o enriquecimento superficial de carbono de certos aços, aquecidos convenientemente em contato com substâncias carbonáceas. Outro tratamento termo-químico de importância é a *nitretação*, em que se tem absorção superficial de nitrogênio. Finalmente, a *cianetação* e a *carbo-nitretação* permitem atingir-se praticamente o mesmo objetivo, pela introdução superficial simultânea de carbono e nitrogênio.

2. *Cementação* — Este tratamento, muito antigo, pois os romanos já o praticavam, consiste na introdução de carbono na superfície do aço, de modo a que este, depois de convenientemente temperado, apresente uma superfície muito mais dura. É necessário que o aço, em contato com a substância capaz de fornecer carbono, seja aquecido a uma temperatura em que a solução de carbono no ferro seja fácil. Para isso, a temperatura deve ser superior à da zona crítica (850° a 950°C), onde o ferro se encontrará na forma alotrópica gama, embora tenham sido usadas temperaturas mais baixas como 790°C e mais elevadas como 1095°C.

Por outro lado, a profundidade de penetração do carbono depende da temperatura e do tempo, sendo rápida a princípio, decrescendo depois, o que pode ser comprovado pelo exame das curvas da figura 72⁽⁴⁸⁾. Essas curvas permitem verificar também que as temperaturas mais elevadas favorecem a penetração de carbono.

Os processos usuais de cementação, devem elevar o teor superficial de carbono até 0,8% ou 1,0%. Fundamentalmente, a cementação é um fenômeno de difusão, isto é, rela-

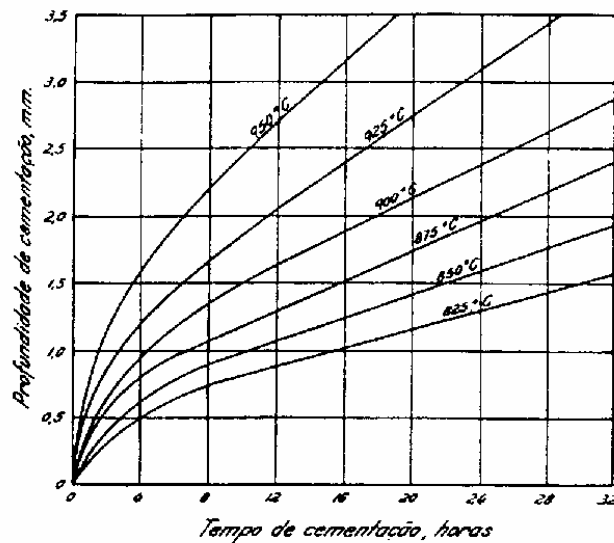
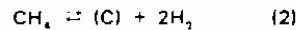
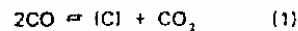


Fig. 72 – Curvas mostrando a influência do tempo e da temperatura na penetração superficial de carbono.

tivo ao movimento de carbono no interior do aço. Portanto, a velocidade de enriquecimento superficial de carbono nos aços depende, em primeiro lugar, do seu coeficiente de difusão. Entretanto, na cementação influem também a fonte de suprimento de carbono e transferência deste para a superfície dos aços. Assim sendo, pode-se estabelecer que os fatores que influem sobre a velocidade de enriquecimento de carbono na superfície dos aços são os seguintes⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾:

- a) *Teor inicial de carbono no aço* – É óbvio que, as outras variáveis permanecendo constantes, quanto menor o teor inicial de carbono no aço, tanto maior a velocidade de carbonetação.
- b) *Coeficiente de difusão do carbono no aço* – Este é um fator de primordial importância, visto que o fenômeno de enriquecimento superficial de carbono do aço é fundamentalmente um fenômeno de difusão, isto é, de movimento relativo de carbono no interior do aço. De fato, o que se visa na cementação é a solução do carbono no ferro gama, fenômeno que é determinado pela velocidade do fluxo do carbono no ferro gama. Esse coeficiente de difusão é, por sua vez, uma função da temperatura e da concentração de carbono. Não é ele praticamente afetado pelo tamanho de grão do aço, nem pela presença das impurezas normais (fósforo, enxofre e nitrogênio), nem pelos elementos de liga nos teores em que são usualmente encontrados nos aços-liga para cementação.
- c) *Temperatura* – É o fator mais importante, pois além de afetar a difusão – acelerando-a com a sua elevação – influi também na concentração de carbono na austenita e na velocidade de reação de carbonetação na superfície do aço.
- d) *Concentração de carbono na austenita* – Como se sabe, a solubilidade de carbono na austenita é determinada, no diagrama Fe-C, pela linha A_{cm} . Os elementos de liga tendem a deslocar a linha A_{cm} para a esquerda, diminuindo os limites de concentração ou a solubilidade do carbono no ferro gama ou na austenita. Contudo, essa influência é relativamente pequena, para os teores usualmente encontrados nos aços-liga para cementação, com exceção do níquel, onde a influência é maior. Por outro lado, a difusão do carbono processando-se da concentração mais alta da fonte de suprimento à concentração mais baixa do núcleo do material, forma um gradiente de carbono. Finalmente, deve ser observado, que a velocidade de difusão aumenta com crescentes concentrações de carbono.
- e) *Natureza do agente carbonetante ou do gás de carbonetação* – A reação envolvendo a transferência de carbono ocorre na superfície do aço. Os agentes supridores de carbono podem ser

considerados separadamente. Os dois mais comuns são CO e CH_4 , e as reações que ocorrem na superfície do aço podem ser representadas da seguinte maneira:



onde (C) representa o carbono dissolvido no ferro na superfície do aço. A velocidade de reação do gás na superfície, em função da temperatura, depende da natureza do gás: temperaturas crescentes deslocam a reação (1) para a esquerda e a reação (2) para a direita.

f) *Velocidade de fluxo do gás* — Esse fator influencia a velocidade de reação na superfície e, dependendo da natureza do gás de carbonetação, pode ser decisiva, pois, com alguns gases de cementação pode-se ter uma deposição não desejada de carbono na superfície do material ou uma carbonetação insuficiente, a não ser que se tomem todas as precauções para um perfeito equilíbrio entre a velocidade de fluxo do gás e a composição.

2.1. Considerações gerais sobre a cementação — Na cementação qualquer que seja o processo adotado, deve-se, de início, levar em consideração os seguintes pontos:

- Para produzir uma combinação de uma superfície dura com um núcleo tenaz, deve-se partir, em princípio, de um aço de baixo carbono.

- A operação deve ser realizada a uma temperatura que coloque o aço no estado austenítico, geralmente entre 850°C e 950°C.

Prefere-se, na cementação, aços de granulação fina, por sua melhor tenacidade tanto na superfície endurecida como no núcleo, apesar de ser conhecida a melhor capacidade de endurecimento dos aços de granulação grosseira. Estes últimos, por outro lado, poderão exigir maior número de operações como: a inicial, para cementar (o que aumentará mais o tamanho do grão); uma segunda, de esfriamento lento; outra, de aquecimento acima de A_{c3} e A_{cm} para refinar o grão do núcleo e colocar o excesso de carboneto em solução, seguindo-se resfriamento rápido; uma outra operação de aquecimento, acima de A_{c1} para refinar a camada de alto carbono, seguida de resfriamento rápido e, finalmente, uma última operação para aliviar as tensões de têmpera. Os aços de granulação fina necessitam somente de uma operação de têmpera, a qual conforme o tipo de aço, pode ser realizada diretamente da temperatura de cementação.

- Os aços antes da cementação devem ser geralmente normalizados para permitir usinagem, visto que depois da cementação, as dimensões e as tolerâncias exigidas somente podem ser corrigidas por retificação.

- Deve-se procurar evitar uma linha nítida de demarcação entre a camada cementada e o núcleo, isto é, a distribuição do carbono ou gradiente de carbono da superfície ao centro deve ser suave, evitando-se bruscas quedas de carbono, como a curva da figura 73 mostra. O melhor gradiente ou o mais suave, obtém-se aparentemente com *resfriamentos mais rápidos*⁽⁵¹⁾.

- O teor de carbono é controlado pelas temperaturas de cementação; temperaturas mais altas produzem teores de carbono mais elevados. Por outro lado, camadas de menor teor de carbono são produzidas utilizando-se pequenas quantidades de substâncias ativadoras e maior proporção de compostos de cementação; ao contrário, maior quantidade de substâncias ativadoras ou introduzindo-se hidrocarbonetos, como CH_4 etc., possibilitam a obtenção de camadas de alto carbono. Na cementação gasosa, altas temperaturas e altas concentrações de hidrocarbonetos produzem carbono mais elevado.

2.2. Cementação a alta temperatura — Entre os progressos mais recentes da técnica da cementação, deve-se citar a utilização de temperaturas superiores a 950°C⁽⁵¹⁾⁽⁵³⁾, com as seguintes vantagens sobre a cementação convencional: é mais rápida e o gradiente entre a superfície e o centro é mais gradual, porque o carbono se difunde mais rapidamente a temperaturas mais elevadas.

Esse aumento de temperatura no tratamento de cementação tem sido possível pelos aperfeiçoamentos introduzidos nos fornos, nas ligas resistentes ao calor para elementos de resistência e no controle da atmosfera. Tem-se conseguido, assim, com certa facilidade

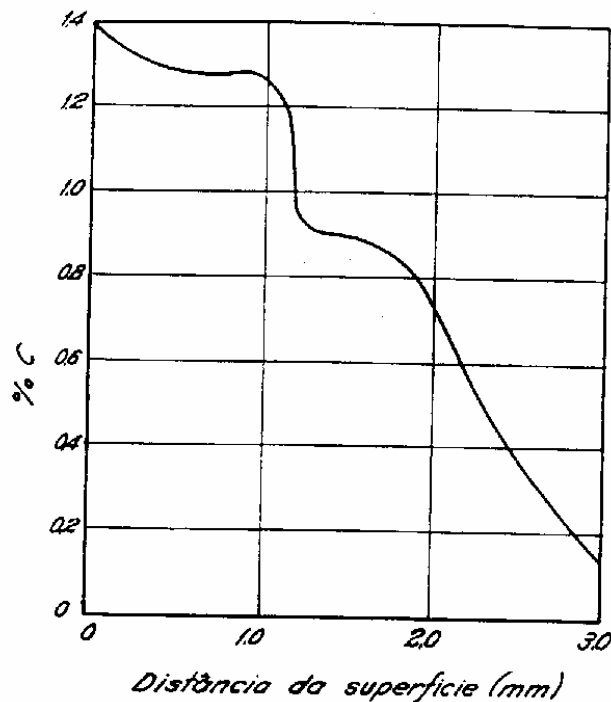


Fig. 73 – Gradiente de carbono, em cementação durante 4 horas a 1050°C com etileno.

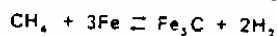
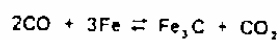
temperaturas da ordem de 1010°C, na cementação a gás, com apreciável aumento de produção.

Procura-se, é óbvio, adotar o processo quando se deseja camadas cementadas mais espessas, como por exemplo acima de 1,25 mm.

Uma das principais objeções à cementação a temperaturas superiores a 950°C tem sido a possibilidade de haver um excessivo aumento de grão; tal inconveniente poderia, de fato, ser evitado, adicionando-se elementos que previnem o crescimento de grão, tais como o alumínio, o titânio e o nióbio. Entretanto, pelo emprego dos aços modernos, o tempo de cementação à temperatura de 1010°C, pode ser cortado de 40 a 50%, não havendo então maior crescimento de grão do que a 925°C.

A figura 74 mostra as profundidades de cementação que podem ser obtidas em aço AISI 4615, a várias temperaturas.

2.3. Reações fundamentais da cementação – Para dois dos agentes carbonetantes mais usuais, as reações fundamentais da cementação são⁽¹⁾:



Como se vê, essas reações são reversíveis: começando com CO ou CH₄, adiciona-se carbono à superfície; começando com CO₂ ou H₂, remove-se carbono da superfície. Portanto, para garantir a adição constante de carbono, deve-se procurar remover CO₂ e H₂ e produzir mais CO ou CH₄; do contrário a reação para. Por outro lado, para uma tempera-

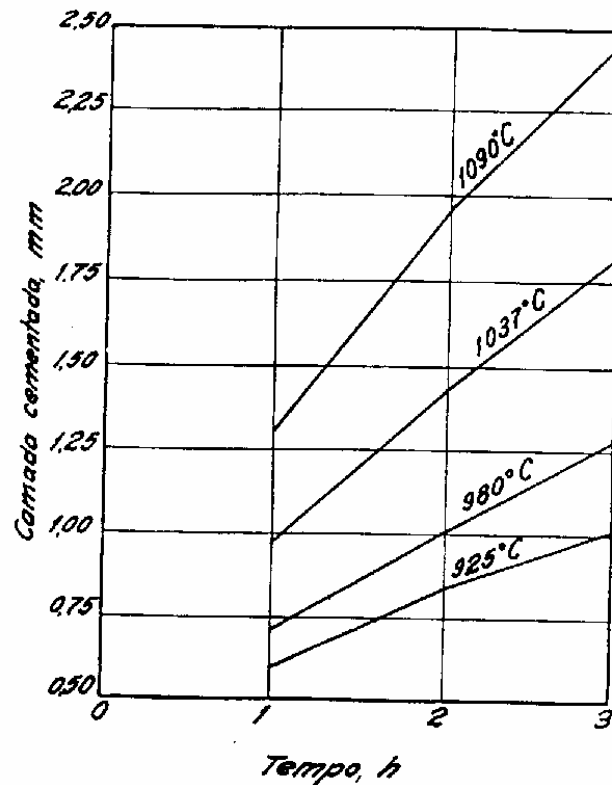


Fig. 74 — Profundidade da cementação obtida em aço AISI 4615, em função da temperatura.

tura determinada e para um teor de carbono determinado da superfície do aço com a qual os gases entram em contato, há alguma relação definida para

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \quad \text{ou} \quad \frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2}$$

para a qual as tendências carbonetantes ou descarbonetantes ficam exatamente em equilíbrio. A figura 75⁽⁵¹⁾ representa as curvas para o equilíbrio de misturas CO e CO₂ com aços de diferentes teores de carbono. Por exemplo, a 950°C, são necessárias cerca de 98 partes de CO para 2,5 partes de CO₂ para manter a mistura gasosa ligeiramente carbonetante, para aços de alto carbono, ao passo que menos do que 1 parte de CH₄ para 99 partes de H₂ é necessária (fig. 76)⁽⁵⁴⁾.

Em outras palavras, iniciando-se com o CO puro, não se pode permitir a formação senão de pouco CO₂, para que a cementação não se interrompa; entretanto, iniciando-se com CH₄ puro, pode-se ter formação de grande quantidade de H₂, sem que a cementação seja interrompida.

2.4. Processos de cementação — Existem três métodos de cementação: por via sólida (também chamado "cementação em caixa"), por via gasosa e por via líquida.

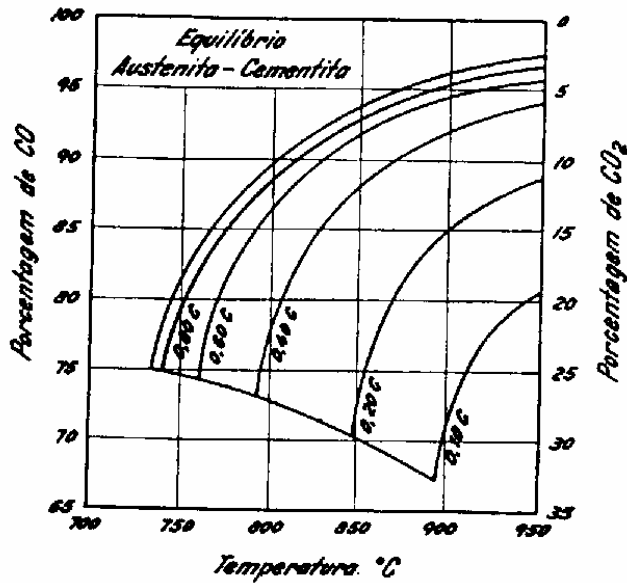


Fig. 75 – Curvas representativas do equilíbrio de misturas de CO e CO₂ com aços de diferentes teores de carbono. Verifica-se, por exemplo, que quando se concede tempo suficiente para ser atingido o equilíbrio, um gás com 90% de CO e 10% de CO₂, a 815°C carbonetará um aço de baixo carbono até 0,80% C, mas não mais. A 870°C, esse gás carbonetará o aço considerado somente até 0,40%. Com uma temperatura de cementação de 925°C, para ter-se nesse aço uma camada cementada de composição hipereutetóide, a composição do gás deve ser 97% de CO ou mais, com 3% de CO₂ ou menos.

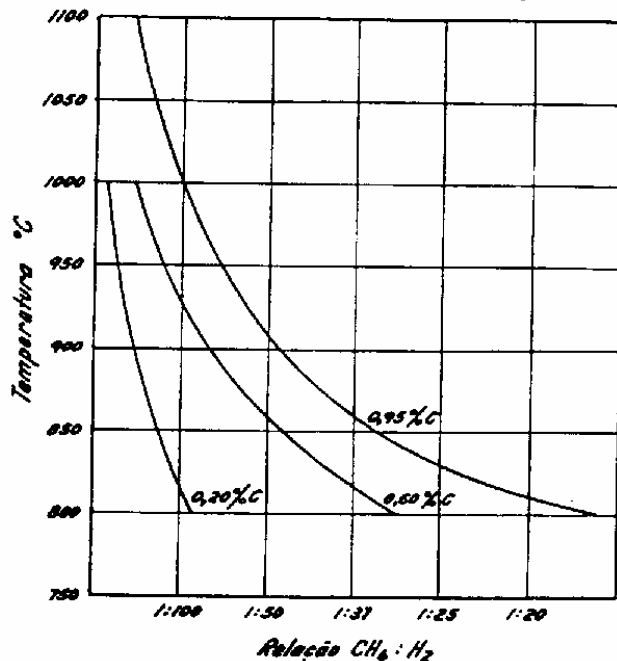


Fig. 76 – Efeito de diferentes relações CH₄/H₂ em aços de vários teores de carbono, a diversas temperaturas. Uma composição à direita de uma curva é carbonetante para o aço considerado; uma composição à esquerda é descarbonetante.

