



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

NOÇÕES SOBRE DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES APLICADAS AOS SISTEMAS METÁLICOS

RUBENS LIMA PEREIRA

SÃO CARLOS
2020

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS



Noções sôbre Diagramas de
Equilíbrio de Fases Aplicadas
aos Sistemas Metálicos

Pelo

Eng.º Rubens Lima Pereira

Prof. Catedrático Contratado da Cadeira de Metalurgia



Publicação n. 19

São Carlos
Escola de Engenharia
1957

*Ao Engenheiro Hubertus Colpaert,
insigne mestre e grande amigo, um
preito de gratidão e de saudade.*

PREFÁCIO

Nada ocorre sem razão suficiente.

Nada se faz sem razão suficiente.

Nada se conhece sem razão suficiente.

ARISTÓTELES

Em 1954 a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo fêz publicar um estudo dos diagramas de equilíbrio das ligas metálicas, de autoria do professor Frederick N. Rhines e traduzido pelo Eng^o João Mendes França.

A excelência do trabalho fêz com que em pouco tempo a obra ficasse esgotada, estando aquêles que desejam estudar êsse assunto hoje em dia, obrigados a fazê-lo em outras línguas, pois que em Português êsse é o único trabalho divulgado, conhecido pelo autor.

Procurando prestar um auxílio aos estudiosos do assunto, principalmente aos estudantes de nossas Escolas, foi escrito êste livro.

Êste foi o único escopo e aquela a razão que levaram o autor a publicar êste estudo, sôbre um assunto tão importante para a metalurgia, mas já tão bem explanado na obra citada.

A segunda parte dêste trabalho, refere-se à formação das ligas.

Ê um apanhado rápido sôbre os conhecimentos existentes, das leis e regras que regem a associação dos diversos metais entre si, assunto êsse também pouco divulgado na literatura técnica brasileira.

Para aquêles que vão iniciar o estudo desta maté-

ria por êste trabalho, tenho certeza que o seguinte adágio é verdadeiro - o iniciado sobrepujará o iniciador.

Rubens Lima Pereira

São Carlos - 1957

AGRADECIMENTO

O autor recebeu do Eng° Tomio Kitice, professor de Metalurgia da Escola de Engenharia Mackenzie, valiosa cooperação e externa aqui os seus agradecimentos.

ÍNDICE

Prefácio

3

PRIMEIRA PARTE

Diagramas de equilíbrio de fases de ligas metálicas

CAPÍTULO I

| | |
|--|----|
| <i>Introdução</i> | 7 |
| <i>Lei de Gibbs - Regra das fases</i> | 7 |
| <i>Dedução da Lei de Gibbs</i> | 9 |
| <i>Diagramas de equilíbrio - métodos de determinação</i> | 11 |
| <i>Diagrama de equilíbrio dos metais puros</i> | 14 |

CAPÍTULO II

Ligas binárias - estruturas isomorfas

| | |
|---|----|
| <i>Introdução</i> | 17 |
| <i>Diagrama</i> | 17 |
| <i>Estudo da solidificação de ligas</i> | 20 |
| <i>Estrutura zonada</i> | 22 |
| <i>Princípio dos momentos</i> | 24 |
| <i>Estrutura</i> | 26 |
| <i>Aplicação da regra das fases</i> | 27 |
| <i>Exemplos de ligas do sistema</i> | 27 |

CAPÍTULO III

Ligas binárias - sistemas eutéticos

| | |
|---|----|
| <i>Diagrama</i> | 29 |
| <i>Estudo da solidificação de ligas</i> | 32 |
| <i>Estruturas</i> | 34 |
| <i>Aplicação da regra das fases</i> | 37 |
| <i>Exemplos de ligas do sistema</i> | 38 |

CAPÍTULO IV

Ligas binárias - sistemas com eutetóide

| | |
|---|----|
| <i>Diagrama</i> | 39 |
| <i>Estudo de solidificação de ligas</i> | 41 |
| <i>Estruturas</i> | 43 |
| <i>Aplicação da regra das fases</i> | 43 |
| <i>Exemplos de ligas do sistema</i> | 43 |

CAPÍTULO V

Ligas binárias - sistemas com fases intermediárias

| | |
|---|----|
| <i>Diagrama - liga com transformação congruente</i> | 44 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| <i>Exemplos de ligas com transformação congruente</i> | 46 |
| <i>Sistema com peritético</i> | 46 |
| <i>Estudo da solidificação de ligas</i> | 48 |
| <i>Exemplos de ligas com peritético</i> | 49 |
| <i>Sistemas com peritetóide</i> | 50 |
| <i>Sistemas com transformação sintética</i> | 51 |

CAPÍTULO VI

Ligas ternárias e mais complexas

| | |
|--|----|
| <i>Diagramas de composição das ligas ternárias</i> | 53 |
| <i>Aplicações do diagrama de composição</i> | 55 |
| <i>A variável temperatura</i> | 59 |
| <i>Solidificação de uma liga ternária com eutético</i> | 63 |
| <i>Aplicação da regra das fases</i> | 65 |
| <i>Sistemas com mais de três componentes</i> | 66 |

PARTE SEGUNDA

Breves noções sobre a formação das ligas binárias e de diversos tipos de diagramas

CAPÍTULO VII

| | |
|--|----|
| <i>Introdução</i> | 68 |
| <i>Solução sólida</i> | 69 |
| <i>substitucional</i> | 69 |
| <i>intersticial</i> | 71 |
| <i>Fases ou compostos intermetálicos</i> | 71 |

CAPÍTULO VIII

Fatores que influem na solubilidade substitucional

| | |
|---------------------------------|----|
| <i>Sistema de cristalização</i> | 74 |
| <i>Diâmetro atômico</i> | 74 |
| <i>Valência dos metais</i> | 77 |
| <i>Afinidade química</i> | 79 |

CAPÍTULO IX

| | |
|---|----|
| <i>Fatores que influem na solubilidade intersticial</i> | 82 |
|---|----|

| | |
|---------------------|----|
| <i>BIBLIOGRAFIA</i> | 85 |
|---------------------|----|

ERRATA

| <i>Páginas</i> | <i>onde se lê</i> | <i>leia-se</i> |
|----------------|--------------------|------------------|
| 10 - nota | Y_2 | Y_3^2 |
| 20 - nota | dos metais e A e B | dos metais A e B |
| 21 - linha 11 | temperatura até | temperatura até |
| 35 - linha 13 | valores b e c | valores b e e |
| 37 - linha 6 | e/ou internos | e/ou interior |
| 43 - linha 5 | entre b e c | entre b e e |
| 62 - fig.VI.11 | B $\beta + L$ | $\beta + L$ |
| 85 - linha 8 | Hutgren | Hultgren |

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DAS FASES DAS LIGAS METÁLICAS

PARTE I

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO - REGRA DAS FASES - DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO E SUA DETERMINAÇÃO - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DOS METAIS PUROS.

Introdução

A metalurgia física é a ciência que estuda a constituição, estrutura, tratamentos e propriedades dos metais e suas ligas, as leis que relacionam êsses fatores entre si, aventando também hipóteses e teorias que tentam explicar essas relações.

O estudo e a interpretação das estruturas dos metais e suas ligas constituem a chamada metalografia. A parte teórica dêste estudo é baseada nos diagramas de equilíbrio das fases, mais comumente conhecidos por diagramas de equilíbrio.

Regra das fases - Lei de Gibbs (1)

Quando um metal ou liga metálica é submetido a uma modificação de pressão, temperatura ou concentração (caso das ligas), pode sofrer transformações, que ao fim de determinado período de tempo, mantidas as condições, atingem um certo equilíbrio.

As modificações acarretadas podem ser representadas em gráficos, denominados comumente diagramas de equilíbrio e que em geral são dados em função da temperatura, da concentração e da pressão.

(1) - Deduzida por J. Willard Gibbs

A lei das fases, descoberta por Gibbs, também denominada Regra de Gibbs, é fundamental para o estudo desses diagramas. Ela estabelece a relação entre o número de fases presentes e as condições de estado: temperatura, pressão, concentração.

A seguir são definidos alguns termos necessários à compreensão dessa regra.

SISTEMA - Denominamos de sistema o conjunto material que se deseja estudar, considerando-o isoladamente. É todo o conjunto que toma parte em um equilíbrio.

EQUILÍBRIO - É a condição de mínima energia livre que um sistema pode apresentar e atinge espontaneamente para determinadas condições de pressão, concentração, etc.

Modificações desse estado de equilíbrio só são possíveis se houver alterações nas condições do sistema.

Diz-se também que um sistema está em equilíbrio em relação a um processo particular, quando cada reação se processa com a mesma velocidade da reação inversa. As fases presentes permanecem inalteradas, não havendo modificação de propriedades com o tempo. (1)

FASE - Denominamos fase a porção homogênea de matéria de um sistema que possui as mesmas propriedades físicas e químicas, e separada nitidamente de outras fases ou de outros sistemas por superfícies de separação.

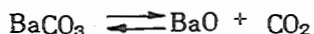
As propriedades físicas e químicas podem variar ligeira e imperceptivelmente de ponto para ponto de uma porção de matéria e esta ser considerada ainda uma fase.

Quando o sistema é constituído de uma só fase, diz-se que ele é homogêneo, e heterogêneo em caso contrário.

COMPONENTES - São os corpos simples ou compostos, necessários e suficientes para definir a composição química das fases do sistema.

(1) - *A primeira é a definição correta, termodinamicamente falando.*

Assim no sistema



o número de componentes é dois, pois que dois desses compostos são suficientes para definir o equilíbrio.

Nos sistemas metálicos aparecem como veremos os compostos intermetálicos - CuAl_2 , Fe_3C , Cu_3Sn , etc. - mas não podem ser tomados como componentes, pois que, ao atingir o ponto de fusão, ou antes, decompõem-se, e não podemos, em um sistema que apresenta um componente, obter dois.

Nesses sistemas o número de componentes é dado pelo número de metais em presença.

VARIÁVEIS - Variáveis de um sistema são as condições em relação as quais são estudadas certas propriedades do sistema. Quando modificadas, podem alterar ou não as fases presentes no sistema.

GRAUS DE LIBERDADE - Assim são denominadas as variáveis que podem ter seus valores modificados independentemente das outras variáveis, sem que as fases do sistema sejam alteradas.

Essa modificação de valores é em geral restrita a estreitas faixas.

LEI DE GIBBS - Designando por P o número de fases do sistema, por F o número de graus de liberdade, e por C o número de componentes, a regra das fases pode ser expressa pela seguinte relação:

$$F = C - P + 2$$

"O número de graus de liberdade, em um sistema em equilíbrio, é igual ao número de componentes menos o número de fases, mais dois". Essa é a lei de Gibbs como é geralmente aplicada.

Dedução da Lei de Gibbs

Para esta dedução temos que definir ainda a fugacidade - que é uma quantidade termodinâmica proporcional a velocidade com que os átomos de uma fase escapam para outra.

No caso do equilíbrio entre duas fases, as fugacidades dos elementos de uma fase são iguais as fugacidades dos mesmos elementos de outra fase.

DEDUÇÃO - Em um sistema matemático, o número de variáveis independentes é igual ao número de variáveis, menos o número de equações independentes ligando-as.

As variáveis que se consideram no equilíbrio de fases são como já foi visto: temperatura, composição e pressão.

Consideremos um sistema de C componentes e P fases.

A composição de cada fase é dada por C números, uma fração de cada componente C.

Em P fases teremos então PC composições possíveis e o número de variáveis será então PC + 2.

Calculemos agora o número de equações ligando as variáveis, e restringindo o número das variáveis independentes.

A soma das frações (teores) dos componentes em cada fase deve ser 100 (100%)

$$X_1^1 + X_2^1 + X_3^1 + \dots + X_C^1 = 100$$

$$Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2 + \dots + Y_C^2 = 100$$

$$Z_1^P + Z_2^P + Z_3^P + \dots + Z_C^P = 100 \quad (1)$$

são portanto P equações semelhantes.

As fugacidades de cada componente devem ser iguais em tôdas as fases.

$$\begin{array}{l} fc_1^1 = fc_1^2 \quad fc_1^1 = fc_1^3 \quad \dots \quad fc_1^1 = fc_1^P \\ fc_2^1 = fc_2^2 \quad fc_2^1 = fc_2^3 \quad \dots \quad fc_2^1 = fc_2^P \\ \vdots \\ fc_C^1 = fc_C^2 \quad fc_C^1 = fc_C^3 \quad \dots \quad fc_C^1 = fc_C^P \end{array} \quad (2)$$

(1) - O índice indica o componente e o expoente a fase, assim Y_3^2 indica teor do terceiro componente na 2a fase.

(2) - fc_2^P indica a fugacidade do componente 2 da fase p.

São portanto $P-1$ equações para cada componente e sendo C o número de componente teremos

$C(P-1)$ equações deste tipo.

O número total de equações restritivas é então:

$$P + C(P-1).$$

O número de graus de liberdade, que representamos por F é então:

$$F = PC + 2 - [P + C(P - 1)] = 2 - P + C$$

ou $F = C - P + 2$ que é a expressão da Lei de Gibbs.

No caso do estudo dos metais quando consideramos a pressão constante, reduzimos uma das variáveis e a expressão da lei de Gibbs fica sendo a seguinte:

$$P + F = C + 1$$

como é geralmente aplicada.

O equilíbrio do sistema é pouco alterado com pequenas variações de pressão, o que nos permite fazer essa restrição.

Diagramas de equilíbrio

As transformações que ocorrem nos sistemas metálicos podem ser representadas gráficamente, como já foi indicado anteriormente; êsses gráficos tomam a denominação de diagramas de equilíbrio de fases, ou abreviadamente diagramas de fases ou diagramas de equilíbrio, e também de diagramas constitucionais. (1)

Vários são os processos utilizados para a localização das linhas dos diagramas de equilíbrio de fases.

Os principais métodos são os seguintes:

a) DILATOMETRIA

É um método térmico que utiliza as variações de volume que ocorrem durante as mudanças de fase.

Os metais ou ligas que apresentam mudanças de fase a determinadas temperaturas, apresentam variações brus-

(1) - *Difícilmente são obtidos equilíbrios perfeitos, de maneira que os diagramas representam aproximações desta condição.*

cas de suas dimensões, a essas temperaturas.

Sendo traçado um gráfico temperatura - dimensões do corpo de prova, é obtido o aspecto visto esquematicamente na fig. I.1.

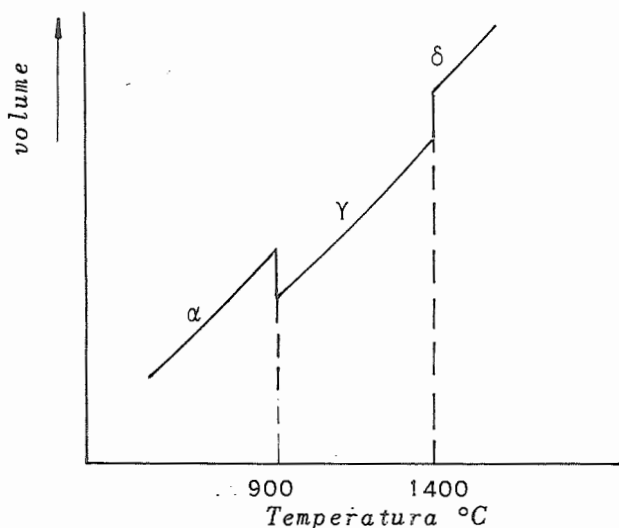


Fig. I.1. - Representação esquemática da curva de dilatação do ferro puro, apresentando mudanças de fase

Sendo traçados os gráficos dilatométricos de uma liga para várias composições e ligando entre si os pontos que apresentam variação de dilatação, fica representado o diagrama de equilíbrio dessas ligas para as mudanças de fase determinadas.

b) DESPRENDIMENTO OU ABSORÇÃO DE CALOR - CURVA DE RESFRIAMENTO

Se fôr traçado um gráfico do aquecimento ou resfriamento de um material que não apresenta mudança de fase, o seu aspecto será o da fig. I.2.

No caso do material apresentar modificações de fase, as curvas representativas do aquecimento e resfriamento apresentarão inflexões como pode ser visto na fig. I.3.

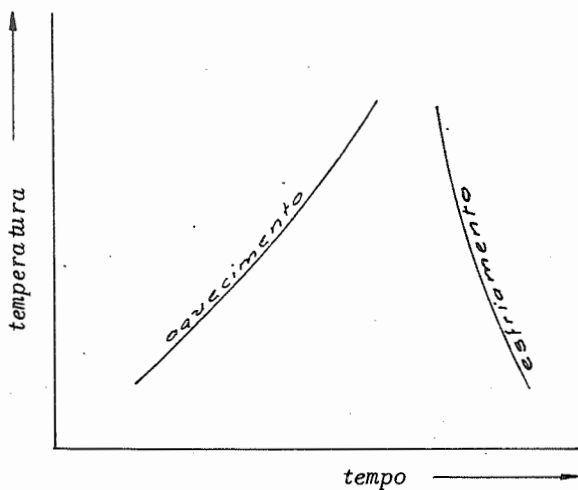


Fig.I.2. - Representação esquemática das curvas de aquecimento e esfriamento de um material que não apresenta mudança de fase

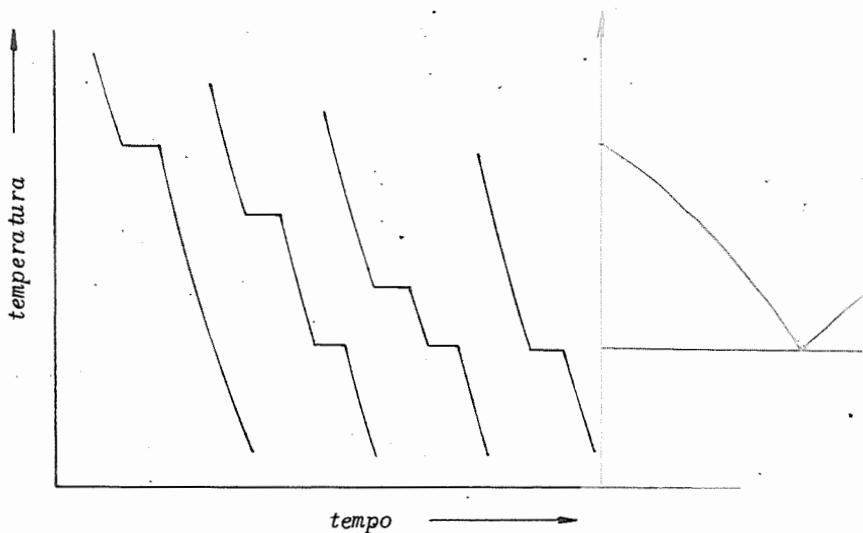


Fig.I.3. - Representação esquemática de curvas de resfriamento de uma liga com várias composições que apresentam mudança de fase

Da mesma maneira que no caso anterior, se fôrem ligados entre si os pontos singulares das curvas de aquecimento ou esfriamento para diversas composições de uma liga de dois metais, fica traçado o diagrama de equilíbrio dessas ligas, fig.I.4.

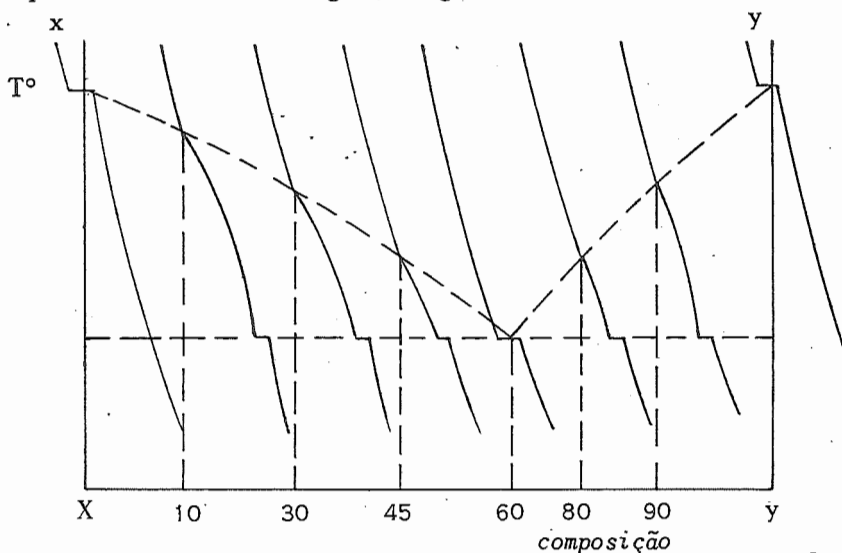


Fig.I.4. - Obtenção do diagrama de equilíbrio de uma liga, pelas curvas de resfriamento obtidas para várias composições

c) METALOGRAFIA

Pelo estudo das estruturas de materiais mantidos durante determinado tempo a diferentes temperaturas (tratamento de homogeneização) e esfriados bruscamente, pode ser determinada a estrutura existente a cada temperatura de homogeneização, e traçado o diagrama.

Outros métodos podem ser utilizados para a determinação das linhas dos diagramas, como o método dos raios X, mas os principais são os três citados, principalmente os métodos térmicos.

Diagrama de equilíbrio dos metais puros

Os metais podem ser obtidos nos três estados: sólido, líquido e gasoso. O estado em que se apresenta

dependendo da pressão e da temperatura.

O gráfico da fig. I.5 representa esquematicamente o diagrama de equilíbrio desses sistemas.

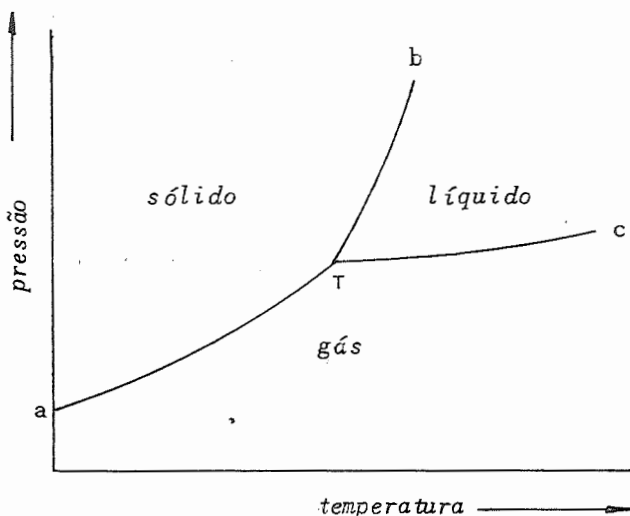


Fig.I.5. - Diagrama de equilíbrio de um sistema de um só componente

Nesse diagrama observa-se que, a cada pressão a temperatura de mudança de fase é constante, e vice-versa, a cada temperatura, a pressão é constante. A regra das fases justamente prevê que esse fenômeno deve ocorrer dessa maneira

$$F = C - P + 2 \quad \text{onde} \quad C = 1 \quad P = 2 \quad \text{e portanto}$$

$$F = 1$$

O número de graus de liberdade é 1 e estando êle fixado - pressão ou temperatura - a outra variável já é determinada.

As três fases: sólida, líquida e gasosa só podem existir em um ponto - pressão e temperatura pré-determinada - pois, aplicando a regra de Gibbs

$$F = C - P + 2 \quad \text{onde} \quad C = 1 \quad P = 3$$

temos

$F = 0$, ou um sistema invariante.

Quando os metais ocorrem sob diferentes formas alotrópicas, os seus diagramas de equilíbrio apresentam também essas transformações de fases, a várias pressões e temperaturas, como é visto na fig. I.6.

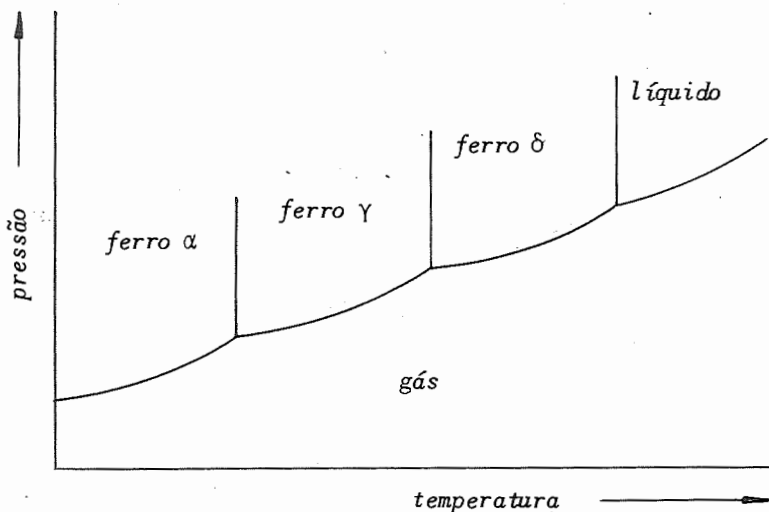


Fig.I.6. - Representação esquemática do diagrama de equilíbrio do ferro com suas formas alotrópicas

CAPÍTULO II

DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DAS LIGAS BINÁRIAS

SISTEMA ISOMORFO

Introdução

Os diagramas das ligas binárias (dois elementos) para facilidade de estudo são divididos em vários tipos, de acordo com as modificações que ocorrem entre as fases, com a variação das condições de estado.

Assim, temos os sistemas: isomorfo, eutético, peritético, etc. que serão estudados isoladamente. (1)

Juntando-se dois metais, ou um metal e um metalóide, temos um sistema de dois componentes e acrescentamos ao estudo do sistema uma terceira variável (grau de liberdade) que é a concentração dos elementos presentes.

O sistema sendo estudado em relação a três variáveis, deve ser representado por um diagrama tri-dimensional como o apresentado na fig. II.1.

Na prática como quase todas as aplicações são feitas à pressão atmosférica, emprega-se uma secção isobárica desse diagrama, a essa pressão, como a vista em primeiro plano na fig. II.1 e reproduzida na fig. II.2.

Sistema isomorfo

Quando os dois elementos em presença formam solu-

(1) - Estes sistemas foram estudados pela primeira vez por H.W. Roozeboom, baseado em considerações termodinâmicas e na regra das fases, em 1899. Foram por ele numerados de I a V.