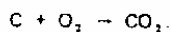
a) *Cementação sólida ou em caixa* — Neste processo, as peças de aço são colocadas em caixas metálicas, geralmente de aço-liga resistente ao calor, em presença das chamadas *misturas carburizantes*. As misturas mais usadas apresentam carvão de madeira, aglomerado com cerca de 5% a 20% de uma substância ativadora, por meio de óleo comum ou óleo de linhaça em quantidades que variam de 5% a 10%. Prefere-se como substância diretamente carbonetante o carvão de madeira, devido sua pureza, com baixo teor de enxofre, com razoável resistência ao choque e à abrasão. Os ativadores mais comuns são carbonatos alcalinos ou alcalino-ferrosos, como carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de cálcio e carbonato de bário. Este último é o mais comum, sendo freqüentemente empregado em mistura com carbonato de sódio. Também costuma-se introduzir na mistura cerca de 20% de coque, o qual aumenta a velocidade de transferência do calor, facilitando a obtenção de temperaturas mais uniformes.

Existem outras misturas carburizantes, como combinações de materiais orgânicos — osso queimado ou osso cru com carvão de madeira.

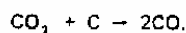
*

O mecanismo da *cementação em caixa* é o seguinte:

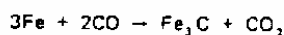
- A temperaturas elevadas, por exemplo 900°C, o carbono combina-se com o oxigênio do ar inicialmente presente no carvão de madeira:



- O CO_2 reage com o carbono do carvão incandescente:

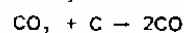
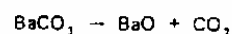


- O CO por sua vez reage com o ferro do aço, introduzindo-lhe carbono e formando mais CO_2 :

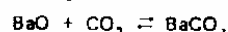
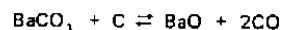


- Este CO_2 reage novamente com o carbono do carvão incandescente, produzindo novo CO.

- O ciclo repete-se enquanto houver suficiente carbono presente para reagir com o CO_2 . A presença do ativador, $BaCO_3$, contribui para aumentar a velocidade de fornecimento de CO, pois, às temperaturas da cementação, ocorrem as seguintes reações:



ou



ou seja o BaO (assim como o Na_2O , se o ativador for carbonato de sódio), reagiria com o CO_2 , havendo assim uma tendência a ter-se gás mais pobre em CO_2 , ou mais rico em CO, como se deseja.

A cementação sólida é geralmente realizada a temperaturas que variam de 850°C a 950°C. Entretanto, como já foi mencionado, recentemente novas técnicas tem permitido, mesmo no caso da cementação em caixa, elevar a temperatura para além de 1000°C, sem que se criem problemas em relação ao crescimento de grão, face ao tempo mais curto à temperatura e aos tipos modernos de aços usados.

É preciso notar que a geração de quantidade apreciável de CO dá-se acima de cerca de 800°C, ao passo que abaixo dessa temperatura aumenta o CO_2 (fig. 74). Por essa razão, deve-se evitar resfriamento muito lento, após a cementação, abaixo de 800°C (até mais ou menos 650°C), pois havendo formação de quantidade apreciável de CO_2 , produzir-se-á uma casca mole.

Procura-se, na cementação em caixa, obter carbono superficial pouco acima do teor eutetóide, nunca superior a 1,15%, visto que excesso de suprimento de carbono pode levar a uma precipitação indesejável de carbonetos. Quando a quantidade de carbonetos precipitados é apreciável, forma-se um rendilhado que pode causar fissuras de retificação, quebra de cantos, etc. A forma de precipitação dos carbonetos é grandemente influenciada pela velocidade de resfriamento após a cementação.

Deve-se também procurar uma gradação uniforme do carbono da superfície para o centro, como já foi mencionado, o que se consegue pelo controle da mistura: diminui-se o teor superficial de carbono, reduzindo-se a quantidade do ativador e vice-versa.

Na cementação sólida, pode-se atingir profundidade de cementação até 2 mm ou mais. Devido às dificuldades de controle, não se deve procurar cementar abaixo de 0,635 mm (0,025"). De fato, mesmo com a melhor técnica de cementação em caixa e a temperaturas da ordem de 925°C, é difícil obter uma espessura de casca que apresente uma variação total de menos do que 0,25 mm do máximo ao mínimo.

De qualquer modo, a cementação sólida é um processo que continua sendo grandemente usado, principalmente devido aos aperfeiçoamentos que nele têm sido introduzidos. Entre as principais vantagens desse método podem ser citadas as seguintes⁽⁵⁵⁾:

- Pode utilizar uma maior variedade de fornos, pois não exige o uso de uma atmosfera preparada;
- é eficiente e econômico para o processamento de pequenos lotes de peças ou para peças de grandes dimensões;
- exige menor experiência do operador;
- diminui a tendência ao empenamento das peças devido ao fato delas se apoiarem bem na mistura carburizante sólida;
- o resfriamento das peças a partir da temperatura da cementação é lento, o que pode representar uma vantagem para peças que devam ser submetidas a uma usinagem de acabamento depois da cementação e antes da têmpera.

A par das vantagens acima, o processo apresenta, por outro lado, algumas desvantagens que são enumeradas a seguir:

- não é tão limpo, quanto os outros métodos;
- não é recomendável para a produção de camadas cementadas finas, que devam ser controladas dentro de tolerâncias estreitas;
- não é o melhor método para ter-se um controle preciso do carbono superficial e do gradiente de carbono;
- não é bem adequado para têmpera direta;
- não fornece o grau de flexibilidade no controle das condições de carbonetação, como é possível obter na cementação a gás;
- o peso da mistura carburizante e das caixas de cementação reduz as velocidades de aquecimento e resfriamento, necessitando-se, em consequência, mais tempo para a operação.

Finalmente, conviria relacionar rapidamente alguns dos *cuidados* a serem observados na cementação em caixa:

- as caixas devem ser bem proporcionadas em relação às dimensões das peças, devido ao fato do aço ser bom condutor do calor, mas não a mistura carburizante;
- as peças devem apresentar-se bem limpas, antes da cementação;
- o tempo de cementação deve ser escolhido de acordo com a profundidade desejada na camada cementada, com as dimensões das peças, etc.;
- o controle do processo pode ser feito com corpos de prova colocados lateralmente nas caixas;

- após a cementação, as caixas devem ser esfriadas rapidamente ao ar, para evitar, como se viu, aumento da quantidade de CO_2 na mistura gasosa, o que pode provocar descarbonetação;
- as misturas carburizantes devem ser empregadas secas, pois a umidade pode provocar descarbonetação.

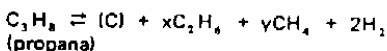
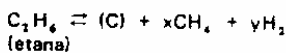
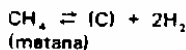
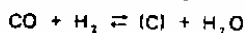
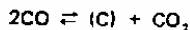
b) *Cementação gasosa* — Neste processo, a substância carbonácea é uma atmosfera gasosa. As considerações iniciais a serem feitas a respeito deste processo são as seguintes:

- a mistura carburizante fica bem definida e perfeitamente estável, durante toda a fase ativa da cementação, ao contrário do que ocorre na cementação sólida, em que a mistura carburizante perde em eficiência, à medida que a operação se prolonga, diminuindo pois, a ação carbonetante;
- constitui um processo mais limpo que a cementação sólida, pois elimina os pós, as caixas pesadas e custosas, etc.;
- permite melhor controle do teor de carbono e da espessura da camada cementada;
- é mais rápida e oferece possibilidade de uma só têmpera direta, após a cementação, evitando-se o contato com o ar, prescindindo-se, em consequência das operações de limpeza posteriores ao tratamento.

Por outro lado, a cementação gasosa oferece as seguintes desvantagens em relação à cementação em caixa:

- as reações de carbonetação são muito mais complexas e algumas podem ser prejudiciais;
- a instalação é muito onerosa, exigindo também aparelhagem complexa de controle e de segurança, o que ocasiona a necessidade de pessoal mais habilitado;
- o controle não é somente das temperaturas, como é praticamente o caso da cementação sólida, mas igualmente da constância da mistura carburizante gasosa.

O *mecanismo da cementação gasosa* é o seguinte: sendo os gases carburizantes, além do óxido de carbono CO , gases derivados de hidrocarbonetos, como gás natural, propana, etana, metana, etc., as reações fundamentais que se verificam no processo são⁽⁵⁶⁾:



onde (C) é o carbono que se dissolverá na austenita, difundindo-se para o interior do aço.

Como se vê, os elementos de base de uma atmosfera gasosa carburizante são o monóxido de carbono, hidrocarbonetos e hidrogênio.

Dos derivados de hidrocarbonetos, a propana é o mais empregado; por dissociação, à temperatura de cementação, transforma-se na mistura gasosa, conforme está indicado acima. O monóxido de carbono e os hidrocarbonetos decompõem-se quase que completamente, em carbono e hidrogênio, como indicam as reações acima. Essa decomposição pode provocar o depósito de carbono livre, e conseqüentemente o aparecimento de pontos moles na superfície do aço. Por essa razão, procura-se diluir os hidrocarbonetos em gases do tipo do hidrogênio e do nitrogênio que estabilizam o processo de carbonetação, visto que o hidrogênio, apesar de sua ação predominantemente descarbonetante, favorece a carbonetação pela formação e regeneração do monóxido de carbono. Assim,

na cementação gasosa, o hidrogênio constitui uma verdadeira fonte de CO e age como acelerador do processo.

A função dos gases diluidores – nitrogênio e hidrogênio – é evitar igualmente uma atmosfera excessivamente concentrada adjacente às entradas de gás, garantir movimento rápido do gás no interior do forno e, principalmente, garantir no interior deste um volume de gás suficiente para manter uma pressão positiva em todos os pontos e, ao mesmo tempo, evitar a necessidade de adicionar quantidades excessivas de hidrocarboneto.

Além das vantagens já mencionadas no início da exposição sobre este processo, outras vantagens da cementação gasosa sobre a cementação sólida são:

- o gás é protetor, devido à impossibilidade de oxidação;
- permite mais facilmente a cementação de peças delicadas;
- apresenta maior velocidade de penetração do carbono;
- a camada cementada apresenta uma espessura e teor de carbono mais uniformes;
- as deformações no material sob cementação são reduzidas, eliminando-se freqüentemente a operação de retificação;
- possibilita a “carbo-nitretação”, onde as velocidades de penetração são muito grandes para os primeiros décimos de espessura, além de ser especialmente vantajosa até 0,3 mm de espessura, da camada carbo-nitretada;
- possibilitando a tempera direta, sem reaquecimento após a cementação, evita aumento excessivo do grão.

Algumas variações do método clássico de cementação estão sendo utilizadas. Entre elas, pode-se mencionar o processo “metanol-acetato de etila”, conhecido com o nome CARMOMAAG⁽⁵⁷⁾.

Nesse processo, o metanol é utilizado como o elemento “condutor” ou “veículo” e o acetato de etila ou acetona, na forma líquida, como elementos carbonitretantes, substituindo a atmosfera endotérmica carbonetante tradicional, com conseqüente economia de gás natural.

O método está sendo empregado no Japão.

Os dois líquidos são introduzidos no forno separadamente, mas ao mesmo tempo. O metanol desintegra-se, formando gás e limpa o forno, propiciando, além disso, a formação de pressão positiva, durante o ciclo de carbonetação. O acetona ou acetato de etila desintegra-se e produz o gás necessário para assegurar o potencial de carbono.

O processo, com adição de amônia, pode substituir a carbonitretação.

Além de substituir o gás endotérmico convencional, outra das vantagens do processo consiste na diminuição do ciclo de cementação, conforme está demonstrado na figura 77.

Esta figura refere-se ao comportamento, na cementação gasosa, pelos dois processos, aos quais foi submetido um aço com 0,15% C, 3,5% Ni e 0,75% Cr. A cementação foi efetuada à temperatura de 930°C e o potencial de carbono foi de 1,15% C.

O gráfico da figura permite verificar que, na temperatura mencionada para, por exemplo, 0,51 mm de espessura da camada cementada, houve uma redução de tempo no processo “metanol-acetato de etila”, em relação ao processo “gás endotérmico” de 30% ou 27%; para uma espessura de 2,0 mm, a economia de tempo foi de 95 minutos, ou 9%.

c) *Cementação líquida* – É realizada mantendo o aço à temperatura acima de A_c , num banho de sal fundido, com composição adequada para promover o enriquecimento superficial de carbono. Os banhos carburizantes líquidos apresentam as composições indicadas na Tabela 14⁽⁵⁸⁾.

Como se vê pela análise da Tabela, consideram-se geralmente dois tipos de banhos para cementação líquida: aqueles para camadas de pequena profundidade e aqueles para camadas de grande profundidade. Há uma superposição de composições do banho para os

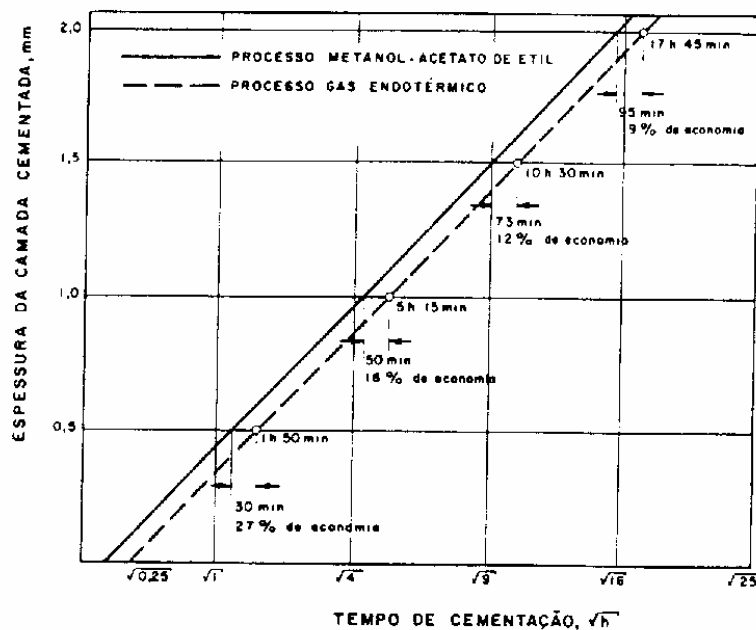


Fig. 77 – Diminuição do ciclo de cementação pelo processo metanol-acetato de etila.

TABELA 14

Composições de banhos de sal para cementação líquida

Constituinte	Composição do Banho, %	
	Camada de Pequena Espessura Baixa Temperatura (840° a 900°C)	Camada de Grande Espessura Alta Temperatura (900° a 955° C)
Cianeto de sódio	10 a 23	6 a 16
Cloreto de bário	0 a 40	30 a 55
Outros sais alcalinos de metais terrosos	0 a 10	0 a 10
Cloreto de potássio	0 a 25	0 a 20
Cloreto de sódio	20 a 40	0 a 20
Carbonato de sódio	30 max.	30 max.
Aceleradores outros que compostos de metais alcalinos terrosos*	0 a 5	0 a 2
Cianato de sódio	1,0 max.	0,5 max.

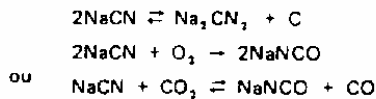
* Entre esses aceleradores, incluem-se dióxido de manganês, óxido de boro, fluoreto de sódio e carboneto de silício.

dois tipos de camadas. Em geral, um tipo de banho se distingue do outro mais pela temperatura de operação do que pela composição, de modo que as expressões "baixa temperatura" são preferidas.

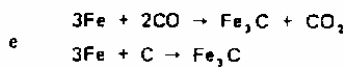
Os banhos de baixa temperatura são comumente operados entre as temperaturas de 840° a 900°C, embora para certos efeitos específicos, essa faixa de temperatura seja, algumas vezes, estendida de 790° a 915°C. Com os banhos para operação em baixa temperatura, a espessura das camadas cementadas varia de 0,08 a 0,8 mm⁽⁵⁸⁾.

O *mecanismo da cementação* com os banhos de baixa temperatura é complexo, devido ao número de produtos finais e intermediários que se formam, entre os quais, há os seguintes⁽⁵⁸⁾: carbono, carbonatos alcalinos (Na_2CO_3 ou K_2CO_3), nitrogênio, monóxido de carbono, hidróxido de carbono, cianamidas (Na_2CN_2 ou BaCN_2) e cianato (NaNCN).

Algumas das reações são as seguintes:

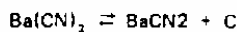


A primeira e a terceira reação são, pelo menos parcialmente, reversíveis. As reações que produzem seja CO ou C são benéficas para obtenção da desejada camada cementada, como por exemplo:



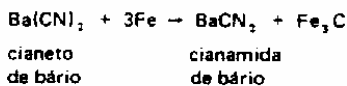
Os *banhos de alta temperatura*, operados a temperaturas entre 900° e 955°C, promovem camadas cementadas de maior profundidade — entre 0,5 e 3,0 mm. Operação em temperaturas acima de 950°C, entre 980° e 1035°C, resulta em rápida penetração de carbono, porém a deterioração do banho, assim como do equipamento, é grandemente acelerada.

A principal reação, na operação com banhos de alta temperatura é a seguinte⁽⁵⁸⁾:

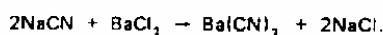


Esta reação é reversível.

Na presença do ferro, tem-se:



De fato, a ação carburizante é devida principalmente ao cianeto de sódio NaCN ativado ou catalizado pela presença de sais alcalinos terrosos, como de bário, cálcio ou estrôncio:



As principais vantagens da cementação líquida são as seguintes⁽⁵⁹⁾:

- rapidez de operação, permitindo a obtenção de apreciáveis profundidades de penetração, em tempo relativamente curto;
- supressão do tempo gasto para pré-aquecimento das peças, as quais entram diretamente em contato com a massa líquida, à temperatura desta, não necessitando mais do que poucos minutos para atingir a temperatura do banho;
- proteção efetiva contra oxidação e decarbonetação;
- facilidade de colocar as peças no interior do banho, suspensas por ganchos ou em cestas especiais;
- supressão da limpeza posterior, salvo no caso da têmpera em óleo; no caso da têmpera direta, não há qualquer vestígio de casca de óxido;
- maior controle da profundidade de penetração;
- possibilidade de operação contínua, pela colocação ou retirada das peças, enquanto outras estão ainda em tratamento;

- menor possibilidade de empenamento;
- maior facilidade de produzir-se cementação localizada.

Algumas das considerações de ordem geral que poderiam ser feitas a respeito da cementação líquida são as seguintes:

- os banhos líquidos de cementação devem ter uma cobertura, a qual pode ser obtida pela adição de grafita de baixo teor em sílica no banho fundido;
- as peças devem ser introduzidas limpas e secas;
- os fornos exigem exaustão, visto que os cianetos, a altas temperaturas, são venenosos;
- do mesmo modo e pelos mesmos motivos, deve-se evitar contato de sais de cianeto com ácidos, visto desprender-se ácido cianídrico;
- deve-se evitar, após a cementação líquida, resfriamento ao ar, porque a película de sal aderente às peças não as protege suficientemente, podendo ocorrer oxidação ou descarbonatação;
- de preferência, deve-se empregar, como meio de resfriamento, salmoura com 10% a 15% de cloreto de sódio, ou, no caso de óleos, utilizar óleos minerais puros ou óleo especial para têmpera;
- o resfriamento em água provoca o desprendimento fácil e completo de qualquer sal aderente, facilitando a lavagem posterior; no caso de resfriamento em óleo, convém, após o mesmo, lavar as peças em água quente;
- no caso de aços-liga, recomenda-se têmpera em banho de sal quente a mais ou menos 180°C. Neste caso, entretanto, geralmente é necessário efetuar um novo reaquecimento para nova têmpera, a qual, para prevenir a formação de austenita residual, deve ser levada a efeito a uma temperatura mais baixa, da ordem de 800°C;
- a profundidade de cementação que pode ser obtida com banhos de sal varia com sua composição, com o tempo de operação e com a temperatura do banho, podendo-se atingir, em 3 a 4 horas, cerca de 1,5 mm. De um modo geral, os tempos necessários são mais curtos que nos outros processos de cementação;
- em tempos mais curtos, 1 a 2 horas, obtém-se, com relativa facilidade, profundidade de cementação de cerca de 0,5 mm, apresentando um teor de carbono de 0,70% a 1,00%, com aproximadamente 0,2% de nitrogênio, este último concentrado principalmente na superfície do aço.

2.5. Cementação sob vácuo – Neste processo, as peças a serem cementadas são colocadas na câmara do forno, onde se produz vácuo⁽⁶⁰⁾; em seguida é introduzido o gás carbonetante. O ciclo de difusão, característico da cementação, se inicia e o carbono penetra na superfície das peças de modo uniforme. Elimina-se, com esse processo, a possibilidade de ocorrer concentração de carbonetos nos contornos dos grãos, o que iria resultar na formação de rendilhados frágeis. A experiência demonstrou que as peças devem ser espaçadas de 25 a 50 mm, para permitir que os gases circulem uniformemente sobre as superfícies das peças.

2.6. Tratamentos térmicos da cementação – Os aços depois de submetidos à cementação devem ser temperados. Nesta operação, deve-se levar em conta dois fatos importantes:

- a operação de cementação muito prolongada desenvolve uma granulação muito grosseira;
- o aço cementado apresenta duas seções distintas: uma superfície de alto carbono, acima da composição eutetóide geralmente, com excelentes características de temperabilidade; e um núcleo de baixo carbono. Entre as duas há uma zona de transição gradual. Na realidade, pois, o aço apresenta duas temperaturas críticas distintas.

17 – Nitretação e Boretação

3. **Nitretação** – A nitretação é um tratamento de endurecimento superficial em que se introduz superficialmente no aço, até uma certa profundidade, nitrogênio, sob a ação de um ambiente nitrogenoso, a uma temperatura determinada.

A nitretação é realizada com os seguintes objetivos:

- obtenção de elevada dureza superficial;
- aumento da resistência ao desgaste e da resistência à escoriação;
- aumento da resistência à fadiga;
- melhora da resistência à corrosão;
- melhora da resistência superficial ao calor, até temperaturas correspondentes às de nitretação.

Alguns dos característicos do processo são:

- temperatura de tratamento inferior à crítica – compreendida na faixa de 500° a 575°C;
- em consequência, as peças são menos suscetíveis a empenamento ou distorção;
- não há necessidade de qualquer tratamento térmico posterior à nitretação, o que também contribui para reduzir ao mínimo as probabilidades de empenamento ou distorção das peças.

A razão fundamental do aumento da resistência à fadiga dos aços nitretados deve-se ao fato de que o processo introduz tensões residuais de compressão na superfície do aço, além da camada nitretada possuir elevada resistência mecânica.

A figura 79⁽⁶²⁾ mostra o efeito da nitretação na resistência à fadiga de um aço norma DIN 14, ao CrMoV, contendo 0,14C, 1,5Cr, 0,90Mo e 0,25V.

As curvas A e C referem-se ao aço temperado e revenido e não nitretado; as curvas B e D referem-se ao aço nitretado. Os corpos de prova A e B extraídos desse aço e que deram origem aos ensaios não apresentam entalhe; os corpos de prova C e D apresentaram entalhe. Esse fato comprova ainda que a nitretação supera o efeito prejudicial do entalhe.

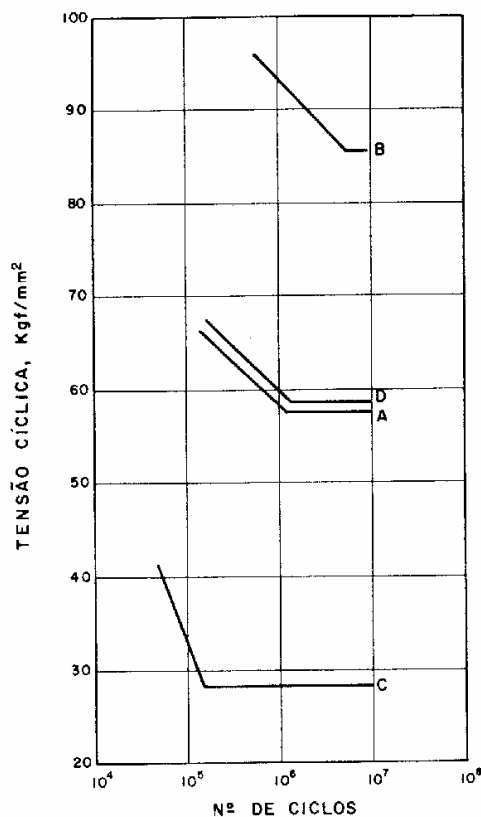


Fig. 79 – Efeito da nitretação sobre a resistência à fadiga: curvas B e D referem-se a aços nitretados; curvas A e C, a aços temperados e revenidos.

A nitretação pode ser realizada através de três processos: a nitretação a gás a nitretação líquida ou em banho de sal, e ionitretação.

3.1. Nitretação a gás – É este o processo clássico, consistindo em submeter as peças a serem nitretadas à ação de um meio gasoso contendo nitrogênio, geralmente amônia, à temperatura determinada. Nesse processo, a difusão de nitrogênio é muito lenta, de modo que a operação é muito demorada, durando às vezes cerca de 90 horas. Geralmente o tempo varia de 48 a 72 horas. Mesmo com os tempos mais longos, a espessura da camada nitretada é inferior à da camada cementada, dificilmente ultrapassando 0,8 mm, como pode ser visto pela curva da figura 80⁽⁶³⁾.

A dureza superficial obtida é da ordem de 1.000 a 1.100 Vickers (com 10 kg de carga), muito superior à obtida na cementação. A profundidade da camada e a chamada “camada branca” dependem da velocidade de dissociação da amônia (que por sua vez depende da velocidade do fluxo de amônia) e da temperatura do forno, além de tempo, como se viu.

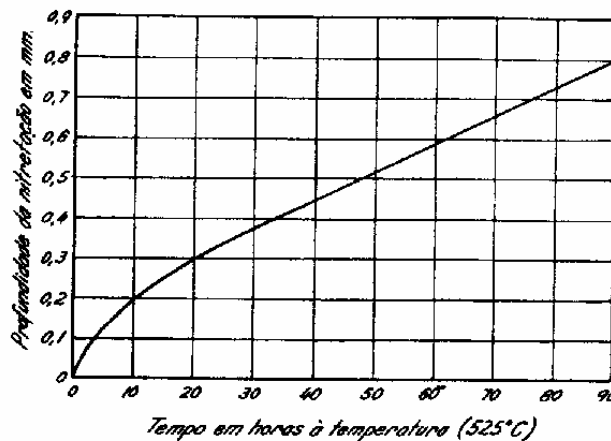
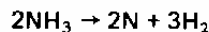


Fig. 80 – Influência do tempo de nitretação a gás sobre a espessura da camada nitretada.

A amônia, no processo, decompõe-se parcialmente em nitrogênio de acordo com a seguinte reação:



O nitrogênio ativo produzido combina-se parcialmente com os elementos de liga do aço formando nitretos complexos de elevada dureza.

O processo clássico de nitretação apresenta, entretanto, alguns inconvenientes, entre os quais o mais importante é o crescimento do material que ele produz; esse crescimento, que depende principalmente do tempo – o qual constitui um dos outros inconvenientes – e da temperatura, é constante sob as mesmas condições. Assim sendo, depois de determinado para uma dada peça de um aço de composição conhecida, pode ser descontado convenientemente na usinagem prévia da peça ou pode ser removido pela retificação do material depois de nitretado.

Como se verá em outro Capítulo, os aços para nitretação a gás são aços-liga, contendo alumínio, cromo, vanádio e molibdênio, porque tais elementos formam nitretos que permanecem estáveis às temperaturas de nitretação, além de exercerem outras influências benéficas, como oportunamente será estudado.

Esses aços devem, antes da nitretação, ser submetidos a um tratamento térmico de têmpera e revenido. A temperatura de revenido é muito importante: ela deve ser o suficientemente elevada para garantir estabilidade estrutural à temperatura de nitretação. A temperatura de revenido mínima é geralmente pelo menos 25°C superior à temperatura máxima utilizada na nitretação⁽⁶⁴⁾.

Como as peças de aço a serem nitretadas devem também sofrer uma usinagem prévia, pode-se resumir os diversos tratamentos — térmicos e de usinagem das peças a serem nitretadas da seguinte maneira:

- antes da nitretação, o aço é temperado e revenido (entre 600°C e 700°C), de modo a produzir estrutura sorbética;
- em seguida procede-se à usinagem inicial, que pode consistir numa remoção de material de 0,8 a 1,0 mm de espessura;
- em peças de forma delicada, procede-se a novo revenido (500°C a 600°C), para eliminar as tensões de usinagem e outros tipos de tensões;
- em seguida procede-se à usinagem para conferir às peças suas dimensões definitivas, com remoção de material da ordem de 0,03 a 0,05 mm;
- as peças estão agora em condições de serem nitretadas;
- finalmente, após a nitretação, procede-se à retificação final, de modo a conferir as dimensões definitivas, dentro das tolerâncias especificadas, e ao polimento, se desejado.

3.2. Nitretação líquida ou em banho de sal — Trata-se de um processo de nitretação de desenvolvimento relativamente recente, que permite, em tempo muito mais curto que a nitretação convencional ou clássica, obter superfícies muito resistentes ao desgaste, sem tendência ao engripamento, de alto limite de fadiga e elevada resistência à corrosão atmosférica.

Além disso, ao contrário da nitretação a gás que exige aços especiais para a obtenção de melhores resultados, a nitretação líquida pode ser realizada em aços comuns, de baixo carbono, como por exemplo SAE 1015 (*).

A faixa de temperatura é aproximadamente a mesma que é utilizada na nitretação a gás, ou seja entre 500° a 575°C. Como na cementação em banho de sal e na cianetação — a ser estudada mais adiante — o meio líquido é cianeto fundido. Porém, ao contrário desses dois processos, a nitretação líquida, além de ser realizada a temperaturas bem inferiores, adiciona à superfície do aço mais nitrogênio e menos carbono.

De um modo geral, as aplicações de nitretação a gás e de nitretação líquida são semelhantes. Pode-se preferir a nitretação a gás, quando se deseja camadas nitretadas mais profundas⁽⁶⁵⁾.

Um banho comercial típico para nitretação líquida é constituído de uma mistura de sais de sódio e potássio, os primeiros de 60 a 70% em peso da mistura total e os segundos de 30 a 40%.

Os sais de sódio consistem de⁽⁶⁵⁾:

- 96,5% NaCN
- 2,5% Na₂CO₃
- 0,5% NaCNO

Os sais de potássio consistem de:

- 96,0% KCN
- 0,6% K₂CO₃
- 0,75% KCNO
- 0,5% KCl

Procura-se, na cementação em caixa, obter carbono superficial pouco acima do teor eutetóide, nunca superior a 1,15%, visto que excesso de suprimento de carbono pode levar a uma precipitação indesejável de carbonetos. Quando a quantidade de carbonetos precipitados é apreciável, forma-se um rendilhado que pode causar fissuras de retificação, quebra de cantos, etc. A forma de precipitação dos carbonetos é grandemente influenciada pela velocidade de resfriamento após a cementação.

Deve-se também procurar uma gradação uniforme do carbono da superfície para o centro, como já foi mencionado, o que se consegue pelo controle da mistura: diminui-se o teor superficial de carbono, reduzindo-se a quantidade do ativador e vice-versa.

Na cementação sólida, pode-se atingir profundidade de cementação até 2 mm ou mais. Devido às dificuldades de controle, não se deve procurar cementar abaixo de 0,635 mm (0,025"). De fato, mesmo com a melhor técnica de cementação em caixa e a temperaturas da ordem de 925°C, é difícil obter uma espessura de casca que apresente uma variação total de menos do que 0,25 mm do máximo ao mínimo.

De qualquer modo, a cementação sólida é um processo que continua sendo grandemente usado, principalmente devido aos aperfeiçoamentos que nele têm sido introduzidos. Entre as principais vantagens desse método podem ser citadas as seguintes⁽⁵⁵⁾:

- Pode utilizar uma maior variedade de fornos, pois não exige o uso de uma atmosfera preparada;
- é eficiente e econômico para o processamento de pequenos lotes de peças ou para peças de grandes dimensões;
- exige menor experiência do operador;
- diminui a tendência ao empenamento das peças devido ao fato delas se apoiarem bem na mistura carburizante sólida;
- o resfriamento das peças a partir da temperatura da cementação é lento, o que pode representar uma vantagem para peças que devam ser submetidas a uma usinagem de acabamento depois da cementação e antes da têmpera.

A par das vantagens acima, o processo apresenta, por outro lado, algumas desvantagens que são enumeradas a seguir:

- não é tão limpo, quanto os outros métodos;
- não é recomendável para a produção de camadas cementadas finas, que devam ser controladas dentro de tolerâncias estreitas;
- não é o melhor método para ter-se um controle preciso do carbono superficial e do gradiente de carbono;
- não é bem adequado para têmpera direta;
- não fornece o grau de flexibilidade no controle das condições de carbonetação, como é possível obter na cementação a gás;
- o peso da mistura carburizante e das caixas de cementação reduz as velocidades de aquecimento e resfriamento, necessitando-se, em consequência, mais tempo para a operação.

Finalmente, conviria relacionar rapidamente alguns dos *cuidados* a serem observados na cementação em caixa:

- as caixas devem ser bem proporcionadas em relação às dimensões das peças, devido ao fato do aço ser bom condutor do calor, mas não a mistura carburizante;
- as peças devem apresentar-se bem limpas, antes da cementação;
- o tempo de cementação deve ser escolhido de acordo com a profundidade desejada na camada cementada, com as dimensões das peças, etc.;
- o controle do processo pode ser feito com corpos de prova colocados lateralmente nas caixas;

vanádio, etc., capazes de formar nitretos especiais, a dureza aumenta consideravelmente, devido à precipitação de partículas muito finas de nitretos. O efeito mais importante, entretanto, dessa faixa de difusão de nitrogênio é o aumento apreciável da resistência à fadiga, aparentemente porque os nitretos formados bloqueiam, por assim dizer, qualquer deformação dos cristais de ferro, elevando os valores do limite de escoamento e, portanto, do limite de fadiga do material.

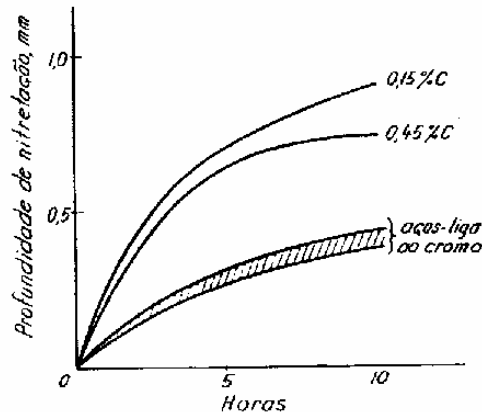


Fig. 82 – Profundidade de nitretação obtida em alguns aços submetidos à nitretação líquida a 570°C. Nota-se a influência do teor de carbono: a profundidade de penetração é tanto menor, quanto maior o teor de carbono.

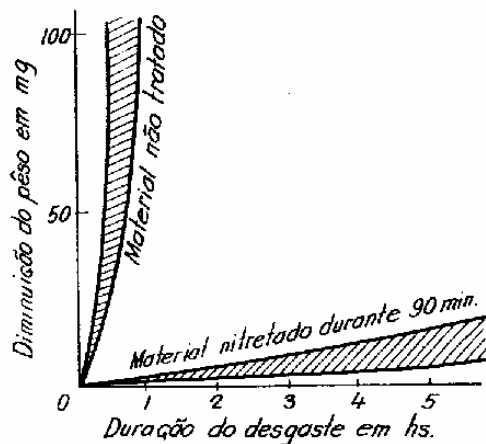


Fig. 83 – Resultados comparativos obtidos em ensaios de desgaste aos quais foram submetidos corpos de prova de aço com 0,15% de carbono, não tratados e nitretados em banho de sal durante 90 minutos.

As figuras 83, 84 e 85⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾ permitem verificar as propriedades de resistência ao desgaste e resistência à fadiga de aço de baixo carbono submetido à “nitretação em banho de sal”.

O característico de alta resistência à fadiga torna os aços nitretados pelo processo de “nitretação em banho de sal” de grande emprego na indústria automobilística, em peças como braços de direções, virabrequins, anéis, pinhões, engrenagens, etc.

Em resumo, a "nitretação em banho de sal" caracteriza-se pelos seguintes pontos básicos:

- utilização de um banho de sal constituído essencialmente de cianeto e cianato de potássio ou sódio;
- a temperatura de tratamento varia de 500°C a 560°C;
- o tempo normal de operação é de duas horas;
- os aços que podem ser submetidos à "nitretação em banho de sal" são tanto aços-carbono comuns, de baixo carbono como aços-liga especiais;
- admite-se que insuflando o banho líquido de sal com bolhas finas de ar, aumenta-se o limite de fadiga do aço nitretado;
- depois do tratamento, resfria-se ao ar, ou mais rapidamente em salmoura, com o objetivo de manter o nitrogênio em solução, garantindo-se assim o alto limite de fadiga. É preciso cuidado, entretanto, para evitar empenamento das peças;
- além de aços comuns ou especiais, entre os quais os inoxidáveis, podem ser submetidos à "nitretação em banho de sal", os ferros fundidos.