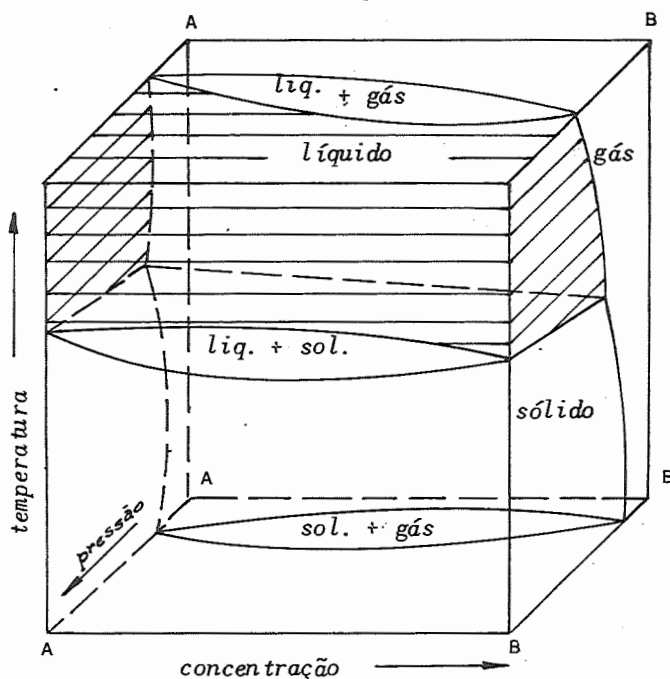


Fig.II.1. - Diagrama tridimensional de um sistema isomorfo

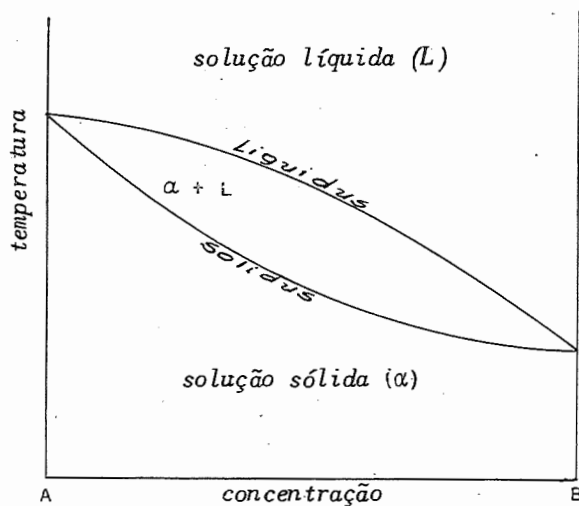


Fig.II.2. - Secção isobárica do diagrama representado na fig.II.1

ções sólidas (1) em tôdas as proporções, o sistema denomina-se isomorfo.

Na fig. II.2 a linha "liquidus" é o lugar dos pontos de início de solidificação (mudança de fase) das ligas com diferentes concentrações dos elementos A e B em presença (2). São os pontos de saturação da fase líquida, cujas temperaturas variam com a concentração.

A linha solidus é o lugar dos pontos de fim de solidificação. Entre essas duas linhas temos a coexistência de uma fase líquida e uma fase sólida.

Acima da linha "liquidus" todo o material está no estado líquido, e abaixo da linha "solidus" o material está totalmente no estado sólido.

As ligas do sistema isomorfo não solidificam a uma temperatura constante como os metais puros: há um decréscimo progressivo da temperatura à medida que a solidificação progride, como pode ser visto na fig. II.3.

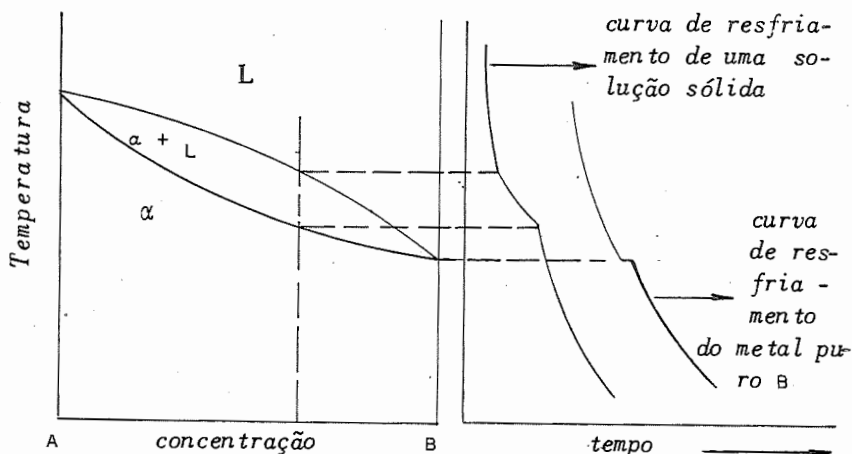


Fig.II.3. - Comparação entre as curvas de resfriamento de uma liga do sistema isomorfo e de um metal puro

(1) - Solução sólida é o nome dado a uma liga homogênea de substâncias, na qual os cristais formados apresentam todos a mesma composição química. Constituem uma fase única.

(2) - As concentrações dos elementos podem ser tomadas em peso ou em átomos (concentração atômica). Este último caso é mais empregado para interpretações teóricas do diagrama.

A porcentagem atômica pode ser calculada da por -

Ocorrem alguns casos nêste sistema em que existe uma temperatura mínima de solidificação, na qual a liga com determinada composição solidifica como um metal pu-ro, fig. II.4.

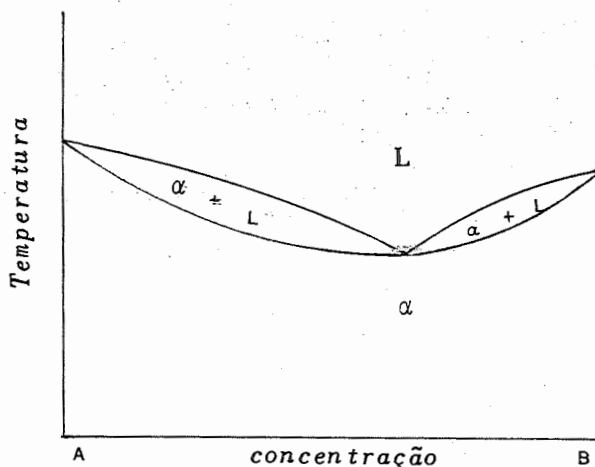


Fig.II.4 - Diagrama de equilíbrio de um sistema isomorfo com mínimo

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA DO SISTEMA ISOMORFO

Considere-se uma liga de concentração x do elemento B, fig. II.5, no estado líquido.

centagem em pêso da seguinte maneira:

Sejam: a e b os pesos atômicos dos metais A e B do sistema;

p e $(100-p)$ as porcentagens em pêso dêsses metais;

x e $(100-x)$ as porcentagens atômicas.

O número de átomos em porcentagem de cada elemento nessa liga será dado também por:

$$\frac{p}{a} \text{ e } \frac{100 - p}{b}$$

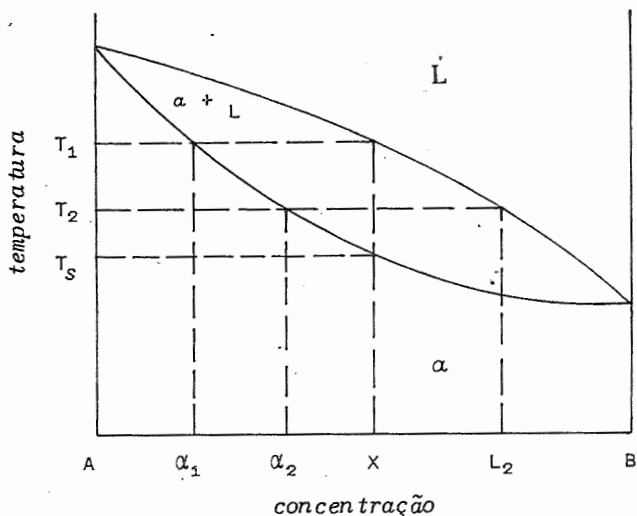


Fig. II.5. - Solidificação de uma liga do sistema isomorfo

Com o abaixamento da temperatura, sendo atingida a linha "liquidus", a temperatura T_1 , começam a se formar cristais de solução sólida. A composição desses cristais é dada pela projeção da intersecção da isoterma que passa pela temperatura T_1 com a linha "solidus", pois a essa temperatura só podemos ter em equilíbrio cristais com essa composição.

Continuando o resfriamento, a temperatura T_2 , a composição da fase sólida precipitada a essa temperatura será α_2 e a da fase líquida será L_2 , composição que é obtida prolongando a isoterma dessa temperatura até atingir a linha "liquidus".

igualando as relações das porcentagens atômicas temos:

$$\frac{x}{100 - x} = \frac{\frac{p}{a}}{\frac{100 - p}{b}} \quad \text{de onde podemos tirar}$$

x:

A essa temperatura, havendo tempo para a homogeneização e portanto equilíbrio entre as fases presentes, a parte solidificada com a composição α_1 absorve elemento B da parte líquida, ou dos cristais que o envolvem, com composição α_2 , e êste por sua vez, neste caso, absorve elemento B da parte líquida, e êste fenômeno de difusão prossegue até que tôda a parte solidificada atinja a composição α_2 .

Com o abaixamento da temperatura, êsses fenômenos se repetem sucessivamente, até ser atingida a temperatura T_s na qual os cristais formados terão a composição x da liga em estudo, não restando mais parte líquida.

Abaixo dessa temperatura, como é visto na figura, não há mais transformação alguma de fase.

ESTRUTURA ZONADA

Os fenômenos como foram descritos representam o caso de solidificação ideal, isto é, a velocidade de esfriamento foi suficientemente lenta para permitir a homogeneização completa da parte solidificada.

Nos casos normais de resfriamento isto não se verifica e a curva "solidus" fica deslocada como representado na fig. II.6.

As composições α_x das fases sólidas, a cada temperatura, são intermediárias entre as composições α_{x-1} e α_x , composições da parte já solidificada e da que está solidificando a essa temperatura.

$$x = \frac{100p}{p + \frac{a}{p}(100 - p)}$$

Podemos da mesma maneira chegar a:

$$p = \frac{100x}{x + \frac{b}{a}(100 - x)}$$

partindo da porcentagem atômica para calcular a porcentagem em peso.

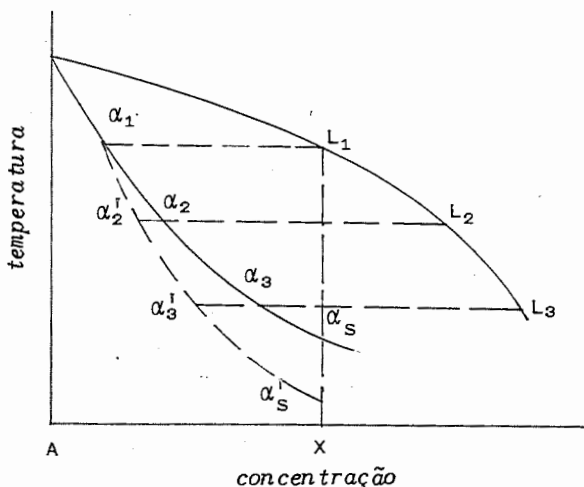


Fig.II.6. - Solidificação normal de uma liga do sistema isomorfo
Fenômeno do zonamento

Os cristais formados apresentam-se quando examinados ao microscópio com a denominada estrutura zonada, esquematizada na fig. II.7. Apresentam na parte central maior concentração do elemento de mais alto ponto de fusão. Apesar dessa variação de composição são considerados como uma fase única.

Atingida a temperatura em que a liga deve completar a solidificação, verifica-se - fig. II.7 - que ainda existe parte líquida: a solidificação só irá terminar a uma temperatura mais baixa T_s^i .

Para aplicações práticas podemos calcular da seguinte maneira:

Dividimos as porcentagens em peso de cada elemento pelos respectivos pesos atômicos;

Dividimos cada um desses valores obtidos pela soma desses valores, multiplicando por 100. Os resultados dessas divisões são as porcentagens atômicas.

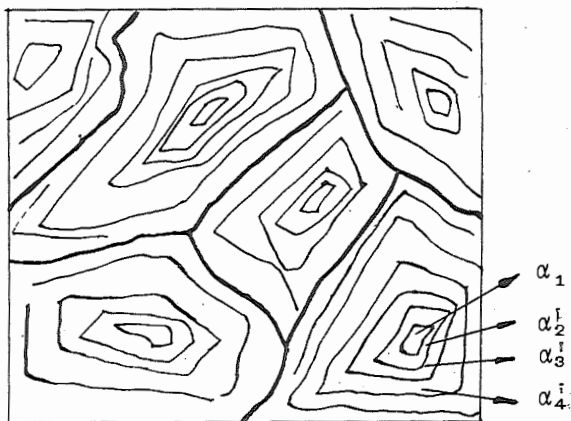


Fig.II.7. - Representação esquemática de uma estrutura zonada

PRINCÍPIO DOS MOMENTOS

A proporção das fases sólida e líquida em presença, a cada temperatura, é dada pelo princípio dos momentos.

Sejam m_L o pêso do líquido contendo $L\%$ do elemento B - fig. II.8 e m_S o pêso da parte sólida contendo $\alpha\%$ do mesmo elemento, e portanto $m_L + m_S$ o pêso total da liga contendo $X\%$ de B.