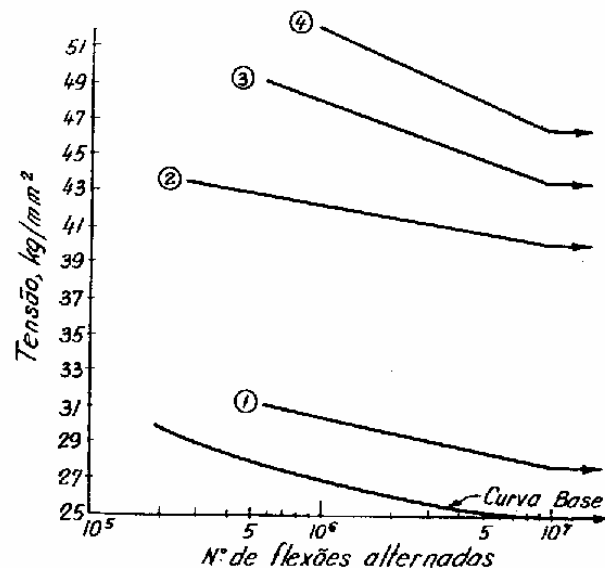


Fig. 84 – Gráfico demonstrativo ao aumento do limite de fadiga, obtido em aços de carbono 0,15%, submetidos à nitretação líquida. A *curva base* corresponde a aço não tratado, o qual, submetido a uma carga de 25 kgf/mm², rompeu depois de 10 milhões de flexões alternadas: a *curva (1)* corresponde a aço nitretado a 600°C, durante 30 min e esfriado em salmoura; a *curva (2)*, a aço nitretado a 570°C, durante 90 min e esfriado em banho de sal; a *curva (3)*, a aço nitretado a 570°C, durante 90 min, e esfriado ao ar; finalmente, a *curva (4)*, a aço nitretado a 570°C, durante 90 min, e esfriado em salmoura. Nota-se a vantagem do esfriamento em salmoura, após a nitretação.

3.3. Outros processos de nitretação líquida – Entre eles, pode-se citar inicialmente a "nitretação líquida sob pressão"⁽⁶⁵⁾, em que se introduz amônia anidra num banho de cianeto-cianato. O banho é vedado e mantido sob uma pressão de 1 a 3 atmosferas.

6. **Boretção** — Por este processo, introduz-se na superfície do aço, por difusão, o elemento boro, formando-se em boreto de ferro com dureza Vickers de 1.700 a 2.000 kgf/mm². O processo, de desenvolvimento relativamente recente (*), emprega, normalmente, um meio sólido de um granulado composto de carboneto de boro B₄C e de um ativador, fluoreto duplo de boro e potássio. O carboneto de boro fornece o metal para a boretção, enquanto o ativador facilita e acelera a formação da camada superficial dura e garante sua uniformidade.

Podem ser tratados aços-carbono comuns e aços-liga, de baixo e alto teor, assim como ferro fundido comum e ferro fundido nodular.

O tratamento é levado a efeito em fornos que permitam controle rigoroso de temperatura, sendo as peças colocadas em caixas (de aço resistente ao calor) envoltas pelo granulado de boretção. A temperatura de tratamento varia de 800 a 1.050°C; 900°C é a mais comum.

O tempo depende da espessura desejada da camada borexada: a 900°C, por exemplo um aço SAE 1045, adquire, em 4 horas, uma camada com pouco mais de 100μ de espessura, a qual supera 150μ em 8 horas e atinge praticamente 200μ em 12 horas.

O tratamento deve ser levado a efeito em condições tais que se forme de preferência uma camada de boreto de ferro do tipo Fe₂B, cuja dureza, medida na escala Vickers, alcança 1.700 a 2.000 kgf/mm².

A alta dureza superficial da camada borexada induz uma excelente resistência ao desgaste ao material.

O aço borexado é, usualmente, temperado e revenido.

18 – Ligas de Alumínio e Cobre

Antes de abordar alguns aspectos importantes da estrutura, propriedades e aplicações das ligas de alumínio, examinaremos o processo de endurecimento por precipitação que é usado com o objectivo de aumentar a resistência mecânica de um grande número de ligas de alumínio e de outras ligas metálicas.

Endurecimento por precipitação

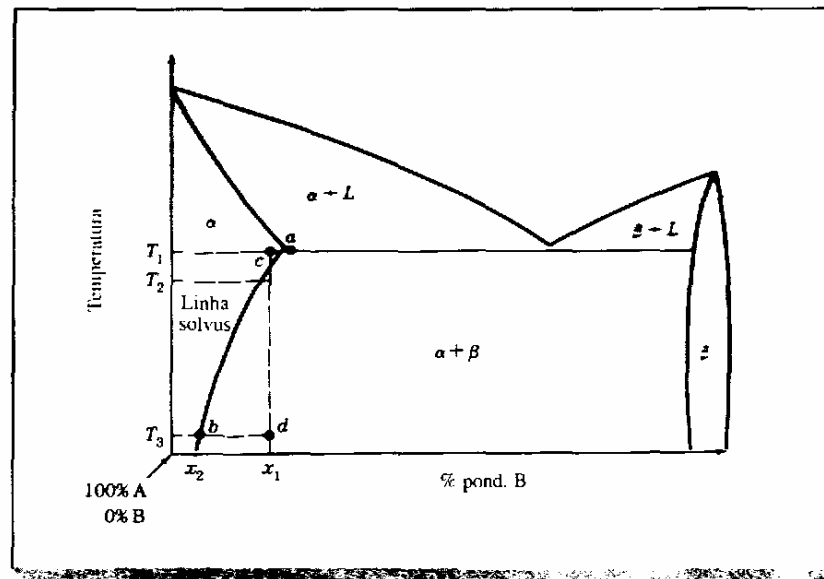
Endurecimento por precipitação de uma liga binária O objectivo do endurecimento por precipitação é o de promover, na liga tratada termicamente, a formação de uma dispersão, densa e fina, de partículas de precipitados numa matriz de metal deformável. As partículas dos precipitados actuam como obstáculos ao movimento das deslocações e, como consequência, aumentam a resistência mecânica da liga tratada termicamente.

O processo de endurecimento por precipitação pode ser explicado, de um modo geral, recorrendo ao diagrama binário de fases dos metais A e B, representado na fig. 9.40. Para que uma liga, com determinada composição, possa ser endurecida por precipitação, tem que existir uma solução sólida terminal, cuja solubilidade diminua com a diminuição de temperatura. O diagrama de fases da fig. 9.40 mostra esta diminuição de solubilidade no estado sólido, apresentada pela solução sólida terminal α desde o ponto a até ao ponto b , ao longo da linha solvus.

Consideremos o endurecimento por precipitação de uma liga com composição x_1 do diagrama de fases da fig. 9.40. Escolheu-se a liga com composição x_1 , pois para esta composição há uma diminuição acentuada de solubilidade da solução sólida α , com a diminuição da temperatura de T_2 para T_3 . O processo de endurecimento por precipitação envolve os três passos seguintes:

1. O *tratamento térmico de solubilização* é o primeiro passo do processo de endurecimento por precipitação. Por vezes, este tratamento é referido como *solubilização*. A amostra da liga obtida, quer por fundição quer por trabalho mecânico, é aquecida e mantida a uma temperatura entre as do solvus e do solidus, até que se forme uma estrutura uniforme de solução sólida. Para a liga de composição x_1 , escolhe-se a temperatura T_1 correspondente ao ponto c

FIGURA 9.40 Diagrama de fases binário de dois metais A e B, no qual a solução sólida terminal α apresenta uma solubilidade no estado sólido, de B em A, que diminui com a diminuição da temperatura.

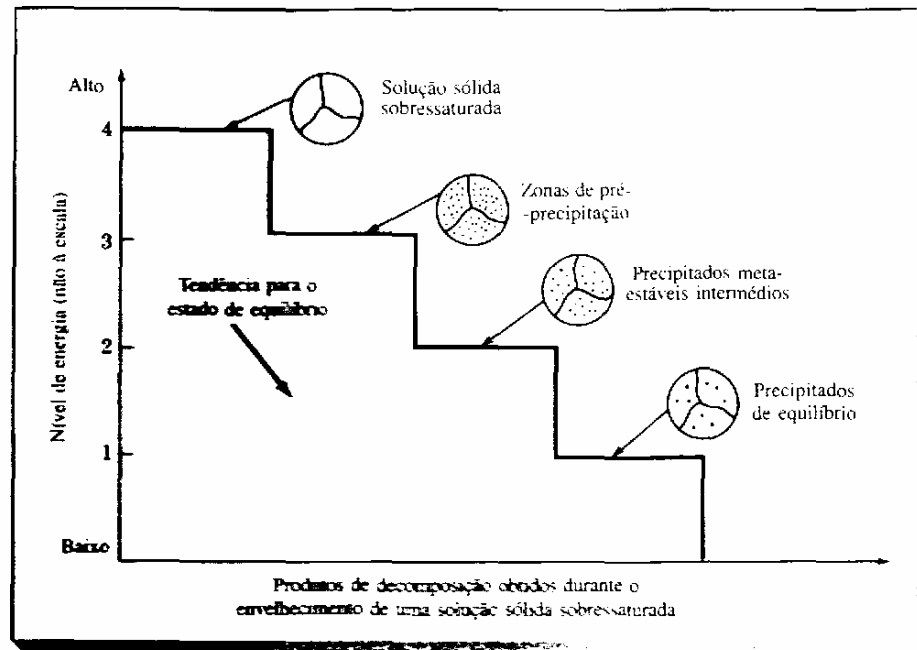


da fig. 9.40, porque esta temperatura se situa no ponto médio entre as linhas solvus e solidus da solução sólida α .

2. A *têmpera* é o *segundo passo* do processo de endurecimento por precipitação. A amostra é rapidamente arrefecida até uma temperatura mais baixa, normalmente a temperatura ambiente, sendo em geral usada água à temperatura ambiente como meio de arrefecimento. A estrutura da liga, depois da têmpera em água, consiste numa solução sólida sobressaturada. A estrutura da liga escolhida x_1 , depois da têmpera para a temperatura T_3 correspondente ao ponto d da fig. 9.40, consiste portanto numa solução sólida sobressaturada da fase α .
3. O *envelhecimento* é o *terceiro passo* do processo de endurecimento por precipitação. O envelhecimento da amostra solubilizada e temperada é necessário para que se possam formar precipitados finamente dispersos. A formação de precipitados finamente dispersos na liga é o objectivo do processo de endurecimento por precipitação. Os precipitados finos na liga impedem o movimento das deslocações durante a deformação, forçando as deslocações a cortar as partículas de precipitados ou a rodeá-las essas partículas. Restringindo o movimento das deslocações durante a deformação, a liga fica com maior resistência mecânica.

O envelhecimento das ligas à temperatura ambiente chama-se *envelhecimento natural*, enquanto que o envelhecimento a temperaturas elevadas se designa por *envelhecimento artificial*. A maior parte das ligas requer envelhecimento artificial, sendo em geral a temperatura de envelhecimento aproximadamente 15 a 25% da diferença entre a temperatura ambiente e a temperatura de solubilização, acima da temperatura ambiente.

FIGURA 9.41 Produtos de decomposição formados durante o envelhecimento da solução sólida sobressaturada de uma liga endurecível por precipitação. O nível de energia mais elevado é o da solução sólida sobressaturada, e o nível mais baixo corresponde aos precipitados de equilíbrio. A liga pode passar espontaneamente de um nível de energia mais elevado para outro mais baixo, se houver energia de activação suficiente para a transformação e se a cinética for favorável.



Produtos de decomposição obtidos durante o envelhecimento de uma solução sólida sobressaturada. Uma liga endurecível por precipitação, no estado de solução sólida sobressaturada, está num nível de energia elevado, como o que se indica esquematicamente pelo nível 4 da fig. 9.41. Este estado de energia é relativamente instável e a liga tende a passar para um estado de menor energia através da decomposição espontânea da solução sólida sobressaturada em fases metaestáveis ou de equilíbrio. A força motriz para a precipitação de fases metaestáveis ou de equilíbrio é a diminuição de energia do sistema ao formarem-se essas fases.

Quando a solução sólida sobressaturada da liga endurecível por precipitação é envelhecida a uma temperatura relativamente baixa, à qual apenas uma pequena quantidade de energia de activação está disponível, formam-se cachos de átomos segregados, chamados *zonas de precipitação* ou *zonas GP*¹. No caso da liga A-B da fig. 9.40, estas zonas serão regiões enriquecidas em átomos de B numa matriz contendo essencialmente átomos de A. A formação destas zonas na solução sólida sobressaturada é indicada no nível 3, de mais baixa energia, da fig. 9.41. Com o subsequente envelhecimento, e se houver energia de activação suficiente pelo facto de a temperatura de envelhecimento ser suficientemente elevada, estas zonas dão origem, ou são substituídas, por precipitados metaestáveis intermédios mais grosseiros (partículas de maior tamanho), como se indica no esquema desenhado junto ao nível 2, de mais baixa energia. Finalmente, se o envelhecimento prosseguir (normalmente é necessário uma temperatura mais elevada) e se esti-

¹ As zonas de pré-precipitação são por vezes referidas como zonas GP porque foram Guinier e Preston os dois cientistas que primeiro identificaram estas estruturas por difracção de raios-X.

ver disponível energia de activação suficiente, os precipitados intermédios são substituídos pelos precipitados de equilíbrio, indicados no nível 1 de mais baixa energia da fig. 9.41.

Efeito do tempo de envelhecimento na resistência mecânica e na dureza de uma liga endurecível por precipitação, que foi solubilizada e temperada O efeito do tempo de envelhecimento na resistência mecânica de uma liga endurecível por precipitação, que foi previamente solubilizada e temperada, é avaliado normalmente através de uma *curva de envelhecimento*. A curva de envelhecimento é uma representação gráfica da resistência mecânica ou da dureza em função do tempo de envelhecimento (usa-se, em geral, uma escala logarítmica) a uma certa temperatura. Na fig. 9.42, está representada esquematicamente uma curva de envelhecimento. No instante zero (instante inicial), a resistência mecânica da solução sólida sobressaturada é indicada no eixo das ordenadas do gráfico. Quando o tempo de envelhecimento aumenta, formam-se zonas de pré-precipitação cujo tamanho vai aumentando, tornando-se a liga mais resistente, mais dura e menos dúctil (fig. 9.42). A resistência mecânica máxima (ponto de envelhecimento máximo) é eventualmente atingida se a temperatura de envelhecimento for suficientemente elevada, estando esta resistência máxima normalmente associada à formação de um precipitado intermédio metaestável. Se o envelhecimento continuar, os precipitados intermédios coalescem e crescem, a liga sobreemvelhece e torna-se menos resistente em comparação com o ponto de envelhecimento máximo (fig. 9.42).

Endurecimento por precipitação de uma liga Al-4% Cu Examinaremos, em seguida, as variações de estrutura e de dureza que ocorrem durante o tratamento térmico de endurecimento por precipitação de uma liga alumínio-4% de cobre. A sequência do tratamento térmico de endurecimento por precipitação é a seguinte:

1. Tratamento térmico de solubilização: a liga Al-4% Cu é solubilizada a cerca de 515°C (ver o diagrama de fases Al-Cu da fig. 9.43).
2. Têmpera: a liga solubilizada é arrefecida rapidamente em água à temperatura ambiente.
3. Envelhecimento: a liga solubilizada e temperada é envelhecida artificialmente no intervalo de temperatura 130 a 190°C.

FIGURA 9.42 Esquema de uma curva de envelhecimento (resistência mecânica ou dureza em função do tempo) a uma determinada temperatura, de uma liga endurecível por precipitação.

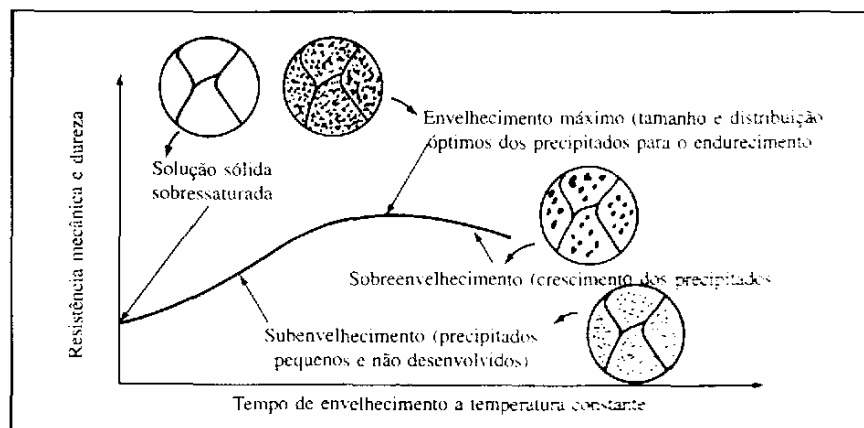
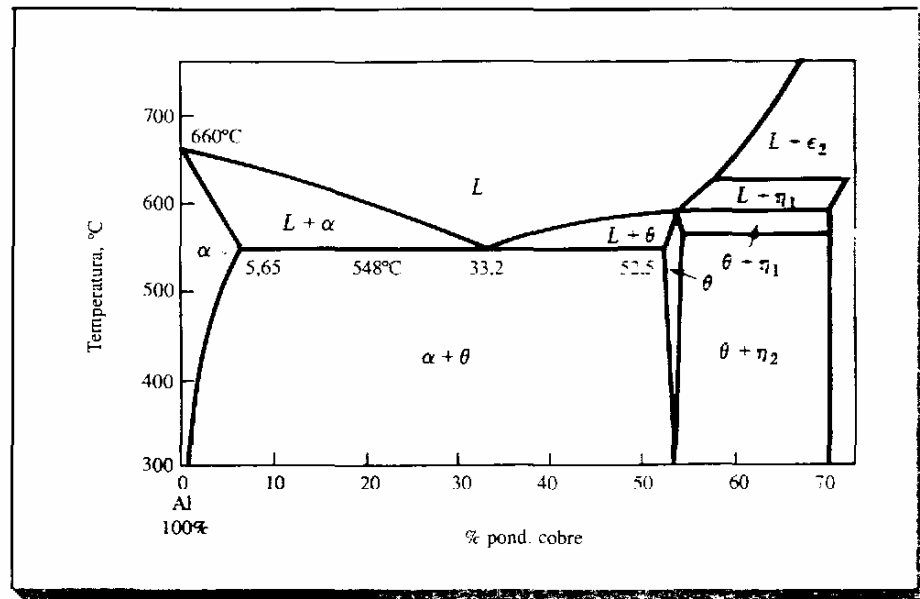


FIGURA 9.43 Parte extrema (região rica em alumínio) do diagrama alumínio-cobre. (K. R. Van Horn (ed.), "Aluminium", vol.1, American Society for Metals, 1967, p.372.)