O pêso do elemento B na liga será:

$$P_B = P_B^L + P_B^S \quad (1) \quad \text{onde:}$$

$$\left(\frac{p}{a}\right) e \frac{100 - p}{b} \quad (\text{números de átomos de cada elemento na liga})$$

$$x = \frac{\frac{p}{a}}{\frac{p}{a} + \frac{100 - p}{b}} \quad e \quad 100 - x = \frac{\frac{100 - p}{b}}{\frac{p}{a} + \frac{100 - p}{b}}$$

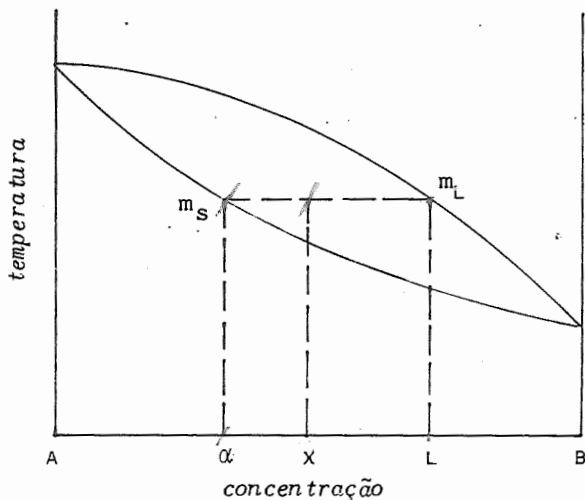


Fig.II.8. - Regra dos momentos

P_B - peso do elemento B na liga

P_B^L - peso do elemento B na parte líquida

P_B^S - peso do elemento B na parte sólida

mas o peso do elemento B na parte líquida, é dado por:

$$m_L \times L \quad (2)$$

e o peso de B na parte sólida é:

$$m_S \times \alpha \quad (3)$$

Obtido x podemos também obter $100 - x$ diretamente.
Exemplo: liga 80-20, contendo 80% de cobre e 20% de prata, em peso.

Peso atômico do cobre - 63.6

" " da prata - 107.88

O pêso total da massa tomado como 100 é dado por:

$$m_L + m_S = 100 \quad (4)$$

Substituindo na equação (1) êsses valores:

$$m_L \times L + m_S \times \alpha = (m_L + m_S) X \quad (5)$$

de (4) podemos tirar $m_S = 100 - m_L$ e substituindo em (5):

$$m_L \times L + (100 - m_L)\alpha = 100 X \quad \therefore$$

$$m_L (L - \alpha) = 100 (X - \alpha)$$

$$m_L = \frac{X - \alpha}{L - \alpha} \times 100$$

da mesma maneira podemos calcular o valor de m_S

$$m_S = \frac{L - X}{L - \alpha} \times 100$$

Êsses valores são dados em porcentagem.

ESTRUTURA DAS LIGAS DO SISTEMA ISOMORFO

As ligas do sistema isomorfo apresentam-se constituídas a temperatura ambiente, por uma só fase, cristalizada no mesmo sistema cristalino dos metais em presença.

$$\frac{80}{63.6} = 1.25$$

$$\frac{20}{107.88} = 0.18$$

$$1.25 + 0.18 = 1.43$$

APLICAÇÃO DA REGRA DAS FASES PARA O SISTEMA ISOMORFO

Para este sistema já foi fixado um dos graus de liberdade que é a pressão - foi tomada a pressão ambiente - e portanto a regra das fases será representada por:

$$F = C - P + 1$$

como foi visto no capítulo I.

Aplicando-se a regra aos pontos 1 e 3 - fig. II.9 - zonas onde existe uma só fase, temos:

$$F = 2 - 1 + 1 = 2$$

dois graus de liberdade, que permitem variações de temperatura e composição, sem haver mudança de fase.

No ponto 2 - zona de duas fases - temos

$$F = 2 - 2 + 1 = 1 \quad \text{um grau de liberdade.}$$

Fixada a composição de uma das fases estará fixada a da outra e também a temperatura. Fixando a temperatura as composições das fases estarão determinadas.

Não é possível, pois, neste sistema, ser encontrado um trecho horizontal nas linhas do diagrama.

EXEMPLOS DE LIGAS QUE PERTENCEM AO SISTEMA ISOMORFO

| | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| Ag - Au | Ag - Pd | Au - Cu | Au - Ni |
| Au - Pd | Cd - Mg | Co - Ni | Cr - Fe |
| Cr - Mo | Cu - Ni | Fe - V | Ir - Pt |

$$\frac{1,25}{1,43} \times 100 = 87 \quad e \quad 100 - x = 13$$

Porcentagens atômicas: - 87% de cobre e 13% de prata.

As ligas Au - Cu, Au - Ni, Cr - Fe, Cr - Mo, e Fe - V são exemplos do sistema isomorfo apresentando mínimo, não sendo conhecidos sistemas metálicos isomorfos com máximo.

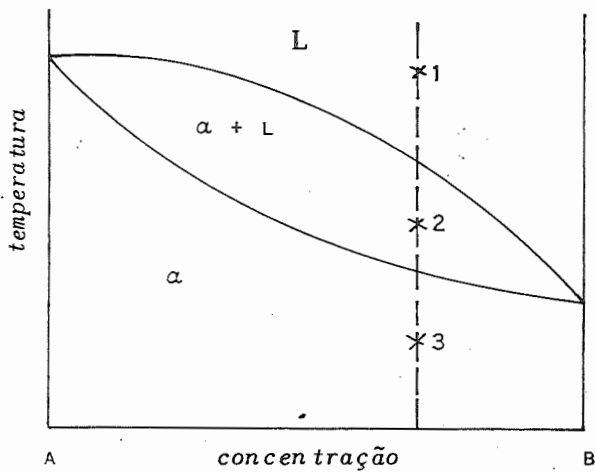


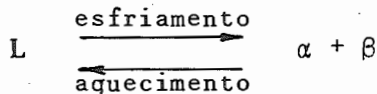
Fig.II.9. - Aplicação da regra das fases para o sistema isomorfo

CAPÍTULO III

DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DAS LIGAS BINÁRIAS

SISTEMAS EUTÉTICOS

Denomina-se reação eutética, a decomposição isotérmica que ocorre durante o resfriamento de uma liga, na qual uma fase líquida se decompõe em duas fases sólidas, ou a reação inversa no caso do aquecimento.



Será estudada aqui somente uma secção isobárica (pressão atmosférica) do diagrama de equilíbrio (1), que será denominada diagrama.

A primeira característica deste diagrama é que a linha "liquidus" divide-se em dois ramos descendentes a partir da temperatura de fusão dos elementos em presença e se encontram em um ponto denominado eutético (ponto E) - fig. III.1.

A esse ponto corresponde uma liga desses elementos de mais baixo ponto de fusão entre todas, e denominada liga eutética.

A temperatura em que ocorre esse fenômeno denomina-se também temperatura do eutético, e nela ocorre a reação eutética.

(1) - *Esse critério será estendido ao estudo dos demais sistemas.*

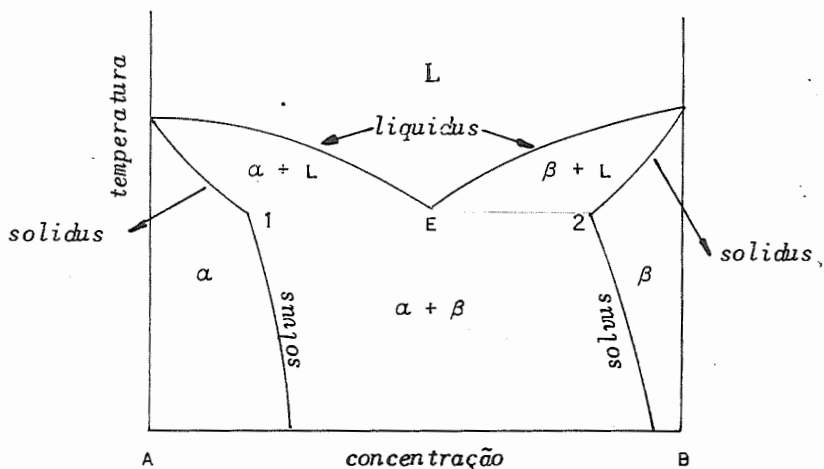


Fig. III.1. - Diagrama de equilíbrio de uma liga apresentando eutético.

As linhas "solidus" são descendentes - partindo do ponto de fusão dos elementos - e limitadas pelas ordenadas que dão as concentrações das fases sólidas do sistema, na temperatura do eutético, ou em outras palavras - ordenadas que dão a concentração das fases que compõem o eutético a essa temperatura; pontos 1 e 2 da fig. III.1.

As soluções sólidas (fases) citadas são restritas - o sistema não apresenta solubilidade sólida total, isto é, em tôdas as concentrações - e como se apresentam nas extremidades do diagrama, são denominadas soluções sólidas terminais.

Nos diagramas, as fases sólidas são sempre representadas por letras gregas como já foi visto no estudo do sistema isomorfo: a primeira fase, à esquerda, é sempre denominada α .

A partir dos pontos 1 e 2 - fig. III.1 - aparecem as linhas "solvus", que dão a composição das fases sólidas em presença, a cada temperatura.

A concentração do soluto em geral diminui com a

temperatura, porém existem casos, como o das ligas Cu-Al, o alumínio sendo considerado como soluto (1) e Ni-O, o oxigênio sendo o soluto - nos quais a solubilidade aumenta.

Nota-se no diagrama da fig. III.1 a não existência de uma linha ligando os pontos 1 e 2, como é visto normalmente nos diagramas - fig. III.2. Esta isotérmica do eutético é aí localizada para facilitar as interpretações das transformações no diagrama. Ela não representa transformação alguma de fases.

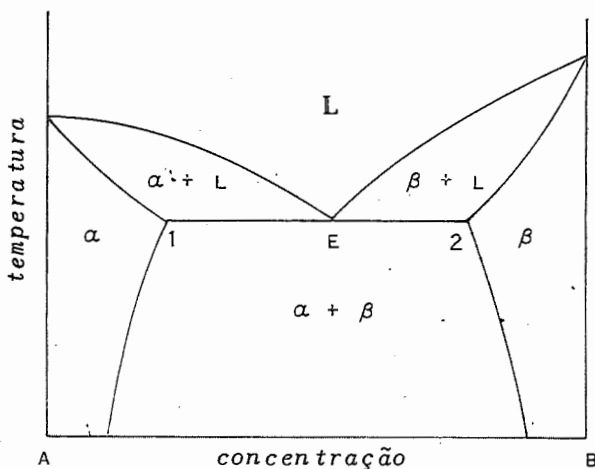


Fig.III.2. - Diagrama de equilíbrio de uma liga com eutético, apresentando a isotérmica do eutético.

(1) - Considera-se como soluto o elemento que se apresenta em menor quantidade.

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS NO SISTEMA
EUTÉTICO

Admita-se uma liga com composição X_1 no estado líquido, fig. III.3

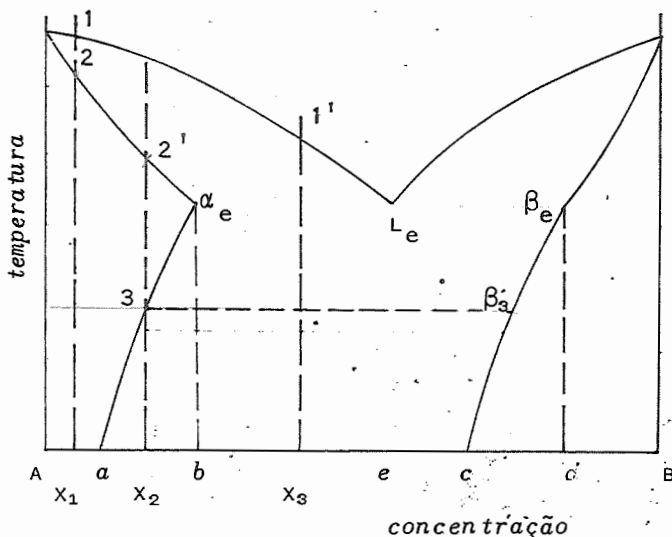


Fig.III.3. - Estudo da solidificação de ligas do sistema eutético

Com o abaixamento da temperatura, ao ser atingida a linha "liquidus" - ponto 1 - começam a se formar os primeiros cristais da fase α . Prosseguindo o resfriamento, os cristais formados vão se enriquecendo de elemento B, assim como o líquido restante, as composições variando segundo as linhas "solidus" e "liquidus".

Ao atingir o ponto 2, na linha "solidus" o restante do líquido se solidifica, e toda a massa, no estado sólido, fica com a composição X_1 . Com o abaixamento de temperatura subsequente não há mais transformação de fase.

Admita-se outra liga, com composição X_2 - fig. III.3 - também no estado líquido.

Com o resfriamento da liga, as transformações que

ocorrem são idênticas às anteriores até ser atingido o ponto 2'.

Ao ser atingido o ponto 3, sôbre a linha "solvus", começam a aparecer os primeiros cristais da fase β , de composição β_3 , pois as linhas "solvus" delimitam os máximos de um elemento que podem estar dissolvidos no outro, a cada temperatura. Com o resfriamento subsequente só há uma alteração nas quantidades e composições das fases α e β em presença.

Para o cálculo das quantidades de fases presentes, aplica-se aqui, como em todos os diagramas de equilíbrio o princípio dos momentos explicado para os diagramas de equilíbrio do sistema isomorfo - Cap. II.

Considere-se agora a liga com composição X_3 - fig. III.3.

Ao ser atingida a linha "liquidus" ponto 1' inicia-se a solidificação que prossegue da maneira anterior: os cristais da fase α vão se enriquecendo do elemento B, ao mesmo tempo que o líquido - as proporções entre sólido e líquido é que variam - até ser atingida a temperatura do eutético.

O líquido remanescente a essa temperatura tem composição eutética L_E e se solidifica apresentando duas fases α e β cujas composições são dadas pelos pontos α_E e β_E .

Com o resfriamento posterior as fases presentes têm suas composições alteradas segundo as linhas solvus.

Idênticas considerações podem ser feitas para as ligas cujas composições as localizam do lado direito do ponto eutético, sômente levando-se em consideração que a fase que se solidifica em primeiro lugar é a fase β .

No caso de ligas, em que a concentração do soluto aumenta no estado sólido com o resfriamento - parte direita do diagrama da fig. III.3 - as ligas de composição entre c e d, só apresentarão uma fase β homogênea, se o resfriamento fôr muito lento.

Uma liga apresentando composição eutética não sofre transformações no resfriamento até ser atingida a temperatura do eutético; nesse ponto ocorre a reação

eutética. As linhas líquidas dão os pontos de saturação da fase líquida. No ponto eutético ambos os metais em presença estão saturados do outro elemento.

Precipitada uma fase mais rica num dos elementos, o líquido tende a se enriquecer do outro, mas como já está atingido o ponto de saturação, precipita-se também a fase rica no segundo. O processo continua até a solidificação total. O produto da transformação com o abaixar da temperatura, modifica-se como nas ligas estudadas anteriormente.

As ligas cujas composições estão compreendidas à esquerda do ponto eutético são denominadas hipoeutéticas; a com composição eutética é denominada liga eutética, e as de composição localizadas à direita do ponto eutético denominadas ligas hipereutéticas(1).

No resfriamento das ligas hipo e hipereutéticas, pode ocorrer durante a solidificação o fenômeno de zonamento, já estudado no Capítulo II.

Dependendo da composição, algumas ligas que não devem normalmente apresentar em sua constituição o eutético, devido ao fenômeno do zonamento podem apresentá-lo.

Quando observados ao microscópio dão a impressão de ligas de composição diferente da que verdadeiramente possuem.

ESTRUTURA DAS LIGAS APRESENTANDO EUTÉTICO

O eutético é um agregado das duas fases que se solidificam ao mesmo tempo, a mesma temperatura e micrograficamente se apresenta sob um dos aspectos das figs. III.4 a III.7. Estes são então possíveis aspectos apresentados pelas ligas de composição eutética.

As ligas cujas composições variam entre 0 e a - fig. III.3 - apresentarão quando estudadas ao microscó-

(1) - Em geral, nos diagramas, do lado esquerdo do ponto eutético estão localizadas as ligas mais ricas no metal base.

pio, uma só fase, a fase α , se não ocorrer o fenômeno do zonamento, como já foi explicado (1).

Nas ligas cujas composições variam entre os valores a e b - fig. III.3, serão observadas, à temperatura ambiente as fases α e β , os cristais da fase α primários, formados a partir do estado líquido, servindo de matriz - constituindo o fundo - onde se distribuem partículas da fase β , precipitadas nos contornos e no interior dos grãos, ou também só nos contornos ou só no interior dos grãos da fase α , precipitação que ocorre no resfriamento, ao longo da linha solvus.

As ligas cujas concentrações estão compreendidas entre os valores b e c, apresentarão à temperatura ambiente cristais da fase α , primários, geralmente apresentando formas dentríticas envolvidos por grãos de eutético. Estes envolvem os primeiros pois vão se formar a partir das últimas partes líquidas existentes e que portanto envolvem as partes no estado sólido.

As quantidades dos constituintes presentes - fase e eutético - dependerão da composição da liga. Nestas ocorre também o fenômeno do zonamento que influi nessas quantidades.

As ligas que apresentam composições variando entre os valores e e c serão constituídas por cristais da fase β , primários, envolvidos por grãos de eutético.

Estas ligas como as anteriores apresentarão porcentagens variáveis desses constituintes de acordo com a composição.

Quando finalmente as composições variam entre c e 100 - ponto B na fig. III.3 - e considerado o caso do exemplo em que há aumento da solubilidade da fase α na fase β com o abaixamento da temperatura, as ligas, à temperatura ambiente, serão constituídos somente por grãos de fase β (2).

(1) - Deve ser notado que as ligas que apresentam baixos teores do elemento B, podem, mesmo ocorrendo o fenômeno do zonamento apresentar uma só fase.

(2) - Estes aspectos só podem ser observados, quando as
(continua)

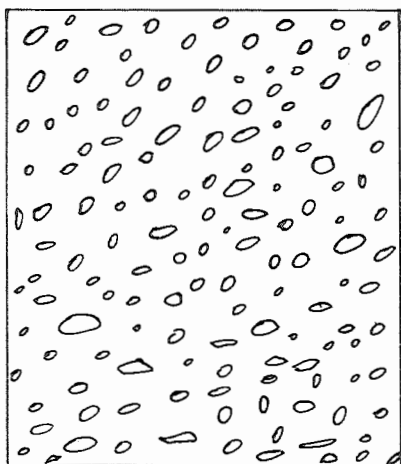


Fig.III.4.

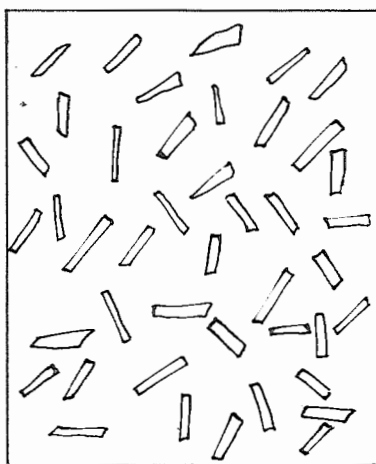


Fig.III.5.

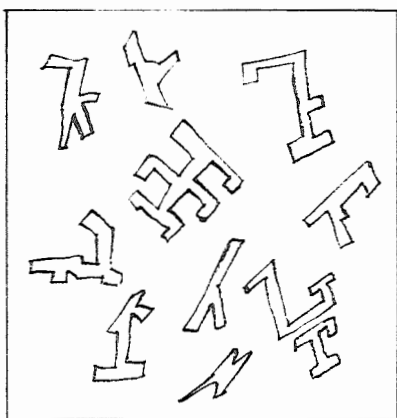


Fig.III.6.

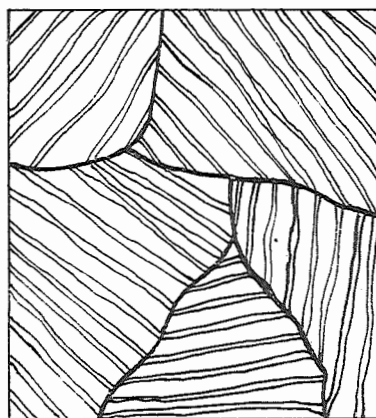


Fig.III.7.

No caso da linha solvus se apresentar como a do lado esquerdo do diagrama - diminuição da solubilidade com a temperatura - as ligas apresentarão aspecto semelhante aos das ligas com composição entre a e b: uma matriz de fase β primária com partículas de fase β dispersas nos contornos e/ou internos dos grãos (1).

REGRA DAS FASES PARA OS SISTEMAS COM EUTÉTICO

Aplicando a regra das fases para diversos pontos de um diagrama de equilíbrio apresentando eutético pode ser observado que no ponto eutético:

$$F = C - P + 1 \quad \text{onde}$$

$$C = 2 \quad \text{e} \quad P = 3 \quad \text{portanto}$$

$$F = 2 - 3 + 1 = 0$$

O número de graus de liberdade é zero, o sistema sendo invariante.

O ponto eutético é portanto único, tendo composição e temperatura predeterminadas, constantes, para cada sistema de dois componentes.

Apliquemos agora a regra das fases para um ponto da isotérmica 1 - E - 2 - fig. III.2, que não coincida com êsses pontos. Neste caso temos também.

$$C = 2 \quad P = 3 \quad \text{e portanto}$$

$$F = 0$$

ligas esfriam lentamente, dando tempo para que as reações se processem, homogeneizando a liga. Nos resfriamentos normais êsse fenômeno não ocorre.

(1) - *Os diagramas de fases apresentam na grande maioria dos casos, a linha solvus como no caso acima - a-baixamento da solubilidade com a temperatura - em ambas as extremidades do diagrama.*

Como não há nenhum grau de liberdade, as composições das fases em presença são constantes e fixas. A composição da fase α é 1, a da fase β é 2, e a do líquido é E. Essa reta não representa portanto, como as outras linhas do diagrama de equilíbrio, pontos de mudança de fase.

EXEMPLOS DE LIGAS QUE PERTENCEM AO SISTEMA
COM EUTÉTICO

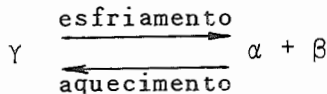
| | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| Ag - Cu | Ag - Pb | Al - Si | As - Pb |
| Au - Ge | Bi - Cd | Bi - Si | Cd - Pb |
| Cd - Zn | Pb - Sb | Pb - Sn | Sn - Zn |

CAPÍTULO IV

DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DAS LIGAS BINÁRIAS

SISTEMAS COM EUTETÓIDE

Denomina-se reação eutetóide a decomposição isotérmica no resfriamento, de uma liga apresentando uma fase sólida, em duas outras, também no estado sólido, ou a reação inversa no aquecimento.



O diagrama dessas ligas se apresenta com o aspecto visto na fig. IV.1.

A fase γ observada nesses gráficos pode provir de um sistema qualquer - isomorfo, com eutético, etc.

Em geral êsses gráficos são traçados apresentando também a isotérmica da transformação eutetóide como é visto na fig. IV.2.

O ponto E' é denominado ponto eutetóide e a temperatura dêsse ponto, de temperatura da reação eutetóide, ou simplesmente, temperatura do eutetóide.

O produto da reação eutetóide no resfriamento é constituído geralmente de grãos lamelares, nos quais as fases se apresentam lado a lado, alternadamente - fig. IV.3.

Análogamente às ligas que apresentam eutético, as ligas com eutetóide são denominadas: hipoeutetóides quando a concentração ou composição varia até a compo-

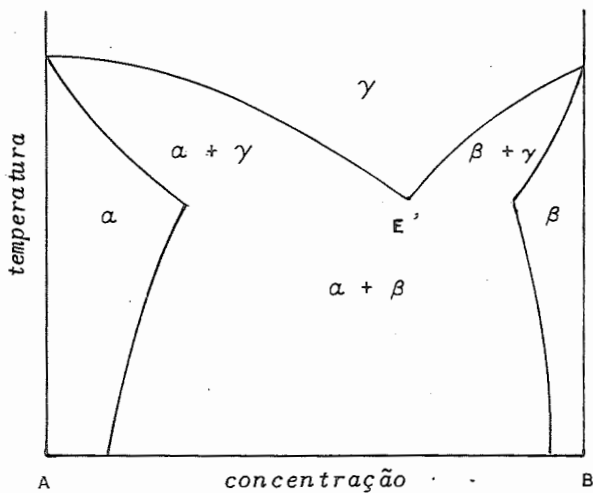


Fig.IV.1. - Diagrama parcial de equilíbrio das ligas com eute-tóide. Não foi traçada a parte do diagrama de transformação líquido-sólido

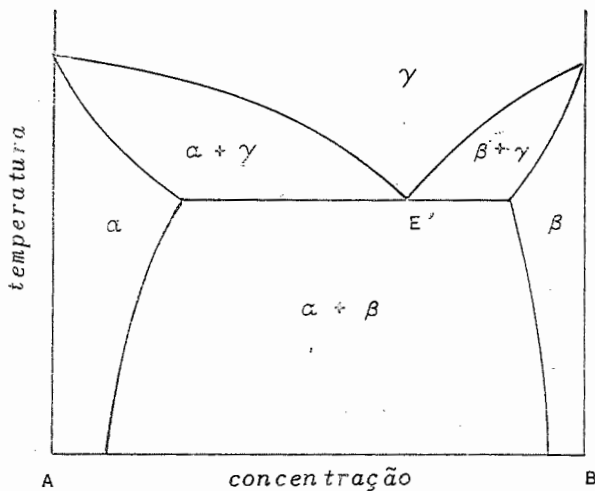


Fig.IV.2. - Apresentação normal de um diagrama com transformação eutetóide. Diagrama parcial

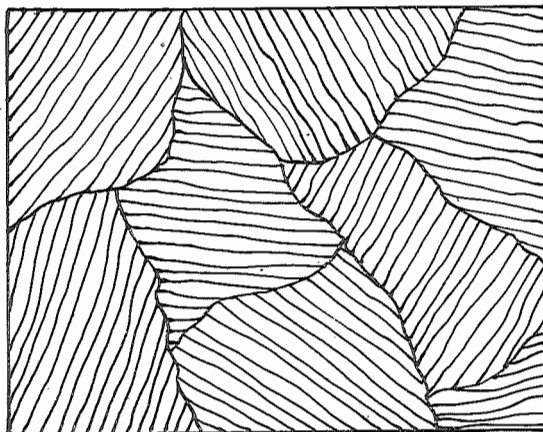


Fig.IV.3. - Representação esquemática da estrutura da reação eutetóide - Faixas claras - uma fase
Linhas escuras - outra fase

sição eutetóide; eutetóides quando apresentam essa composição e hipereutetóides no caso de serem constituídas com teores mais elevados. As ligas que se apresentam ao lado esquerdo, onde em geral se localiza no diagrama o metal base, são as hipoeutetóides.