Estruturas formadas durante o envelhecimento da liga Al-4% Cu No endurecimento por precipitação das ligas Al-4% Cu podem identificar-se sequencialmente cinco estruturas: (1) solução sólida supersaturada α , (2) zonas GP1, (3) zonas GP2 (também designadas por θ''), (4) fase θ' e (5) fase θ , CuAl_2 . Nem todas estas fases se formam a todas as temperaturas de envelhecimento. As zonas GP1 e GP2 formam-se a temperaturas de envelhecimento baixas, enquanto as fases θ e θ' se formam a temperaturas elevadas.

Zonas GP1. Estas zonas de pré-precipitados formam-se a temperaturas de envelhecimento baixas e são originadas pela segregação de átomos de cobre da solução sólida sobressaturada α . As zonas GP1 consistem em regiões segregadas, com a forma de discos de alguns átomos de espessura (0,4 a 0,6 nm) e aproximadamente 8 a 10 nm de diâmetro, que se formam nos planos {100} da matriz cúbica. Como os átomos de cobre têm um diâmetro cerca de 11% inferior ao diâmetro dos átomos de alumínio, a rede da matriz apresenta-se distorcida tetragonalmente em redor destas zonas. As zonas GP1 são *coerentes* com a rede da matriz, porque os átomos de cobre apenas substituem os átomos de alumínio na estrutura [fig. 9.43a(i)]. As zonas GP1 são detectadas no microscópio electrónico devido ao campo de deformações que geram (fig. 9.44a).

Zonas GP2 (fase θ''). Estas zonas também têm uma estrutura tetragonal e são coerentes com os planos {100} da matriz da liga Al-4% Cu. O tamanho destas zonas varia, com o prosseguimento do envelhecimento, de 1 a 4 nm de espessura e de 10 a 100 nm de diâmetro (fig. 9.44b).

Fase θ' . Esta fase forma-se por nucleação heterogénea, especialmente nas deslocações, e é incoerente com a matriz. Um precipitado incoerente é

FIGURA 9.43a Comparação esquemática da natureza de (i) um precipitado coerente e de (ii) um precipitado incoerente. O primeiro está associado a uma elevada energia de deformação e a baixa energia de superfície; o segundo a uma baixa energia de deformação e elevada energia de superfície.

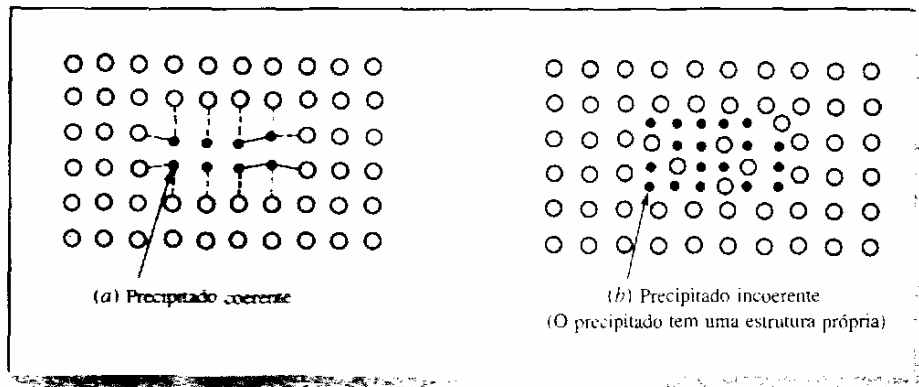


FIGURA 9.44 Microestruturas das ligas Al-4% Cu envelhecidas. (a) Al-4% Cu aquecida a 540°C, temperada em água e envelhecida durante 16 h a 130°C. As zonas GP têm a forma de discos, paralelos aos planos {100} da matriz CFC, com alguns átomos de espessura e cerca de 100 Å de diâmetro. São visíveis apenas discos com uma orientação cristalográfica. (Fotomicrografia obtida em microscópio electrónico; ampliação 1 000 000×.) (b) Al-4% Cu solubilizada a 540°C, temperada em água e envelhecida durante um dia a 130°C. Esta fotomicrografia de lâminafina mostra o campo de deformação gerado pelas zonas coerentes GP2. As regiões escuras que rodeiam essas zonas são causadas pelo campo de deformação. (Fotomicrografia obtida em microscópio electrónico; ampliação 800 000×.) (c) Liga Al-4% Cu solubilizada a 540°C, temperada em água e envelhecida durante três dias a 200°C. Esta fotomicrografia de lâminafina permite observar a fase incoerente e metaestável θ' que se forma por nucleação heterogênea e crescimento. (Fotomicrografia obtida em microscópio electrónico; ampliação 25 000×.) (J. Nutting e R. G. Baker, "The Microstructure of Metals", Institute of Metals, 1965, pp 65 e 67.)



aquele em que as partículas do precipitado têm uma estrutura cristalina diferente da estrutura da matriz [fig. 9.43a(ii)]. A fase θ tem estrutura tetragonal e espessura de 10 a 150 nm (fig.9.44c).

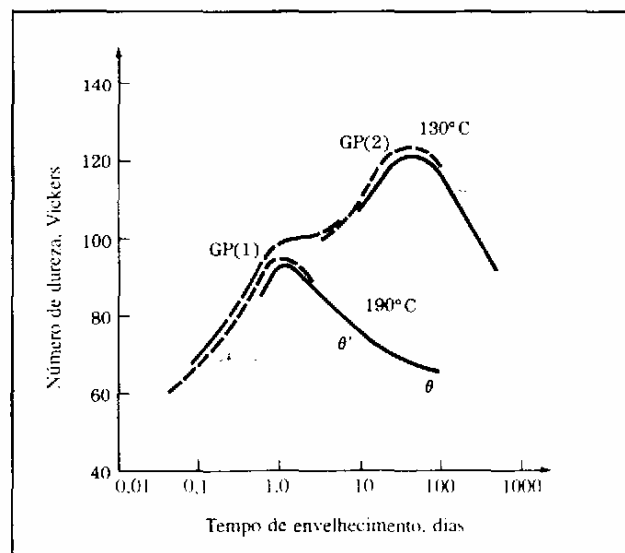
Fase θ . A fase de equilíbrio θ é incoerente e tem a composição CuAl_2 . Esta fase tem estrutura tetragonal de corpo centrado ($a=0,607$ nm e $c=0,487$ nm) e forma-se a partir da fase θ' ou directamente a partir da matriz.

A sequência geral de precipitação em ligas binárias alumínio-cobre pode ser representada por

Solução sólida sobressaturada \rightarrow zonas GP1 \rightarrow
zonas GP2 (fase θ') $\rightarrow \theta \rightarrow \theta$ (CuAl_2)

Correlação entre a estrutura e a dureza numa liga Al-4% Cu Na fig. 9.45, estão representadas as curvas de dureza em função do tempo de envelhecimento de uma liga Al-4% Cu envelhecida a 130°C e a 190°C. A 130°C formam-se zonas GP1 e a dureza da liga aumenta pelo facto de se impedir o movimento de deslocações. O envelhecimento subsequente a 130°C produz zonas GP2, responsáveis por um aumento ainda maior da dureza, pois o movimento das deslocações torna-se ainda mais difícil. Atinge-se um máximo de dureza com a continuação do envelhecimento a 130°C, devido à formação da fase θ . O envelhecimento para além do ponto de dureza máxima dá origem à dissolução das zonas GP2 e ao crescimento da fase θ , provocando diminuição da dureza da liga. No envelhecimento da liga Al-4% Cu a 190°C, não se formam zonas de GP1, porque esta temperatura está acima da linha solvus de GP1. Para tempos de envelhecimento mais longos, à temperatura de 190°C, forma-se a fase de equilíbrio θ .

FIGURA 9.45 Correlação entre a estrutura e a dureza de uma liga Al-4% Cu envelhecida a 130°C e a 190°C. (J. M. Silcock, T. J. Heal e H. K. Hardy publicado em K. R. Van Horn (ed.), "Aluminum", vol.1, American Society for Metals, 1967, p.123.)



Problema resolvido 9.6

Calcule a percentagem ponderal teórica da fase θ que se pode formar a 27°C (temperatura ambiente) quando uma amostra da liga Al–4,50 % pond. Cu é arrefecida muito lentamente desde 548°C. Admita que a solubilidade no estado sólido do Cu no Al a 27°C é 0,02 % pond., e que a fase θ contém 54,0 % pond. Cu.

Resolução:

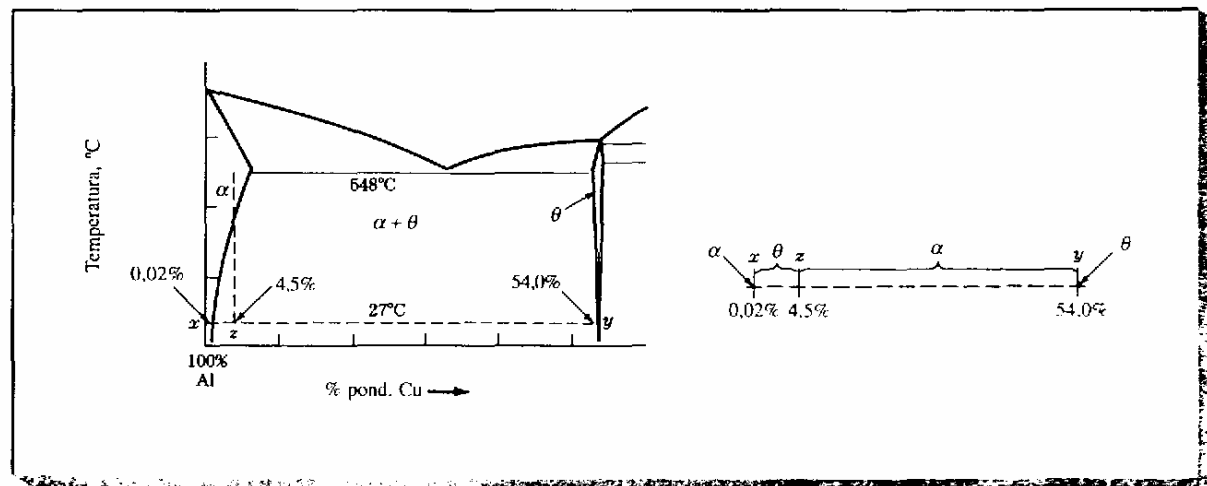
Primeiro, desenha-se uma linha conjugada xy a 27°C no diagrama Al–Cu, entre as fases α e θ , tal como se indica na fig. PR9.5a. Em seguida, marca-se o ponto z com a composição 4,5% Cu. A proporção em peso da fase θ é dada pelo quociente entre xz e o comprimento total da linha conjugada xy (fig. PR9.5b). Então,

$$\% \text{ pond. } \theta = \frac{4,50 - 0,02}{54,0 - 0,02} (100\%) = \frac{4,48}{53,98} (100\%) = 8,3\% <$$

Propriedades gerais e produção do alumínio

Propriedades do alumínio importantes em engenharia O alumínio possui uma combinação de propriedades que o torna um material muito útil em engenharia. O alumínio tem densidade baixa (2,70 g cm³), sendo por isso muito utilizado em productos manufacturados de transporte. O alumínio tem também boa resistência à corrosão na maioria dos meios naturais, devido à estabilidade do filme de óxido que se forma na sua superfície. Muito embora o alumínio puro apresente baixa resistência mecânica, as ligas de alumínio podem ter resistências até cerca de 690 MPa. O alumínio não é tóxico, sendo extensivamente usado em recipientes

FIGURA PR9.5 (a) Diagrama de fases Al–Cu com indicação da linha conjugada xy a 27°C e do ponto z localizado a 4,5% Cu. (b) Linha conjugada xy separada do diagrama, indicando-se o segmento xz , que representa a fracção em peso da fase θ .



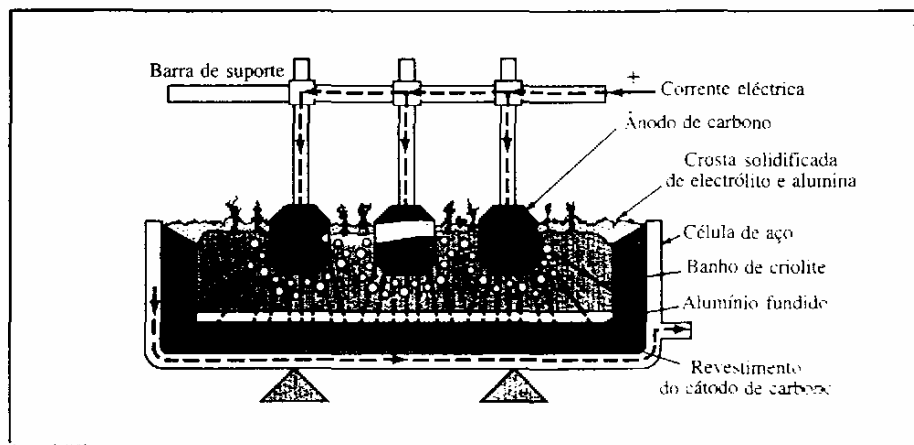
e embalagens para alimentos. O alumínio é muito usado na indústria eléctrica devido às suas propriedades eléctricas. O preço relativamente baixo do alumínio (2,11 US\$/kg, em 1989), aliado às muitas propriedades úteis, fazem com que este metal tenha grande importância industrial.

Produção de alumínio O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, aparecendo sempre combinado com outros elementos, como o ferro, o oxigénio e o silício. A bauxite, que consiste essencialmente em óxidos de alumínio hidratados, é o minério comercialmente mais importante na produção de alumínio. No processo Bayer, a bauxite reage com hidróxido de sódio a temperatura elevada e o alumínio do minério é convertido em aluminato de sódio. Depois da separação dos elementos insolúveis, o hidróxido de alumínio é precipitado a partir da solução de aluminato. O hidróxido de alumínio é parcialmente seco e depois calcinado, dando óxido de alumínio Al_2O_3 .

O óxido de alumínio é dissolvido num banho de criolite (Na_3AlF_6) fundida e electrolizado numa célula electrolítica (fig. 9.46), usando ânodos e cátodos de carbono. No processo de electrólise, forma-se alumínio metálico no estado líquido que se deposita no fundo da célula e que é periodicamente retirado. O alumínio retirado da célula tem normalmente 99.5 a 99.9% de alumínio, sendo o ferro e o silício as principais impurezas.

O alumínio que sai das células electrolíticas é colocado em grandes fornos revestidos por refractários, onde é refinado antes do vazamento. Elementos de liga e lingotes de alumínio enriquecidos com elementos de liga podem também ser fundidos e misturados na carga do forno. Na operação de refinamento, o metal líquido é purificado com cloro gasoso, de modo a remover o hidrogénio gasoso dissolvido, seguindo-se a remoção da camada superficial de metal líquido para retirar o metal oxidado. Depois de o material ter sido desgaseificado e removida a camada líquida à superfície, é separado e vazado em lingotes para refusão ou em

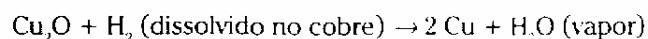
FIGURA 9.46 Célula electrolítica usada na produção de alumínio. (Por cortesia de Aluminum Company of America.)



lingotes nas formas primárias, por exemplo, lingotes para chapa ou extrusão destinados a fabrico posterior.

9.6 LIGAS DE COBRE

Propriedades gerais do cobre	O cobre é um metal muito importante em engenharia, sendo extensivamente usado quer cobre não-ligado, quer combinado com outros metais, formando ligas. O cobre não-ligado possui uma combinação extraordinária de propriedades para aplicações industriais. Algumas destas propriedades são a elevada condutividade térmica e eléctrica, boa resistência à corrosão, facilidade de fabrico, resistência à tracção média, propriedades de recozimento controláveis e boas características gerais de brazagem e união. Ligas como os latões e os bronzes permitem atingir resistências mecânicas elevadas, indispensáveis em muitas aplicações de engenharia.
Produção do cobre	A maior parte do cobre é extraído a partir de minérios que contêm sulfuretos de cobre e de ferro. Os concentrados de sulfureto de cobre obtidos a partir de minérios pobres são submetidos a fusão redutora num forno de reverbero para produzir o mate, mistura de cobre e sulfureto de ferro, o qual é separado da escória (material de desperdício). O sulfureto de cobre do mate é depois convertido quimicamente em cobre impuro ou cobre poroso (98%+Cu), por sopragem de ar no mate. O sulfureto de ferro é oxidado e depois escorificado durante esta operação. Subsequentemente, a maior parte das impurezas do cobre poroso são removidas sob a forma de escórias num forno de afinação. Este cobre refinado chama-se <i>cobre maleável resistente</i> e, embora possa ser usado em algumas aplicações, a maior parte é posteriormente refinada electroliticamente para produzir <i>cobre electrolítico maleável resistente</i> 99.95% ou <i>cobre EMR</i> (<i>cobre ETP = electrolytic tough-pitch copper</i>).
Classificação das ligas de cobre	Nos Estados Unidos da América, as ligas de cobre são classificadas de acordo com as normas da Copper Development Association (CDA). De acordo com estas normas, os números C10100 a C79900 designam as ligas para trabalho mecânico, e os números de C80000 a C99900 designam as ligas para fundição.
Ligas de cobre para trabalho mecânico	Cobre não-ligado O cobre não-ligado é um metal importante em engenharia e como possui elevada condutividade eléctrica é usado em larga escala na indústria eléctrica. O cobre electrolítico (EMR) é o mais barato dos cobs industriais e é usado na produção de fio, varão, chapa grossa e banda. O cobre EMR tem uma concentração nominal de oxigénio de 0,04%. O oxigénio é praticamente insolúvel no cobre EMR e forma Cu ₂ O interdendrítico quando o cobre é vazado. Para a maioria das aplicações, o oxigénio no cobre EMR é uma impureza sem importância. No entanto, se o cobre EMR for aquecido a uma temperatura acima de aproximadamente 400°C numa atmosfera contendo hidrogénio, o hidrogénio pode difundir-se no cobre sólido e reagir com o Cu ₂ O disperso internamente, formando-se vapor de água de acordo com a reacção



As moléculas grandes de água formadas durante a reacção não se difundem rapidamente e formam cavidades internas, em particular nos limites de grão, o que torna o cobre frágil.

Para evitar a fragilização pelo hidrogénio causada pelo Cu_2O , faz-se reagir o oxigénio com o fósforo para formar pentóxido de fósforo (P_2O_5 – liga C12200). Outra maneira de se evitar a fragilização pelo hidrogénio consiste na eliminação do oxigénio do cobre EMR efectuando o vazamento em atmosfera redutora controlada. O cobre produzido por este método chama-se *cobre desoxigenado de elevada condutividade* (OFHC = *oxygen-free high-conductivity copper*) sendo designado por C10200.