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA HIPOEUTETÓIDE

Admita-se uma liga de composição X, fig. IV.4, a uma temperatura T em que se apresenta formada de uma única fase que denominaremos γ .

Deixando-se esfriar a liga, ao ser atingida a linha $l E'$, da fase γ começa a se precipitar uma parte da fase α , cuja composição é dada pela intersecção da horizontal traçada por esse ponto com a linha $l \alpha_E$.

Prosseguindo o resfriamento, a fase α vai-se enriquecendo do elemento B, a composição variando segundo a linha $l \alpha_E$, o mesmo ocorrendo com a fase γ , a sua composição variando segundo a linha $l E'$.

Ao ser atingida a temperatura do eutetóide, a fa-

se γ ainda existente, com composição eutetóide, sofre essa transformação dando grãos compostos de α e β , cujas composições são dadas pelos pontos α_{E^1} e β_{E^1} .

Tôdas essas transformações ocorrem por nucleação e crescimento e se iniciam principalmente nos contornos de grão e junto a inclusões.

Neste caso as quantidades de fases em equilíbrio a qualquer temperatura pode ser estabelecida pela regra dos momentos dada no Cap. I, e já relembrada como sendo caso geral no Cap. II:

As transformações são muito semelhantes, como foi visto, as que ocorrem no sistema eutético, se fizermos abstração da passagem de líquido para sólido - que não deixa de ser uma mudança de fase.

O estudo da solidificação de ligas com outras composições - eutetóides e hipereutetóides - não será feito, pois os raciocínios a seguir serão os mesmos - mutatis mutandis - dos estudos dos sistemas eutéticos.

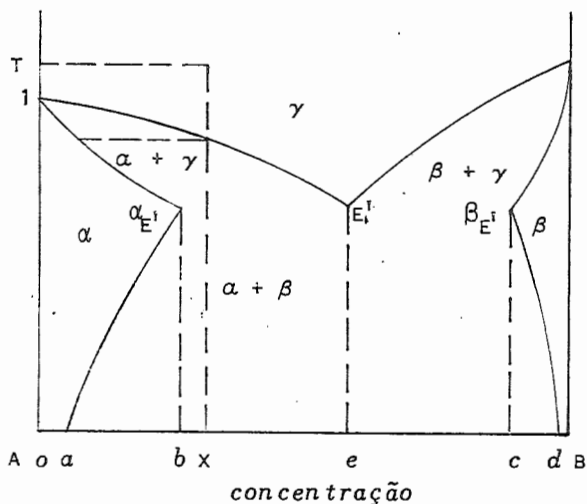


Fig.IV.4. - Estudo da solidificação de ligas do sistema com eutetóide

ESTRUTURA DAS LIGAS APRESENTANDO EUTETÓIDE

As ligas cujas composições variam entre o e a fig. IV.4. - apresentam uma fase única, α ; as de composição variando entre a e b apresentam a fase β dispersa na fase α ; as de composição variando entre b e c apresentam a fase α e o eutetóide $\alpha + \beta$.

Para o lado direito do diagrama as estruturas são idênticas, havendo somente substituição da fase α pela fase β .

APLICAÇÃO DA REGRA DAS FASES PARA O SISTEMA COM EUTETÓIDE

Se aplicarmos a regra para o ponto eutetóide observamos que .

$$C = 2 \quad e \quad P = 3 \quad \text{donde}$$

$$F = 2 - 3 + 1 = 0$$

O número de graus de liberdade é nulo, sendo portanto invariante nesse ponto.

O ponto eutetóide, é então como o eutético, único, constante, tendo composição e temperatura predeterminada, para cada tipo de liga.

Fazendo a aplicação da regra para a isotérmica do eutetóide, para os pontos entre α_{E^1} e E^1 e entre E^1 e β_{E^1} obtemos também invariância do sistema. As composições das fases em presença são constantes e fixas.

Como no caso dos diagramas eutéticos, esta reta também não faz parte do diagrama de equilíbrio.

EXEMPLOS DE LIGAS COM REAÇÃO EUTETÓIDE

Be - Cu Cb - Fe Cd - Sn Cu - Al Cu - Si

Cu - Sn Cu - Zn Fe - C Fe - Ta Ni - Zn

CAPÍTULO V

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DAS LIGAS BINÁRIAS SISTEMAS COM FASES INTERMEDIÁRIAS

No sistema de equilíbrio de dois componentes, muitas vèzes aparece uma ou mais fases que não são contíguas aos elementos puros em presença - fase α ou β dos sistemas estudados nos capítulos anteriores. Essas novas fases que são encontradas nessas ligas são denominadas de fases intermediárias.

A fig. V.1 apresenta um diagrama de ligas dêsse sistema, com uma fase β intermediária, com um ponto máximo de fusão, sem decomposição, comportando-se como um metal puro. É denominada fase intermediária de fusão congruente.

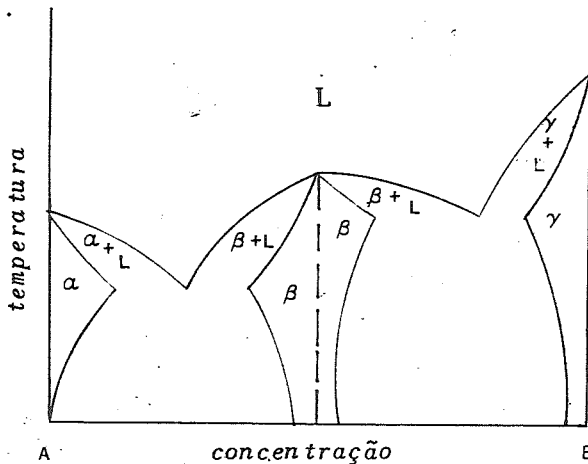


Fig.V.1. - Diagrama de equilíbrio de ligas que apresentam fase intermediária

Quando a fase sólida intermediária se decompõe no aquecimento em outras duas - líquida e sólida, duas sólidas ou duas líquidas - os diagramas são denominados respectivamente sistema peritético, sistema peritetóide e sistema sintético, que serão estudados a seguir.

Os sistemas de fases intermediárias podem ser para facilidade de estudo divididos em dois ou mais sistemas, mais simples - o número dependendo do número de fases intermediárias - estas sendo consideradas como elementos da liga. É o que ocorre no estudo do diagrama Fe - C, onde se considera em geral somente o diagrama do lado do elemento base ferro, até o composto intermetálico Fe_3C , com 6,67% de carbono.

Quando a fase intermediária é muito restrita, isto é, a faixa de variação de composição onde ela aparece, é muito pequena, o diagrama pode apresentar o aspecto da fig. V.2. A fase é denominada então de composto intermetálico. (1)

Não será estudado aqui o resfriamento de uma liga desse sistema, pois os fenômenos que ocorrem são idênticos aos do sistema eutético ou isomorfo já estudados, ou outros sistemas: peritético, peritetóide, etc. O único cuidado a ser tomado é verificar quais são as fases em presença, isto é, qual o campo de variação de composição que está sendo estudado - se à direita ou à esquerda do composto ou fase intermetálica, ou entre fases intermetálicas, no caso de ocorrer mais de uma.

(1) - O caso de fases restritas pode ocorrer também com as fases terminais, tanto neste como nos outros sistemas, com exceção, é claro, do sistema isomorfo.

As fases terminais nunca são constituídas de elementos puros pois não existe insolubilidade total entre dois metais.

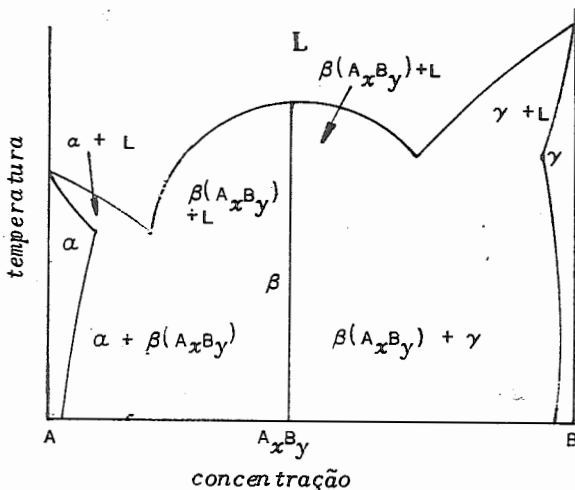


Fig.V.2. - Diagrama de equilíbrio de ligas apresentando composto intermetálico

EXEMPLOS DE LIGAS QUE APRESENTAM FASE INTERMEDIÁ-
RIA COM TRANSFORMAÇÃO CONGRUENTE

| | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ag - Mg | Al - Co | Al - Cu | Al - Fe | |
| Al - Mg | Al - Ni | As - Cu | Au - Zn | |
| Be - Cu | Be - Ni | C - Cr | C - W | |
| Cd - Cu | Cd - Sb | Cu - Mg | Cu - Si | |
| Fe - O | Fe - P | Na - Pb | Ni - Sn | Pb - Te |

SISTEMA COM PERITÉTICO

Denomina-se reação peritética como já foi citado, aquela na qual, durante o resfriamento, a uma determinada temperatura, denominada temperatura do peritético, a fase líquida ainda existente, ou parte dela, combina-se, respectivamente, com parte da fase sólida, ou toda a fase já sólida, dando uma outra fase sólida. No primeiro caso termina a solidificação da liga a essa tempera-

tura. No segundo caso permanece ainda uma parte no estado líquido.

A proporção das fases que se combinam, depende do teor da liga.

A representação esquemática dessa transformação pode ser vista nas figs. V.3 e V.4, que mostram reações peritéticas ocorrendo respectivamente com fase intermediária e fase terminal.

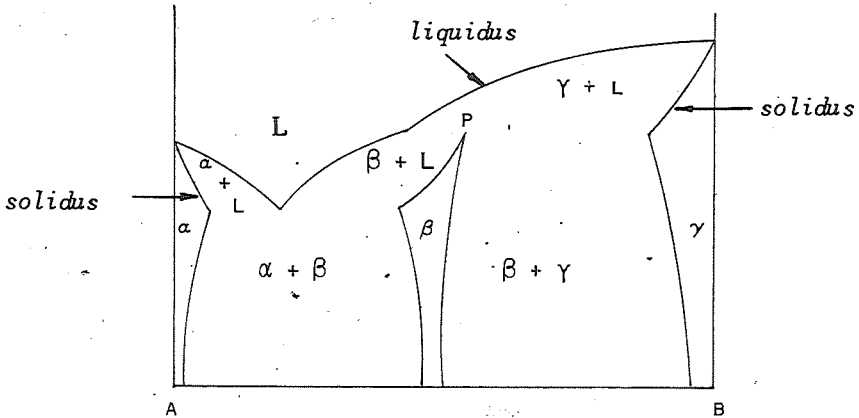


Fig.V.3. - Diagrama de equilíbrio apresentando reação peritética, de fase intermediária. - P - composição peritética

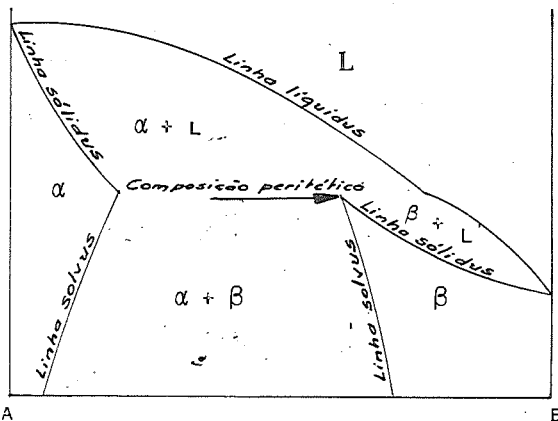


Fig.V.4. - Diagrama de equilíbrio apresentando reação peritética, de fase terminal

ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA COM PERITÉTICO

Admitamos uma liga com composição X, fig. V.5.(1)

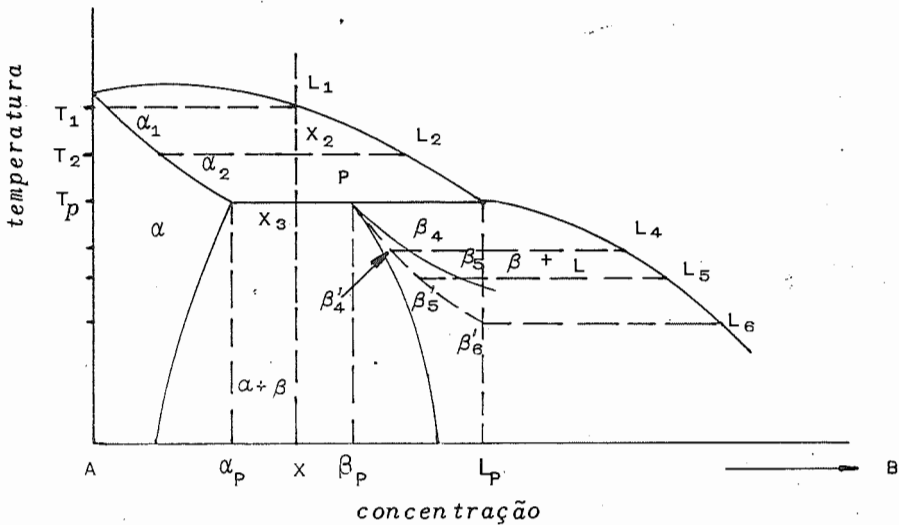


Fig.V.5. - Estudo de solidificação de ligas com reação peritética

A solidificação dessa liga inicia-se da mesma maneira já estudada em outros diagramas.

Ao ser atingida a temperatura T_p a liga apresenta uma fase sólida α , cuja composição é α_p e uma fase líquida com composição L_p .

As porcentagens em que elas se apresentam podem ser dadas pela regra dos momentos:

$$\% \alpha_p = \frac{L_p - X}{L_p - \alpha_p} \quad \text{e} \quad \% L_p = \frac{X - \alpha_p}{L_p - \alpha_p}$$

(1) - Este diagrama foi traçado como é encontrado normalmente, com a isoterma do peritético para facilidade de interpretação.

A essa temperatura a fase líquida combina-se com parte da fase α , para formar a fase β , com composição β_p .

As porcentagens de α_p e β_p a essa temperatura são:

$$\% \alpha_p = \frac{P - X}{P - \alpha_p} \quad \text{e} \quad \% \beta_p = \frac{X - \alpha_p}{P - \alpha_p}$$

Observa-se que a proporção de líquido é menor que a de β_p , portanto para que esta fase se forme, deve haver absorção de uma parte da fase α_p .

O teor do elemento A é maior na fase β_p do que na fase líquida; portanto, vemos aqui também que o líquido deve dissolver uma parte da fase α_p , mais rica em A, para dar a fase β_p .

Se considerarmos as ligas com teores de B, mais elevados do que o existente na fase β_p , o raciocínio a fazer para conhecer as fases existentes a cada temperatura no resfriamento, é idêntico, somente que nestes casos, toda a fase sólida α_p se combina com parte da fase líquida de composição L_p , para dar a fase β de composição β_p .

Os cristais formados em ligas que apresentam peritético são em geral zonados, devido à dificuldade de reação entre líquido e sólido. Depois de formada a primeira camada da fase β sobre um cristal de α , deve ocorrer o fenômeno de difusão sólida para haver homogeneização dos cristais.

A fase formada na reação peritética pode ser restrita. A diferença que apresenta com os compostos intermetálicos é a sua instabilidade, pois que se decompõe antes de ser atingida no aquecimento a temperatura de fusão total.

EXEMPLOS DE LIGAS COM PERITÉTICOS

| | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ag - Cd | Ag - Hg | Ag - Zn | Al - Cu | Al - Fe |
| Au - Pb | Bi - Pb | Ca - Pb | Co - W | Cu - Be |
| Cu - Fe | Cu - Si | Cu - Sn | Cu - Zn | Fe - C |

Fe - Mn Fe - Mo Fe - Ni Fe - P Fe - W
 Fe - Zn In - Pb Mg - Ni Mo - Ni Sn - Sb

SISTEMA COM PERITETÓIDE

Nesta reação, que ocorre no resfriamento, à temperatura do peritetóide, uma fase sólida, existente a temperaturas mais elevadas, combina-se com parte da outra fase sólida também existente, para dar uma terceira fase sólida, que ocorre somente a temperaturas do peritetóide para baixo. No aquecimento aparece a reação inversa. Para uma certa composição, desaparecem as duas fases sólidas preexistentes, formando uma única fase.

Na fig. V.6 é representado em esquema um diagrama desse tipo.

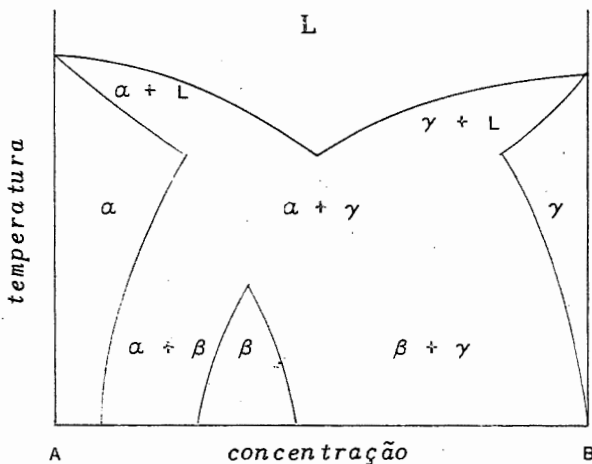


Fig.V.6. - Diagrama de equilíbrio de ligas apresentando reação peritetóide

EXEMPLOS DE LIGAS COM REAÇÃO PERITÉTICA

| | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| Ag - Cd | Ag - Pt | Al - Cu | Co - W |
| Cu - Sb | Cu - Si | Mo - Ni | Ni - Zn |

SISTEMA COM TRANSFORMAÇÃO SINTÉTICA

Como já foi citado, esta transformação ocorre no aquecimento quando uma fase sólida se decompõe em duas fases líquidas, ocorrendo o inverso no esfriamento.

As duas fases líquidas formadas apresentam-se nitidamente separadas (por definição de fase, assim deve ser), podendo haver ou não homogeneização a temperaturas mais elevadas.

Na solidificação em geral há somente pequena formação da fase sólida de reação sintética, os líquidos solidificando separadamente.

Na fig. V.7 está esquematizado um diagrama desse tipo.

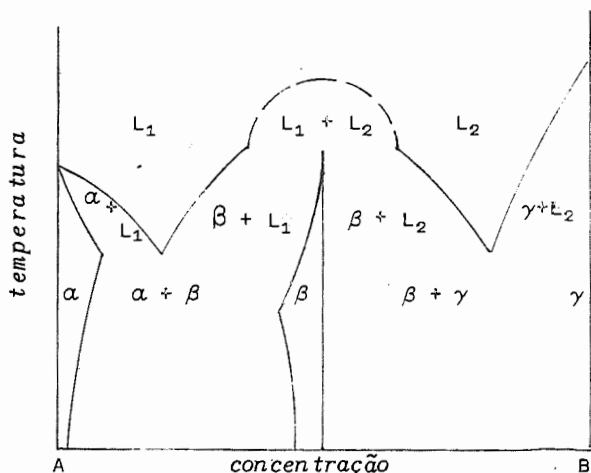


Fig.V.7. - Diagrama de equilíbrio de ligas apresentando reação sintética

Como exemplo de um sistema com transformação sintética podemos dar a liga P - Sn.

CAPÍTULO VI

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DAS LIGAS TERNÁRIAS E MAIS COMPLEXAS

Introdução

Para as ligas binárias, como foi estudado, podemos representar os diagramas de equilíbrio, por um sistema de duas coordenadas, em um plano. (1)

No caso de ligas ternárias, com a introdução de mais uma variável - teor do terceiro elemento - os diagramas devem ser traçados em um sistema de coordenadas segundo três direções - diagrama espacial.

DIAGRAMA DE COMPOSIÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS

As composições são representadas em um plano, cada metal puro sendo indicado por um ponto e os três pontos constituindo os vértices de um triângulo equilátero, fig. VI.1.

Os lados do triângulo representam respectivamente as composições das ligas binárias entre os elementos cujos pontos representativos constituem as extremidades desses lados - fig. VI.1.

Os pontos localizados no interior do triângulo representam as composições das ligas ternárias.

A indicação dos teores das ligas ternárias pode ser feita de duas maneiras:

(1) *Fazendo-se abstração da variável pressão*

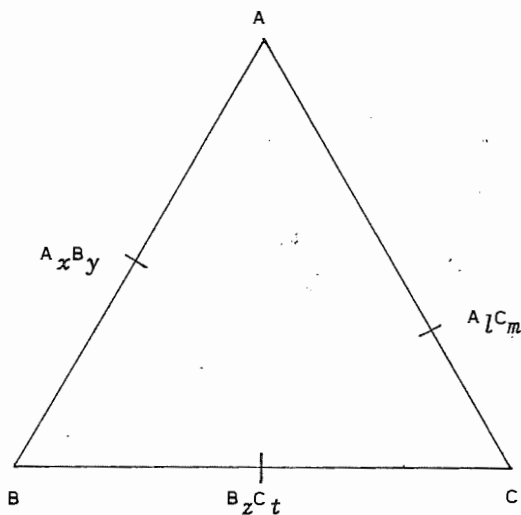


Fig.VI.1. - Triângulo representativo das composições de uma liga ternária

a) Traçando-se pelos pontos representativos das diferentes ligas, por exemplo: ponto L - fig. VI.2, retas paralelas aos lados dos triângulos.

O teor de cada elemento é dado pelo segmento de reta que liga o ponto L ao lado do triângulo oposto ao vértice representativo desse elemento. A soma dos três segmentos é igual a qualquer dos lados do triângulo, que representa 100% da liga. (1) :

$$a + b + c = AB = BC = CA = 100$$

$$a = \text{teor de A};$$

$$b = \text{teor de B};$$

$$c = \text{teor de C};$$

(1)- Para determinar a composição de uma liga basta saber o teor de dois elementos presentes, o terceiro sendo obtido por diferença de 100.

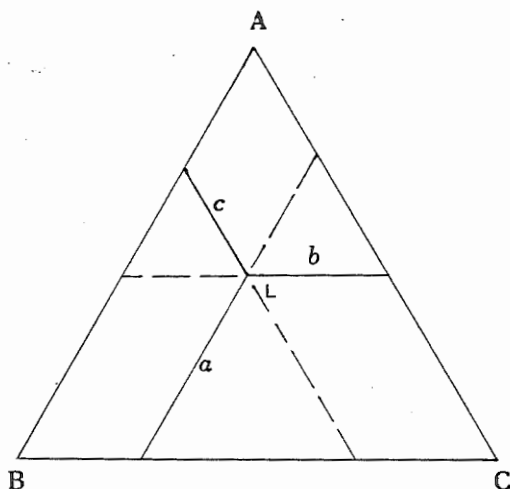


Fig.VI.2. - Determinação da composição de uma liga ternária representada pelo ponto L

b) Traçando-se pelo ponto, normais aos lados do triângulo - fig. VI.3 - neste caso as composições são medidas sobre as alturas do triângulo - que representam 100% da liga. A soma dos três segmentos que passam pelo ponto é igual à altura do triângulo.

$$a + b + c = AD = BE = CF = h = 100$$

a = teor de A;

b = teor de B;

c = teor de C;

Pode ser visto aqui que qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo, representa uma liga binária, na qual não é encontrado o elemento representado por 100% no vértice oposto a esse lado.

APLICAÇÕES DESSE DIAGRAMA TERNÁRIO

Se forem consideradas duas ligas ternárias dos mesmos elementos, diferentes na composição, representa-

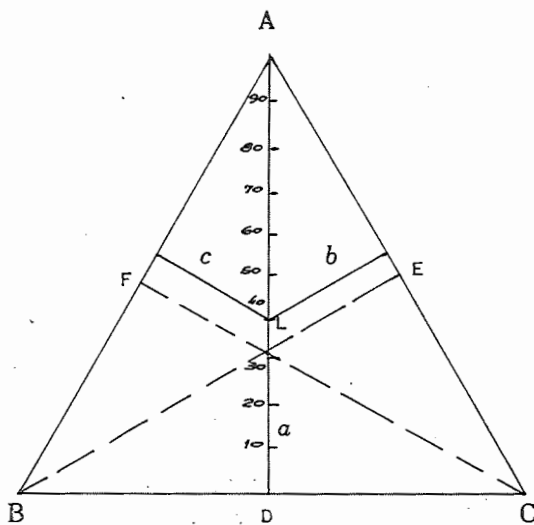


Fig.VI.3. - Determinação da composição de uma liga ternária representada pelo ponto L

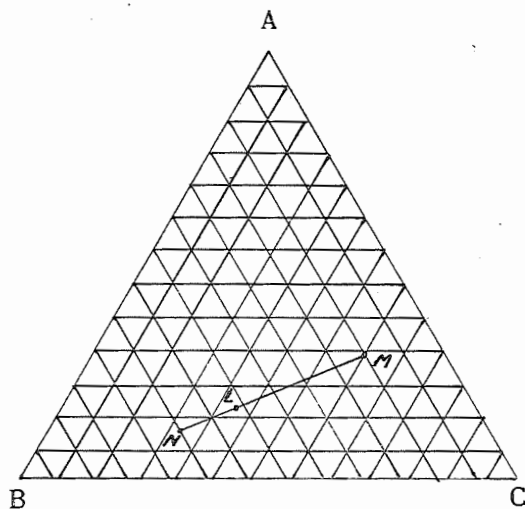


Fig.VI.4. - As ligas obtidas a partir de duas outras M e N têm suas composições sobre a reta que liga os dois pontos

das pelos pontos M e N - fig. VI.4 - e delas tomarmos respectivamente as massas m e n , a mistura delas dará uma liga cuja composição L está localizada sôbre a reta que liga os pontos M e N situada em um ponto dado pela relação:

$$\frac{LN}{LM} = \frac{m}{n}$$

idêntica ao princípio dos momentos, estudado para os diagramas binários.

Se forem consideradas três ligas em vez de duas, a composição da mistura obtida estará localizada dentro do triângulo formado pelas retas que passam pelos três pontos - fig. VI.5.