Ligas de cobre-zinco Os latões cobre-zinco são uma família de ligas de cobre com adição de zinco entre 5 e 40%. O cobre forma soluções sólidas substitucionais com o zinco, até um teor de 35% de zinco, como se pode verificar pela região da fase alfa do diagrama de fases Cu–Zn (fig. 8.25). Quando se atingem teores de aproximadamente 40% de zinco, formam-se ligas com duas fases, alfa e beta.

A microestrutura de um latão monofásico alfa consiste numa solução sólida alfa, como se pode ver para uma liga 70% Cu–30% Zn (C26000, latão para cartuchos). A microestrutura do latão 60% Cu–40% Zn (C28000, metal de Muntz) é formada por duas fases, alfa e beta.

Pequenas quantidades de chumbo (0,5 a 3%) são adicionadas a alguns latões Cu–Zn para melhorar a maquinabilidade. O chumbo é praticamente insolúvel no cobre sólido e distribui-se nos latões com chumbo sob a forma de pequenos glóbulos.

Estas ligas têm resistências médias (de 234 a 374 MPa) no estado recozido e podem ser deformadas a frio, de modo a aumentar a resistência.

Bronzes cobre-estanho As ligas cobre-estanho, que são correctamente designadas por *bronzes de estanho*, (muito embora por vezes sejam chamadas bronzes de fósforo), são produzidas por adição de 1 a 10% de estanho ao cobre, formando-se ligas endurecidas por solução sólida. Os bronzes de estanho para trabalho mecânico têm maior resistência que os latões Cu–Zn, especialmente no estado deformado a frio, e melhor resistência à corrosão, mas são mais caros. As ligas Cu–Sn para fundição contêm até cerca de 16% de estanho e são usadas para rolamentos e peças para engrenagens de alta resistência mecânica. Quantidades elevadas de estanho (de 5 a 10%) são adicionadas a estas ligas para obter boa lubrificação em superfícies de rolamentos.

Ligas cobre-berílio As ligas cobre-berílio contêm 0,6 a 2% Be, sendo adicionado cobalto em quantidades entre 0,2 a 2,5%. Estas ligas endurecíveis por precipitação podem ser tratadas termicamente e deformadas a frio, de modo a obter resistências à tracção muito elevadas, por exemplo 1463 MPa, que é a resistência mais elevada das ligas de cobre comerciais. As ligas Cu–Be são usadas em ferramentas para a indústria química que requerem elevada dureza e resistência a descargas eléctricas. A excelente resistência à corrosão, as boas propriedades de fadiga e a resistência destas ligas, estão na origem da sua aplicação em molas, engrenagens, diafragmas e válvulas. Têm, porém, a desvantagem de ser materiais relativamente caros.

19 – Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são seleccionados como materiais para engenharia, principalmente devido à sua excelente resistência à corrosão em diversos meios. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se ao seu elevado teor em crómio. Para tornar inoxidável um “aço inoxidável” é necessário que contenha, no mínimo, um teor de 12% de crómio (Cr). De acordo com a teoria clássica, o crómio forma um óxido superficial que protege da corrosão a liga ferro-crómio que se encontra por debaixo desse óxido. Para que se produza o óxido protector, o aço inoxidável tem de ser exposto a agentes de oxidação.

De um modo geral, há quatro tipos principais de aços inoxidáveis: ferríticos, martensíticos, austeníticos e endurecidos por precipitação. Apenas os três primeiros tipos serão abordados brevemente nesta secção.

Aços inoxidáveis ferríticos Os aços inoxidáveis ferríticos são essencialmente ligas binárias ferro-crómio, contendo cerca de 12 a 30% Cr. São denominados ferríticos, porque a sua estrutura mantém-se essencialmente ferrítica (CCC, do tipo ferro- α) após os tratamentos térmicos normais. O crómio, que também tem estrutura CCC, como a ferrite- α , alarga a região da fase α e reduz a região da fase γ . Como consequência, forma-se um “anel γ ” no diagrama de fases Fe-Cr, que o divide em regiões CFC e CCC. Os aços inoxidáveis ferríticos, como contêm teores superiores a 12% de crómio, não sofrem em arrefecimento a transformação CFC para CCC, e por arrefecimento desde temperaturas elevadas obtêm-se soluções sólidas de crómio no ferro- α .

Os aços inoxidáveis ferríticos são relativamente baratos, porque não contêm níquel. São usados principalmente como materiais gerais de construção, em que se requer boa resistência à corrosão e ao calor.

A presença de carbonetos neste aço reduz, em certa medida, a resistência à corrosão. Recentemente, têm sido desenvolvidos novos aços ferríticos, com baixos teores de carbono e de azoto, de modo a aumentar a resistência à corrosão.

Aços inoxidáveis martensíticos Os aços inoxidáveis martensíticos são fundamentalmente ligas Fe-Cr, contendo 12 a 17% de crómio, com carbono suficiente (0,15 a 1,0%) para que se possa formar uma estrutura martensítica por têmpera da fase austenítica. Estas ligas designam-se por martensíticas, porque têm a capacidade de desenvolver uma estrutura martensítica quando sofrem um tratamento térmico de austenitização e têmpera. Como a composição dos aços inoxidáveis martensíticos é ajustada para otimizar

a resistência mecânica e a dureza. a resistência à corrosão destes aços é relativamente baixa quando comparada com a dos aços do tipo ferrítico e austenítico.

O tratamento térmico a que se submetem os aços inoxidáveis martensíticos para aumentar a sua resistência mecânica e tenacidade é essencialmente o mesmo que se efectua para os aços-carbono e para os aços de baixa liga. Isto é, a liga é austenitizada, arrefecida rapidamente para se formar uma estrutura martensítica, e depois revenida para aliviar tensões e aumentar a tenacidade. A elevada temperabilidade das ligas de Fe com teores entre 12 e 17 % Cr permite eliminar a têmpera em água e permite obter uma estrutura martensítica com menores velocidades de arrefecimento.

O aço inoxidável 410 com 12% Cr é um aço inoxidável martensítico com baixa resistência mecânica, sendo de utilização geral para tratamento térmico, por exemplo para orgaos de máquinas, veios de bombas, parafusos e revestimentos metálicos.

Se o teor em carbono das ligas Fe–Cr aumentar até cerca de 1% C, o domínio γ aumenta. Como consequência, as ligas Fe–Cr com cerca de 1% C podem conter aproximadamente 16% Cr sem perder a capacidade de produzir uma estrutura martensítica após austenitização e têmpera. A liga 440C com 16% Cr e 1% C é o aço inoxidável martensítico que tem a maior dureza de todos os aços resistentes à corrosão. A sua elevada dureza deve-se à matriz martensítica dura e à presença de elevada concentração de carbonetos primários.

Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são essencialmente ligas ternárias ferro-crómio-níquel, contendo cerca de 16 a 25% Cr e 7 a 20% Ni. Estas ligas designam-se por austeníticas, porque a sua estrutura permanece austenítica (CFC, tipo ferro- γ) às temperaturas normais dos tratamentos térmicos. A presença de níquel, que tem

uma estrutura cristalina CFC, permite que a estrutura CFC se mantenha à temperatura ambiente. A elevada capacidade de deformação dos aços inoxidáveis austeníticos deve-se à sua estrutura cristalina CFC.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem normalmente melhor resistência à corrosão do que os aços ferríticos e austeníticos, porque os carbonetos podem ficar retidos em solução sólida, por meio de arrefecimento rápido a partir de temperaturas elevadas. No entanto, se estas ligas forem posteriormente soldadas ou arrefecidas lentamente, a partir de temperaturas elevadas, no intervalo de 870 a 600°C, podem tornar-se susceptíveis de corrosão intergranular, porque há precipitação de carbonetos com crómio nos limites de grão. Esta dificuldade pode ser ultrapassada até certo ponto, quer através da diminuição do teor de carbono para cerca de 0,03% C (liga tipo 304L), quer através da adição de elementos de liga, como o nióbio (liga do tipo 347), que se combinam com o carbono da liga (ver a secção 12.5 sobre corrosão intergranular).

20 – Ferros Fundidos

Propriedades gerais Os ferros fundidos são uma família de ligas ferrosas com uma larga gama de propriedades e, tal como o nome indica, têm o objectivo de ser fundidas na forma desejada, em vez de serem trabalhadas no estado sólido. Contrariamente aos aços, que contêm normalmente teores de carbono inferiores a 1%, os ferros fundidos têm, em geral, 2 a 4% de carbono e 1 a 3% de silício. Podem estar presentes outros elementos de liga para controlar ou modificar certas propriedades.

Os ferros fundidos são excelentes ligas para fundição, porque se fundem facilmente, são muito fluidas no estado líquido e não formam filmes superficiais indesejáveis quando vazados. Durante o vazamento e o arrefecimento, os ferros fundidos solidificam com contracções baixas a moderadas. Estas ligas têm uma extensa gama de resistências mecânicas e de durezas e, na maior parte dos casos, são fáceis de maquinar. Por adição de elementos de liga, pode obter-se excelente resistência ao desgaste, à abrasão e à corrosão. No entanto, os ferros fundidos têm resistência ao impacto e ductilidade relativamente baixas, o que limita a sua utilização em algumas aplicações. A vasta utilização industrial dos ferros fundidos deve-se essencialmente ao seu baixo custo, comparado com outros materiais, e à versatilidade das suas propriedades de engenharia.

Tipos de ferros fundidos Podem-se distinguir quatro tipos ou categorias diferentes de ferros fundidos, consoante a distribuição do carbono na microestrutura: *branco*, *cinzento*, *maleável* e *dúctil*. Os *ferros fundidos de alta liga* são uma quinta categoria de ferros fundidos. Porém, como as composições dos ferros fundidos se sobrepõem, os ferros fundidos não podem ser distinguidos entre si por análise da composição química. Na tabela 9.13, indicam-se as gamas de composição para os quatro ferros fundidos básicos, e na tabela 9.14 apresentam-se algumas das suas propriedades mecânicas típicas em tracção, e as aplicações.

TABELA 9.13 Intervalos de composição química dos ferros fundidos típicos não-ligados

Elemento	Ferro fundido cinzento %	Ferro fundido branco %	Ferro fundido maleável (ferro fundido branco) %	Ferro fundido dúctil %
Carbono	2,5–4,0	1,8–3,6	2,00–2,60	3,0–4,0
Silício	1,0–3,0	0,5–1,9	1,10–1,60	1,8–2,8
Manganês	0,25–1,0	0,25–0,80	0,20–1,00	0,10–1,00
Enxofre	0,02–0,25	0,06–0,20	0,04–0,18	0,03 max
Fósforo	0,05–1,0	0,06–0,18	0,18 max	0,10 max

Fonte: C. F. Walton (ed), "Iron Castings Handbook," Iron Castings Society, 1981.

Ferro fundido branco O ferro fundido branco forma-se quando parte do carbono da liga fundida forma carboneto de ferro em vez de grafite, após solidificação. No estado vazado, a microestrutura de um ferro fundido branco não-ligado contém grandes quantidades de carbonetos de ferro numa matriz perlítica (fig. 9.57). Os ferros fundidos brancos são assim designados porque, ao fraturarem originam uma superfície de fratura "branca" ou brilhante ("cristalina"). Para que o carbono esteja na forma de carboneto de ferro nos ferros fundidos brancos, é necessário que o teor de carbono e de silício seja relativamente baixo (isto é, 2,5–3,0% C e 0,5–1,5% Si), e que a velocidade de solidificação seja elevada.

Os ferros fundidos brancos são usados essencialmente pela sua excelente resistência ao desgaste e à abrasão. A grande quantidade de carbonetos de ferro na estrutura é responsável pela boa resistência ao desgaste. Os ferros fundidos brancos são usados como matéria-prima dos ferros fundidos maleáveis.

Ferro fundido cinzento O ferro fundido cinzento forma-se quando o teor de carbono da liga excede a quantidade que se dissolve na austenite, precipitando sob a forma de lamelas de grafite. Quando uma peça de ferro fundido cinzento (solidificado) fratura, a superfície de fratura aparece cinzenta devido à grafite exposta.

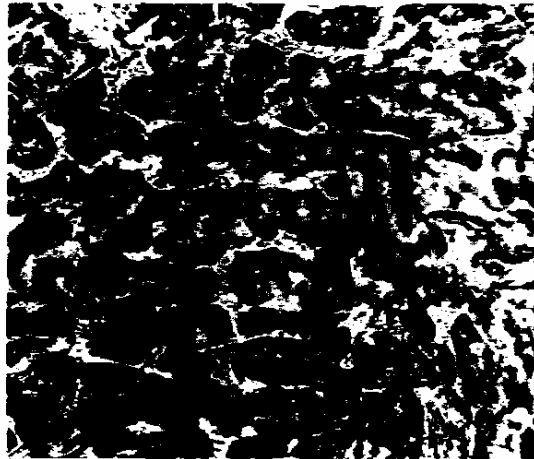
O ferro fundido cinzento é um material importante em engenharia, porque tem baixo custo, bem como propriedades úteis, incluindo maquinabilidade, excelente a níveis de dureza que permitem boa resistência ao desgaste, resistência a escoriações sob condições de lubrificação deficiente e excelente capacidade de amortecimento de vibrações.

Composição e microestrutura Os ferros fundidos cinzentos não-ligados contêm normalmente 2,5 a 4% C e 1 a 3% Si, tal como está indicado na tabela 9.13. Como o silício é um elemento estabilizador da grafite, adicionam-se teores elevados de silício aos ferros fundidos para promover a formação de grafite. A velocidade de solidificação é também um factor importante que determina a quantidade de grafite formada. Velocidades de solidificação moderadas e baixas favorecem a formação de grafite. A velocidade de solidificação afecta também o tipo de matriz

TABELA 9.14 Propriedades mecânicas típicas e aplicações dos ferros fundidos

Designação e número da liga	Composição química % pond.	Estado	Microestrutura	Resistência à tração MPa	Tensão de cedência MPa	Alongamento %	Aplicações típicas
Ferros fundidos cinzentos							
Ferrítico (G2500)	3,4 C; 2,2 Si; 0,7 Mn	Recozido	Matriz ferrítica	179	Cilindros pequenos, cabeças de cilindros, discos de embraiagens.
Perlítico (G3500)	3,2 C; 2,0 Si; 0,7 Mn	Vazado	Matriz perlítica	252	Cilindros para camiões e tractores, caixas de engrenagens pesadas.
Perlítico (G4000)	3,3 C; 2,2 Si; 0,7 Mn	Vazado	Matriz perlítica	293	Vazados para motores diesel.
Ferros fundidos maleáveis							
Ferrítico (32510)	2,2 C; 1,2 Si; 0,04 Mn	Recozido	Carbono revenido e ferrite	345	224	10	Utilizações gerais de engenharia, com boa maquinabilidade.
Perlítico (45008)	2,4 C; 1,4 Si; 0,75 Mn	Recozido	Carbono revenido e ferrite	440	310	8	Utilizações gerais de engenharia, com tolerâncias dimensionais especificadas.
Martensítico (M7002)	2,4 C; 1,4 Si; 0,75 Mn	Temperado e revenido	Martensite revenida	621	438	2	Peças com elevada resistência mecânica; bielas e juntas de transmissão homocinéticas.
Ferros fundidos dúcteis							
Ferrítico (60-40-18)	3,5C; 2,2 Si	Recozido	Ferrítica	414	276	18	Peças vazadas sob pressão, como válvulas e corpos de bombas.
Perlítico	3,5 C; 2,2 Si	Vazado	Ferrítica-perlítica	552	379	6	Eixos de manivelas, engrenagens, e esferas de rolamentos.
Martensítico (120-90-02)	3,5 C; 2,2 Si	Temperado e revenido	Martensítica	828	621	2	Rodas dentadas, engrenagens, esferas de rolamentos e guias.

FIGURA 9.57 Micro-estrutura de um ferro fundido branco. O constituinte branco é o carboneto de ferro. As áreas cinzentas são perlite não resolvida. (Reagente de contração: nital 2%; ampliação 100×.) (Por cortesia da Central Foundry.)



formada nos ferros fundidos cinzentos. Velocidades de arrefecimento moderadas favorecem a formação de uma matriz perlítica, enquanto que velocidades de arrefecimento baixas favorecem o aparecimento de uma matriz ferrítica. Para se obter uma matriz totalmente ferrítica num ferro cinzento não-ligado, o ferro fundido é geralmente recozido para permitir que o carbono que permaneceu na matriz se deposite nas lamelas de grafite, deixando a matriz completamente ferrítica.

A fig. 9.58 mostra uma microestrutura de um ferro fundido cinzento não-ligado, após vazamento, em que se podem observar lamelas de grafite numa matriz de ferrite e perlite misturadas. Na fig. 9.59, apresenta-se uma fotomicrografia obtida no microscópio electrónico de varrimento de um ferro fundido cinzento hipereutético com a matriz removida por ataque químico.

Ferro fundido dúctil

Os ferros fundidos dúcteis (por vezes chamados ferros fundidos com *grafite nodular ou esferoidal*) combinam as vantagens de processamento dos ferros fundidos cinzentos com as propriedades de engenharia dos aços. O ferro fundido dúctil apre-

FIGURA 9.58 Ferro fundido cinzento da classe 30, tal como vazado num molde de areia. A estrutura contém lamelas de grafite do tipo A numa matriz com 20% de ferrite "limpa" (constituente claro) e 80% de perlite (constituente escuro). (Reagente de contração: nital 3%; ampliação 100×.) ("Metals Handbook", vol.7, 8.ª ed., American Society for Metals, p.1972, p.82.)



FIGURA 9.59

Fotomicrografia obtida no microscópio electrónico de varrimento de um ferro fundido cinzento hipereutético com a matriz removida por ataque químico, permitindo ver o arranjo espacial da grafite do tipo B. (Reagente de contrastação: 3:1 metilacetato-bromo líquido; ampliação 130×.) (*"Metals Handbook"*, vol.7, 8.^a ed., American Society for Metals, p.1972, p. 82.)



senta boa fluidez, boa aptidão ao vazamento, excelente maquinabilidade e boa resistência ao desgaste. Adicionalmente, o ferro fundido dúctil tem algumas propriedades semelhantes às dos aços, como elevada resistência mecânica, tenacidade, ductilidade, deformabilidade a quente e temperabilidade.

Composição e microestrutura As propriedades excepcionais de engenharia dos ferros fundidos dúcteis devem-se à presença de nódulos esféricos de grafite na sua estrutura interna, tal como se pode observar nas microestruturas das figs. 9.60 e 9.61. A existência de uma matriz relativamente dúctil entre os nódulos permite que ocorra uma deformação significativa sem fractura.

FIGURA 9.60 Ferro dúctil perlítico da classe 80-55-06 tal qual vazado. Nódulos de grafite (esferulites) envolvidos por ferrite "limpa" (estrutura de olho-de-boi) numa matriz de perlite. (Reagente de contrastação: nital 3%; ampliação 100×.) (*"Metals Handbook"*, vol.7, 8.^a ed., American Society for Metals, p.1972, p.88.)

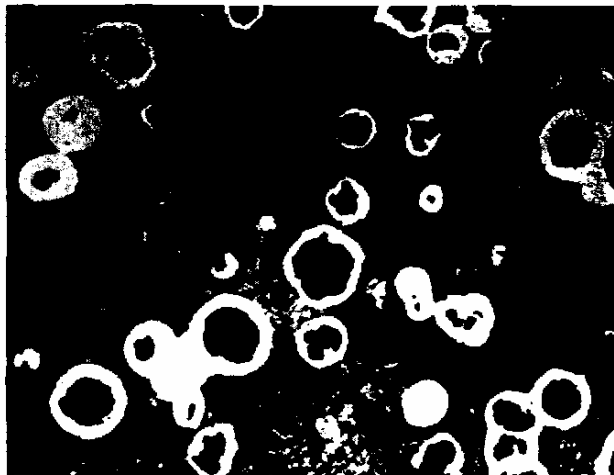


FIGURA 9.61

Fotomicrografia obtida no microscópio electrónico de varrimento de um ferro dúctil perlítico, vazado, com a matriz removida por ataque químico de modo a poder ver-se a grafite secundária e a ferrite olho-de-boi que rodeia os nódulos primários de grafite. (Reagente de contrastação: 3:1 metil-acetato e bromo líquido; ampliação 130×.) (*"Metals Handbook"*, vol.7, 8.^a ed., American Society for Metals, p.1972, p. 88.)



A composição dos ferros fundidos dúcteis não-ligados é semelhante à composição dos ferros cinzentos, no que respeita aos teores de carbono e silício. Como se pode verificar na tabela 9.13, o teor de carbono do ferro dúctil não-ligado varia entre 3,0 a 4,0% C, e o teor de silício varia entre 1,8 a 2,8% Si. Os teores de enxofre e fósforo nos ferros dúcteis de alta qualidade devem ser mantidos com valores muito baixos, no máximo 0,03% S e 0,1% P, o que é aproximadamente 10 vezes inferior aos níveis máximos nos ferros fundidos cinzentos. Outras impurezas devem também ser mantidas a níveis baixos, porque interferem com a formação dos nódulos de grafite nos ferros fundidos dúcteis.

Os nódulos esféricos do ferro fundido dúctil formam-se durante a solidificação a partir do ferro líquido, porque os níveis de enxofre e oxigénio do ferro são reduzidos a valores muito baixos, através da adição de magnésio ao metal, antes de este ser vazado. O magnésio reage com o enxofre e com o oxigénio, pelo que estes elementos não podem interferir na formação de nódulos esféricos.

A microestrutura dos ferros fundidos dúcteis não-ligados é geralmente do tipo olho-de-boi, como a da fig. 9.60. Esta estrutura consiste em nódulos "esféricos" de grafite rodeados por ferrite "limpa", numa matriz de perlite. Podem obter-se outras estruturas de vazamento, com matrizes totalmente ferríticas ou perlíticas, por adição de elementos de liga. Também se podem efectuar tratamentos térmicos subsequentes para alterar a estrutura vazada de olho-de-boi e consequentemente as propriedades mecânicas dos ferros fundidos dúcteis vazados, como se indica na fig. 9.62.

Ferro fundido maleável

Composição e microestrutura Os ferros fundidos maleáveis são inicialmente vazados como ferros fundidos brancos, os quais contêm grandes quantidades de carbonetos de ferro e não têm grafite. As composições químicas dos ferros fundidos maleáveis estão, portanto, restringidas às composições que formam ferros fun-

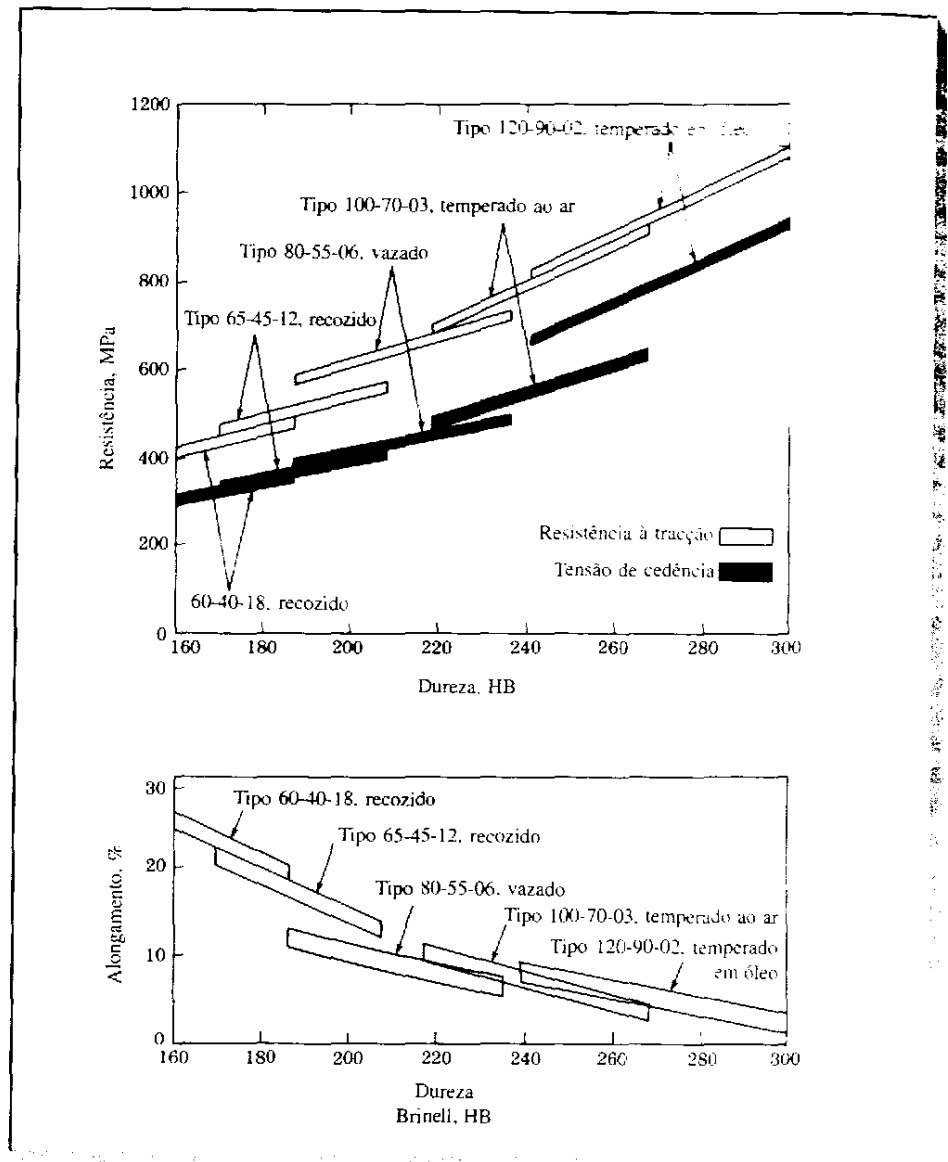
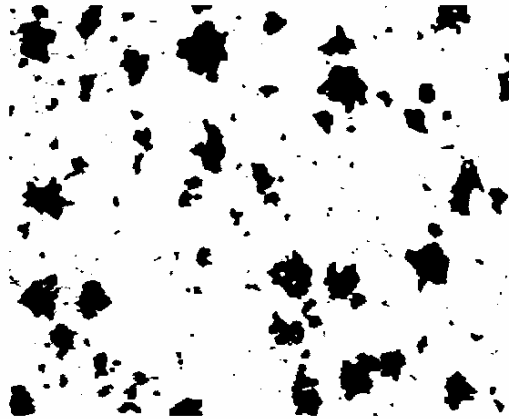


FIGURA 9.62 Propriedades em tração de ferros fundidos dúcteis em função da dureza. ("Metals Handbook", vol. 1, 9.ª ed., American Society for Metals, p. 1978, p. 36.)

didos brancos. Os teores de carbono e silício dos ferros fundidos maleáveis variam entre 2,0 e 2,6% C com 1,1 a 1,6% Si, como se indica na tabela 9.13.

Para se obter uma estrutura de ferro maleável, aquecem-se as peças fundidas frias de ferro branco num forno de maleabilização, para transformar o carboneto de ferro do ferro fundido branco em grafite e ferro. No ferro fundido maleável, a grafite tem a forma de agregados irregulares de nódulos, a que se chama *carbono de "revenido"*. A fig. 9.63 é uma microestrutura de um ferro fundido maleável ferrítico, em que se pode observar carbono de "revenido" numa matriz de ferrite.

FIGURA 9.63 Microestrutura de um ferro fundido maleável ferrítico (classe M3210), recozido em duas etapas: 4 h de permanência a 954°C, arrefecimento a 704°C durante 6 h e arrefecimento ao ar. Nódulos de grafite ("carbono de revenido") numa matriz de ferrite granular. (Reagente de contrastação: nital 2%; ampliação 100×.) ("Metals Handbook", vol.7, 8.^a ed., American Society for Metals, p.1972, p.95.)



Os ferros fundidos maleáveis são materiais de engenharia importantes, porque têm boas propriedades, tais como aptidão ao vazamento, maquinabilidade, resistência mecânica moderada, tenacidade, resistência à corrosão para certas aplicações e ainda uniformidade, já que todas as peças vazadas são tratadas termicamente.

Tratamento térmico O tratamento térmico dos ferros brancos para obter ferros fundidos maleáveis é constituído por duas etapas:

1. **Grafitização.** Nesta etapa, as peças fundidas (vazadas) de ferro branco são aquecidas acima da temperatura eutectóide, em geral a cerca de 940°C, mantendo-se a essa temperatura durante 3 a 20 h, dependendo da composição, estrutura e tamanho da peça vazada. Neste estágio, o carboneto de ferro do ferro fundido branco transforma-se em "carbono de revenido" (grafite) e austenite.
2. **Arrefecimento.** Nesta etapa, a austenite do ferro fundido pode transformar-se num dos três tipos básicos de matriz: ferrite, perlite e martensite.

Ferro maleável ferrítico. Para que se obtenha uma matriz ferrítica, a peça vazada, após ter sido aquecida na primeira etapa, é arrefecida rapidamente até 740 a 760°C, e depois arrefecida lentamente com velocidade entre 3 e 11°C por hora. Durante o arrefecimento, a austenite transforma-se em ferrite e grafite, depositando-se a grafite nas partículas já existentes de carbono de "revenido".

Ferro maleável perlítico. Este ferro é produzido através do arrefecimento lento das peças vazadas, até cerca de 870°C, seguido de arrefecimento ao ar. Neste caso, o arrefecimento rápido transforma a austenite em perlite, pelo que se forma ferro maleável perlítico, que consiste em nódulos de carbono de "revenido" numa matriz de perlite.

Ferro maleável martensítico revenido. Este tipo de ferro maleável é obtido por arrefecimento no forno das peças vazadas até uma temperatura de têmpera de 845 a 870°C, manutenção durante 15 a 30 min para permitir a homogeneização, e têmpera em óleo agitado para se obter uma matriz martensítica. Finalmente, as peças fundidas são revenidas a uma temperatura entre 590 e 725°C para que se obtenham as propriedades mecânicas desejadas. A microestrutura final é, portanto, formada por nódulos de carbono de "revenido" numa matriz de martensite revenida.

21 - Materiais Poliméricos e Processos de Polimerização

Conceitos gerais sobre materiais plásticos

Origem

Latim - plásticus: aquilo que se molda

Grego - plastikos: relativo a dobras da argila.

Definição

Denomina-se por plástico, um diversificado grupo de materiais que, mesmo sendo sólidos na sua forma final, apresentam em alguma das fases de sua fabricação a forma plástica ou moldável e em cuja constituição se encontram substâncias orgânicas de grande massa molecular.

Monômeros e Polímeros

Monômeros: Mono = um só e Mero = simples. Os monômeros são moléculas pequenas e simples, essas moléculas quando submetidas a ação da temperatura, da pressão e de catalisadores formam as moléculas que constituem os plásticos.

Polímeros: são as macromoléculas formadas por monômeros. Alguns deles se apresentam de forma resinosa (resina).

Origem dos polímeros

Os polímeros são compostos obtidos da destilação de derivados de petróleo, da hulha, do gás natural, madeira, celulose, óleos vegetais, etc.

Polimerização (formação dos plásticos)

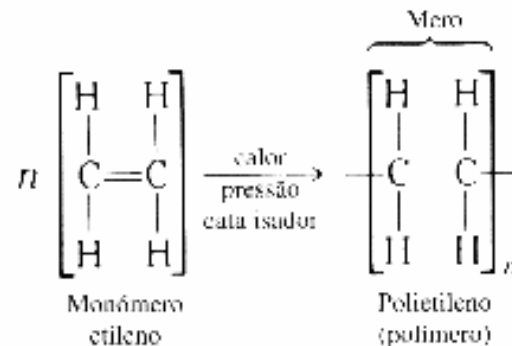
A produção dos plásticos consiste em tomar um destes monômeros, ou uma seleção de dois ou mais monômeros, e combinar suas moléculas a fim de originar moléculas maiores, constituídas de um número maior de pequenas moléculas unidas entre si. Esta combinação conjunta de monômeros, que origina moléculas maiores, é conhecida como polimerização e as moléculas produzidas recebem o nome de polímeros.

De um modo geral, quanto maior for a molécula do polímero, melhores propriedades físicas apresentará o plástico resultante. Daí a expressão altos polímeros.

Polimerização é um processo pelo qual os monômeros se agrupam entre si, através da aplicação de algumas condições básicas que são: pressão, temperatura ou a presença de catalisadores.

Grau de polimerização é o número de monômeros que formam cada macromolécula do polímero. Desta forma, um alto polímero é aquele cujo grau de polimerização(GP) apresenta alto peso molecular.

A reacção geral da polimerização em cadeia do monómero etileno em polietileno pode ser escrita sob a forma:



A subunidade de repetição (isto é, que se repete) na cadeia de um polímero chama-se *mero*. O mero do polietileno é $+\text{CH}_2-\text{CH}_2+$, como se indica na equação apresentada acima. Chama-se *grau de polimerização* (GP) da cadeia polimérica ao n da equação, e é igual ao número de subunidades ou meros da cadeia molecular do polímero. O GP médio do polietileno pode variar entre cerca de 3 500 e 25 000, correspondendo a massas moleculares médias entre 100 000 e 700 000 g/mol.

Problema resolvido 7.1

Se um determinado tipo de polietileno tiver uma massa molecular de 150 000 g/mol, qual é o seu grau de polimerização (GP)?

Resolução:

A unidade de repetição ou mero do polietileno é $+\text{CH}_2-\text{CH}_2+$. Este mero tem (por mole) uma massa de $4 \text{ átomos} \times 1 \text{ g} = 4 \text{ g}$ correspondente aos átomos de hidrogénio, mais a massa de $2 \text{ átomos} \times 12 \text{ g} = 24 \text{ g}$ correspondente aos átomos de carbono, o que faz um total de 28 g por cada mero de polietileno.

$$\begin{aligned} \text{GP} &= \frac{\text{massa molecular do polímero (g/mol)}}{\text{massa de um mero (g/mero)}} = \\ &= \frac{150\,000 \text{ g/mol}}{28 \text{ g/mero}} = 5\,357 \text{ meros/mol} \end{aligned} \quad (7.1)$$

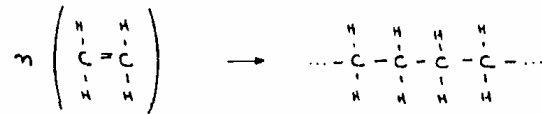
MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

Existem três mecanismos básicos de polimerização ou seja:

- Adição
- Co-polimerização
- Condensação

► Polimerização por adição: Ocorre quando vários monômeros similares tem suas ligações duplas quebradas e se juntam para formar uma cadeia longa.

Ex: Polietileno

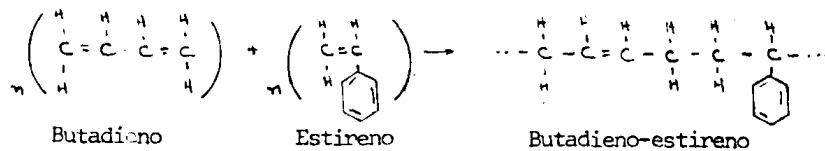


Outros exemplos:

- Cloreto de polivinila
- Poliestireno
- Polipropileno

► Copolimerização: Ocorre quando são combinados por adição dois ou mais monômeros diferentes.

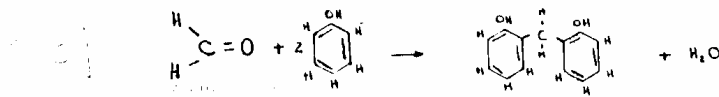
Ex: Butadieno-estireno (borracha sintética)



Outro exemplo: Policloreto-acetato de vinila.

► Polimerização por condensação: Ocorre quando um monômero combina consigo mesmo ou com outros para formar cadeias mais complexas eliminando durante a polimerização um composto mais simples (em geral a água).

Ex: Fenol-formaldeído (Bakelite)



Outros exemplos:

- Dacron
- Ureia-formaldeído
- Nylon

ESTRUTURA DOS POLÍMEROS

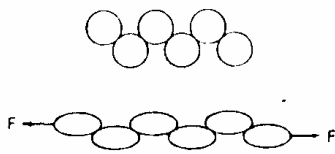
Os polímeros podem apresentar estruturas regulares ou ramificadas. Os polímeros que apresentam estruturas mais regulares são mais plásticos já que as moléculas podem deslizar umas sobre as outras sob a ação de uma força. Por outro lado os polímeros que apresentam cadeias ramificadas oferecem resistência ao deslizamento e se tornam mais rígidos.

Os polímeros são constituídos de cadeias longas não lineares uma vez que as ligações entre os monômeros apresentam pequenos ângulos. Em consequência disto os polímeros podem apresentar cadeias espiraladas. Este fato é responsável pela elasticidade apresentada por alguns polímeros, uma vez que sob a ação de uma força esta molécula pode "endireitar-se", voltando à posição normal quando cessa a ação da força.

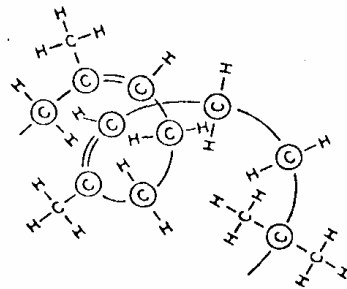
LIGAÇÕES CRUZADAS

São chamadas ligações cruzadas ligações que unem uma molécula de um polímero a outra. Este tipo de ligação diminui a plasticidade do material restringindo o deslizamento entre as moléculas. Em alguns casos utilizam-se estes tipos de ligação para diminuir a plasticidade mantendo-se uma certa elasticidade do material. Exemplo: Borracha vulcanizada. No entanto com o aumento do número de ligações cruzadas o material perde também a elasticidade.

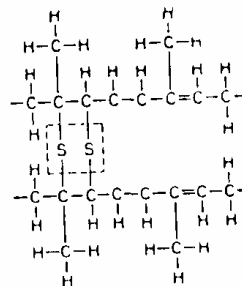
Na figura abaixo são mostrados diferentes tipos de estruturas de polímeros:



cadeia normal



cadeia espiralada



cadeia com ligações cruzadas

Polímeros Termoplásticos

Os termoplásticos geralmente oferecem alta resistência ao impacto, fácil processamento, e melhor adaptabilidade aos desenhos complexos do que os termofixos. Os termoplásticos são materiais que podem ser amolecidos repetitivamente por calor e geralmente com pressão, sem que haja alterações críticas em suas propriedades, muito embora o número de vezes que o mesmo é reciclado possa trazer a degradação química do material. O material termoplástico pode ser comparado com a cera, que pode ser derretida e moldada enquanto esta mole.

Como exemplos, temos:

- polietileno de alta densidade (PAP)
- polipropileno (PP)
- politetrafluoretileno (Teflon)
- polimetacrilato (Acrílico)
- poliéster (Dacron, Tirylene)
- polioximetileno (Delrin)

Todos esses polímeros são usados em próteses ortopédicas, nos corpos das próteses ou como buchas nas junções deslizantes.

O Delrin, devido as suas boas características mecânicas, biocompatibilidade e estabilidade ao longo do tempo, é utilizado também na confecção das estruturas nas próteses valvulares cardíacas.

Características dos Materiais Poliméricos

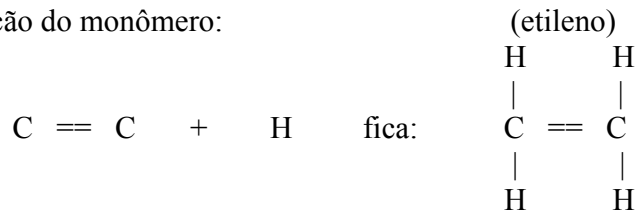
Genericamente os materiais poliméricos possuem baixa condutividade térmica e elétrica, baixo peso específico, alto alongamento e não são facilmente degradáveis pelo efeito do meio ou pelo tempo.

O caminho para explicar tais comportamentos esta em estipularmos um "modelo" para um material polimérico. As variáveis que encontramos são:

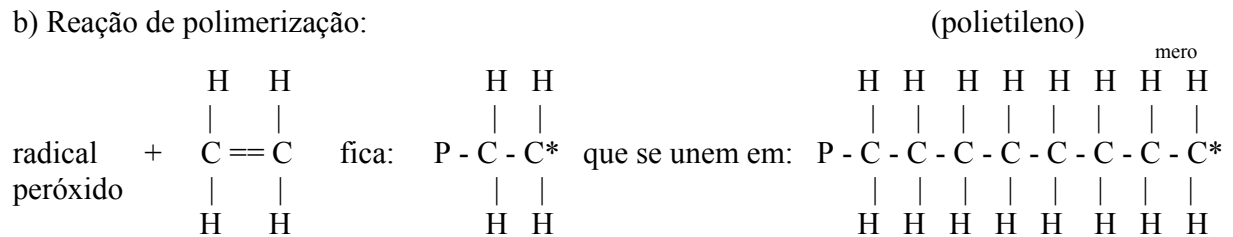
- tipos de ligações químicas envolvidas;
- tamanho dos átomos;
- disposição das cadeias poliméricas;
- presença de grupos laterais em relação a cadeia principal;
- existência ou não de pontos reativos entre as cadeias principais e se o polímero oferece condições de cristalizar-se.

Vamos considerar o material polietileno, obtido através das seguintes reações de polimerização:

a) Obtenção do monômero:

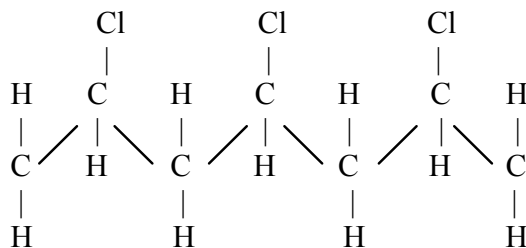


b) Reação de polimerização:



Após terminada a reação a sua estrutura pode conter 50.000 meros.

Vamos observar um a estrutura de um outro polímero, o polivinilclorido (PVC).



Através das estruturas de dois polímeros é fácil perceber que o PVC tem maior resistência à tração, na temperatura ambiente, devido ao tamanho do átomo de Cloro e as ligações Van Der Waals apreciáveis entre as cadeias principais. Em linha gerais, no tracionamento, as moléculas de PVC apresentam maior dificuldade em deslizar uma sobre as outras.

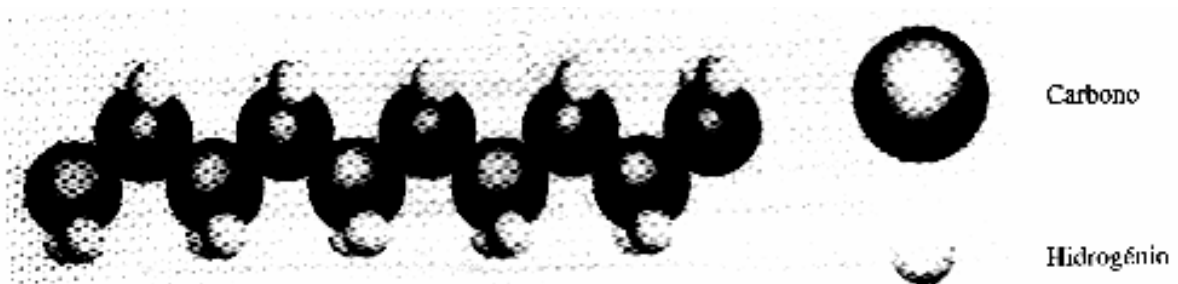
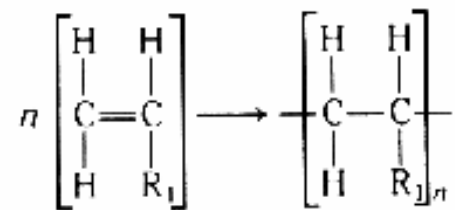
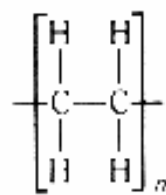


FIGURA 7.4 Estrutura molecular de um pequeno segmento de uma cadeia de polietileno. Os átomos de carbono têm um arranjo em ziguezague, porque as ligações covalentes carbono-carbono fazem um ângulo de cerca de 109° entre si. (W. G. Moffatt, G. W. Pearsell e J. Wulff, "The Structure and Properties of Materials", vol. I: "Structure", Wiley, 1965, p.65.)

Muitos materiais poliméricos de adição (de cadeia linear), que têm cadeias principais de carbono semelhantes à do polietileno, podem ser sintetizados substituindo um ou mais átomos de hidrogênio do etileno por outros tipos de átomos ou grupos de átomos. Se apenas for substituído um átomo de hidrogênio do monômero de etileno por outro átomo ou grupo de átomos, o polímero resultante, designa-se por *polímero de vinilo*. Exemplos de polímeros de vinilo são o policloreto de vinilo, o polipropileno, o poliestireno, o acrilonitrilo e o poliacetato de vinilo. A reacção geral de polimerização dos polímeros de vinilo é



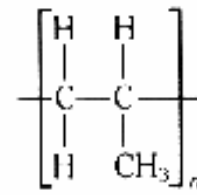
em que R_1 pode ser outro átomo ou grupo de átomos. Na fig. 7.6, mostram-se as ligações estruturais de alguns polímeros de vinilo.



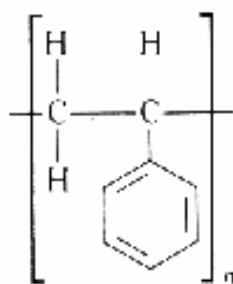
Polietileno
 T_f : 110–137°C*



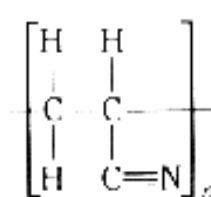
Policloreto de vinilo
 T_f : -204°C



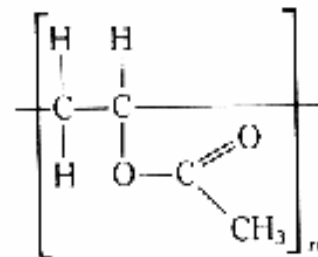
Polipropileno
 T_f : 165–177°C



Poliestireno
 T_f : 150–243°C



Poliacrilonitrilo
(não funde)



Poliacetato de vinilo
 T_f : 177°C

* T_f – temperatura de fusão ou de amolecimento

Aula 9 - Termoplásticos e Termofixos

Polímeros Termofixos:

A polimerização (cura) de todos os plásticos termofixos é feita em dois estágios, parte no fabricante e parte nas prensas moldadoras.

O material fenólico (um tipo de material termofixo) é, em primeiro lugar, parcialmente polimerizado pela reação fenol com formaldeído sob calor e pressão. A reação é interrompida neste ponto, na qual a maior parte da cadeia linear é formada. A cadeia linear ainda contém porções não reagidas, as quais são capazes de fluir sob calor e pressão.

O estágio final da polimerização é completado na prensa de moldagem, onde o fenólico parcialmente reagido é liqüefeito sob pressão e calor, produzindo uma reação chamada ligações cruzadas entre as cadeias de moléculas.

Após ter sido moldado, o plástico termofixo tem virtualmente todas as suas moléculas do polímero interconectadas com forte e permanente "amarração" física, as quais não são reversíveis com calor.

Os plásticos termofixos: fenólicos, uréia e melanina são polimerizados por uma reação de condensação, em que um subproduto (água por exemplo) é criado durante a reação no molde. A volatilização dos subprodutos causam instabilidade dimensional e baixa resistência na peça, a não ser que eles sejam cuidadosamente removidos durante a moldagem.

Outros plásticos termofixos, tais como: epoxi, poliéster e silicone, curam por uma reação chamada adição, resultando em subprodutos não voláteis; em consequência causam pequenos problemas de moldagem.

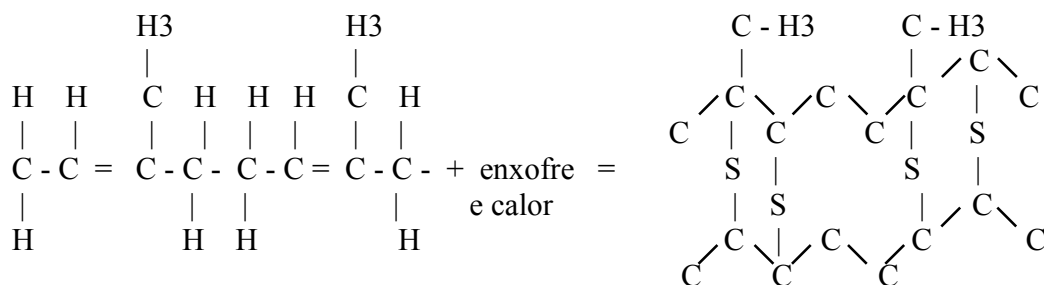
Em geral, os plásticos termofixos, devido a sua apertada estrutura de ligação cruzada, resiste à altas temperaturas e mantém grande estabilidade dimensional, maior do que a maioria dos termoplásticos.

Geralmente, os termofixos possuem melhor estabilidade dimensional, resistência térmica, química e propriedades elétricas do que os termoplásticos.

Podemos dizer que a borracha é um polímero porém, como explicar sua elasticidade?

A resposta está vinculada ao modo de prendermos as cadeias principais dos polímeros.

O monômero deste polímero é o isopreno (borracha natural), cuja a estrutura esquemática está representada a seguir, juntamente com a reação de vulcanização:

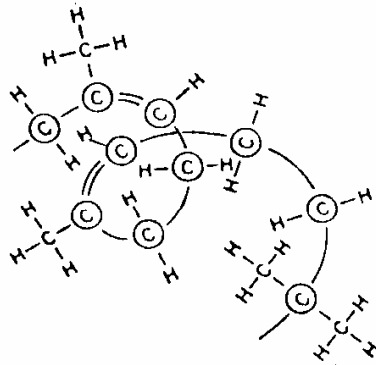


Observamos que o enxofre tem 6 elétrons na última camada e com o calor e iniciadores, abrimos a dupla ligação permitindo que o enxofre complete o octeto. As cadeias principais do polímero estão presas pelo átomo de enxofre desta forma, quando o material é tracionado este tende a retornar ao estado primitivo.

Os polímeros são ditos lineares (mais plástico) e ramificados com ligação cruzada (mais rígidos). Tais características irão definir às propriedades mecânicas e térmicas destes materiais.

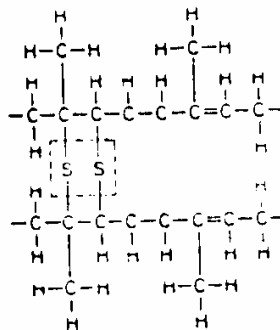
Elastômeros:

Elastômeros são materiais que recuperam sua forma inicial mesmo depois de sofrerem severas deformações. Isto ocorre devido à estrutura helicoidal característica dos elastômeros que permite que a mesma funcione como uma mola quando submetida a uma tensão. Um exemplo desse tipo de estrutura é apresentado na figura abaixo:



Este tipo de estrutura permite que os elastômeros apresentem alongamentos de até 1000%.

Para diminuir a plasticidade das borrachas são adicionados certos aditivos, como o oxigênio e o enxofre, que provocam ligações cruzadas nestes polímeros impedindo o deslizamento de uma cadeia sobre a outra. No caso de se adicionar enxofre o processo é denominado vulcanização. Um exemplo de borracha vulcanizada é apresentado na figura abaixo:



Quanto maior o número de ligações cruzadas mais dura se torna a borracha.

Podem ser adicionados materiais de enchimento às borrachas com a finalidade de alterar as propriedades físicas como resistência à tração, resistência à ruptura e resistência à abrasão. Alguns destes materiais são: o negro de fumo, óxido de zinco, a argila e as fibras metálicas ou orgânicas.

As borrachas são largamente utilizadas atualmente sendo as seguintes suas aplicações mais comuns:

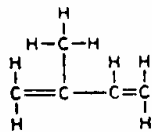
- Pneus
- Correias Transportadoras
- Isolamento de Cabos Elétricos
- Solas de Sapatos
- Mangueiras
- etc.

PRINCIPAIS TIPOS DE BORRACHAS

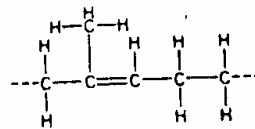
(1) BORRACHA NATURAL

É uma resina obtida de plantas de árvores que crescem em climas tropicais.

O monômero a partir do qual é formada a borracha natural é o isopreno. Na figura abaixo são mostrados o monômero e o polímero correspondente:



Monômero
(Isopreno)



Polímero
(Poli-Isopreno)

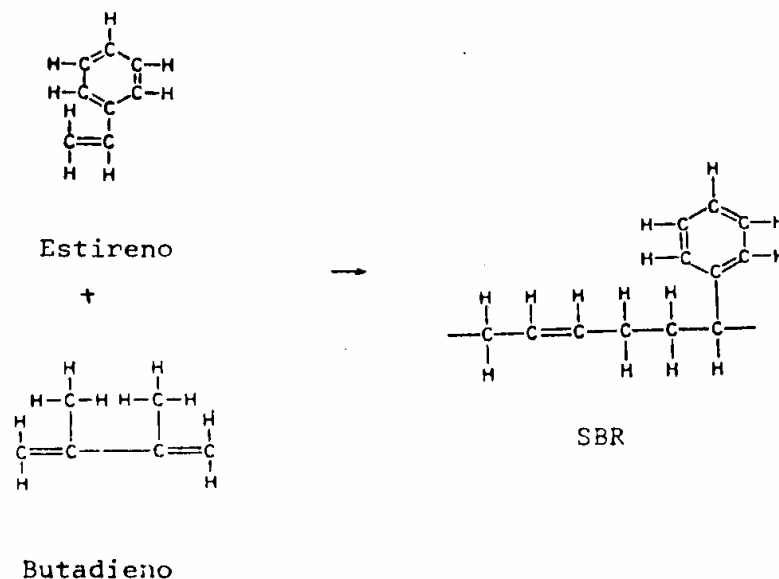
A borracha natural apresenta alta flexibilidade. A resistência à tração está em torno de 2 kgf/mm^2 , mas usando-se negro de fumo como material de reforço esta resistência pode chegar a

3 kgf/mm². Por outro lado o alongamento é de cerca de 700% para a borracha pura caindo para 600% para a borracha reforçada. Apresenta boa resistência à abrasão. Sua resistência ao envelhecimento - pela ação da luz solar, do calor e da oxidação não é muito boa. - Além disso é facilmente atacada por gasolina e solventes.

A borracha natural é mais resistente e gera menos calor interno quando flexionada do que as borrachas sintéticas sendo - por isso mais usada em aplicações que exigem maior flexibilidade. Os pneus de automóveis podem ser feitos de borracha sintética mas os pneus de veículos não convencionais, como máquinas de terraplanagem, que trabalham em condições mais severas, devem ser feitos de borracha natural.

(2) ESTIRENO BUTADIENO (SBR)

É o tipo mais usado de borracha sintética. Em geral é composta de 78% de butadieno e 22% de estireno. Na figura abaixo são mostrados os componentes e o polímero correspondente:



Quando vulcanizada e reforçada apresenta uma resistência à tração em torno de 2 kgf/mm² e um alongamento de cerca de 500%, enquanto que no seu estado normal a resistência é de apenas 0,3kgf/mm².

O SBR apresenta boa resistência à abrasão e ao envelhecimento.