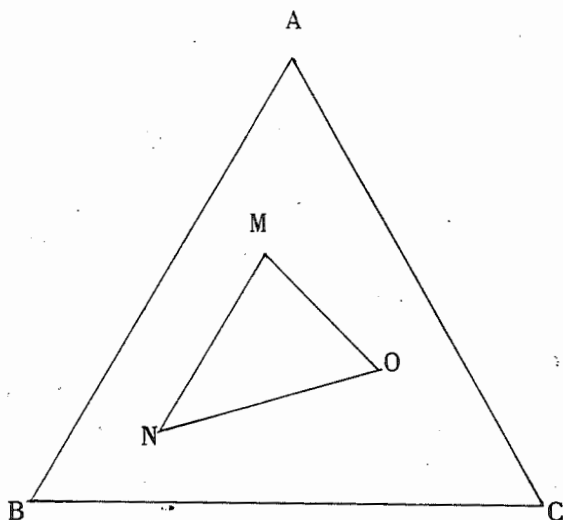


Fig.VI.5. - As ligas obtidas a partir de três outras têm suas composições dentro do triângulo formado pelos pontos das composições iniciais

O ponto L representativo da liga assim obtida está localizado no centro de gravidade do triângulo M,N,O, considerando-se os pesos das ligas M, N, e O localizados nesses pontos.

A determinação das porcentagens das ligas M, N e O necessárias para formar a liga L pode ser obtida da seguinte maneira:

Liga-se um ponto, N por exemplo - fig. VI.6 - ao ponto L prolongando-se até cortar o lado oposto.

Temos que

$$\% N = \frac{LP}{NP} \quad \text{e} \quad \% (M + O) = \frac{NL}{NP}$$

as porcentagens de M e O são dadas por:

$$\% M = \frac{PO}{MO} \quad \text{e} \quad \% O = \frac{PM}{MO}$$

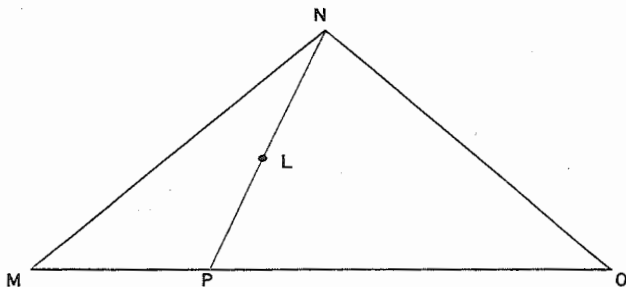


Fig. VI.6 - Determinação das porcentagens das ligas M, N e O, para formar a liga de composição L.

Estas considerações podem ser feitas também quando uma liga de composição L se decompõe no aquecimento em duas fases M e N ou em três M, N e O.

A VARIÁVEL TEMPERATURA

Os valores da outra variável - a temperatura - são marcados sobre a normal ao plano do triângulo.

Em cada vértice dessa figura elevamos então uma vertical e sobre cada uma delas marcamos a temperatura de fusão do metal respectivo. Esses três pontos podem ser ligados por meio de uma superfície, que dá o ponto de início de fusão das diferentes ligas, em tudo semelhante à linha "liquidus" no diagrama binário - fig. VI.7.

Da mesma maneira são obtidas as outras superfícies, como por exemplo a superfície "solidus" - fig. VI.8.

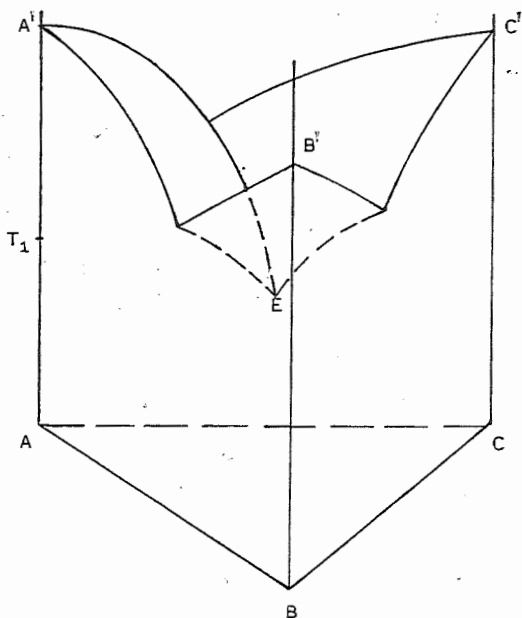


Fig.VI.7. - Representação esquemática da superfície liquidus de uma liga ternária apresentando eutético. Não são apresentadas as curvas solidus e solvus das ligas binárias

Êsses diagramas espaciais são de difícil observação e construção. (1) Para diminuir as dificuldades, os estudos são feitos por intermédio de secções isotérmicas - paralelas à base - ou secções verticais representando então um diagrama em duas dimensões. Estas últimas podem ser traçadas para uma quantidade certa de um componente ou uma relação certa entre dois dos componentes da liga - figs. VI.9, VI.10 e VI.11.

São mais utilizadas as secções isotérmicas. No segundo caso - secções verticais - as fases que se formam não são aquelas dadas pelo diagrama como pode ser visto na fig. VI.12. A composição das partes sólidas formadas está fora da secção C D F G.

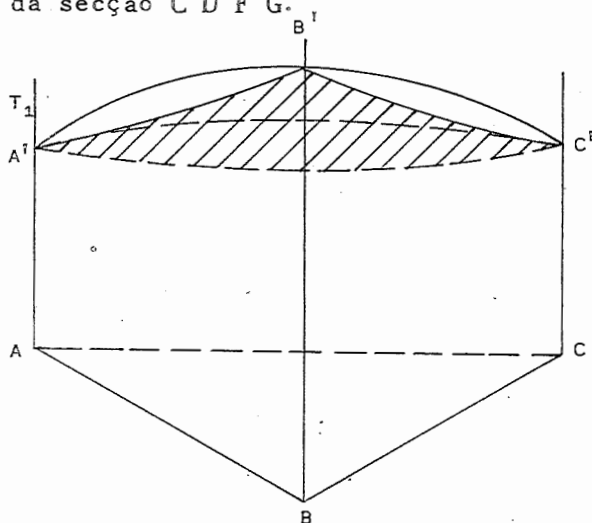


Fig.VI.8. - Superfície solidus (em achureado) de um diagrama de liga ternária do sistema isomorfo

(1) - Constroem-se para aulas e estudos diagramas em arame ou material plástico.

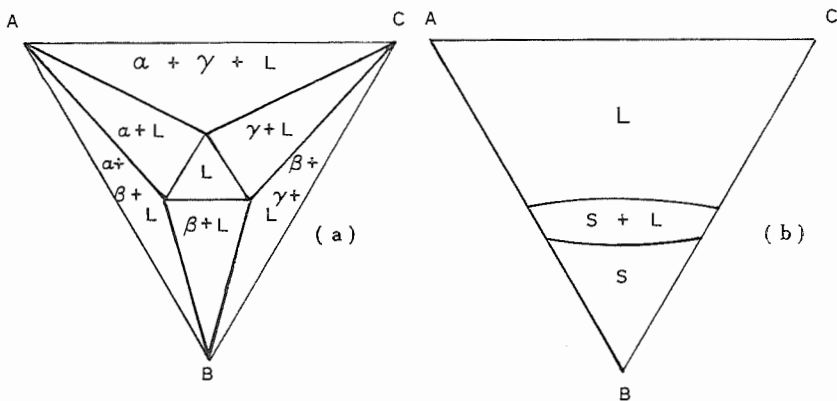


Fig.VI.9. - Representação de secções isotérmicas das figuras VI.7 e VI.8 a temperatura T_1

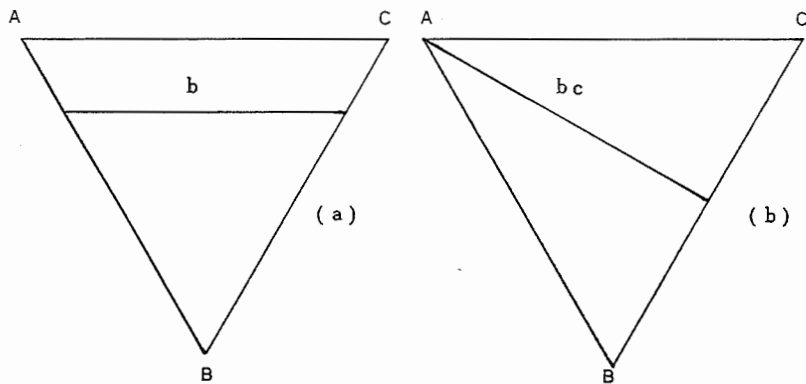


Fig.VI.10. - Secções que podem ser feitas para o estudo de um diagrama ternário

- a) porcentagem constante de um elemento - B, neste caso
- b) relação de dois metais sempre idêntica - B e C, neste caso

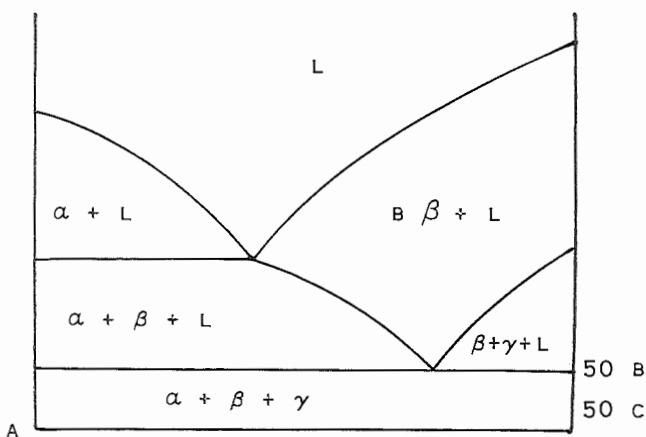


Fig.VI.11. - Representação esquemática de uma secção vertical de um diagrama ternário - Fig.VI.7. - em que B e C apresentam-se sempre na mesma relação. Caso b da Fig.VI.10.

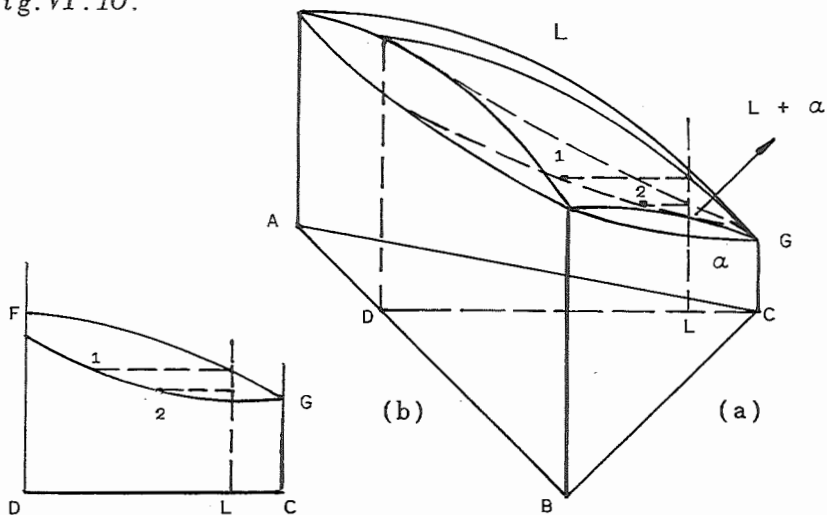


Fig.VI.12. - Solidificação de uma liga ternária. As partes sólidas não possuem necessariamente as composições dadas pelos pontos 1 - 2, etc.

SOLIDIFICAÇÃO DE UMA LIGA TERNÁRIA APRESENTANDO EUTÉTICO

Suponhamos uma liga de composição X, a uma temperatura T_1 - fig. VI.13 - na qual está no estado líquido, sendo esfriada.

Atingida a temperatura T_2 , no ponto x_2 , tem início a solidificação com a precipitação do elemento A. (1)

Continuando o resfriamento, aumenta a quantidade de A precipitado, sendo a composição da parte líquida dada a cada temperatura por um ponto da superfície Ta - ab - E, pontos êsses obtidos pelo prolongamento de uma horizontal que passa pela aresta representativa do elemento A e pelo ponto de intersecção da isoterma dessa temperatura com a vertical X x_1 , até atingir a superfície Ta - ab - E.

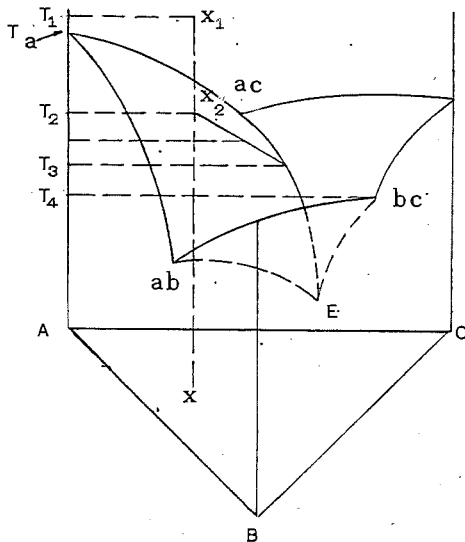


Fig.VI.13. - Estudo da solidificação de uma liga ternária apresentando eutético

(1) - Já foi visto que a insolubilidade total de dois metais não é possível. Para facilidade de estudo é feita aqui esta aproximação.

A curva de solidificação sôbre a superfície Ta - ab - E, pode eventualmente - como é o caso do exemplo - atingir a linha ac - E e inicia-se então a precipitação de um eutético binário de A e C.

Com um posterior resfriamento a precipitação continua segundo a linha ac - E, até que atingido o ponto E ocorre a precipitação do eutético ternário, formado pelo líquido restante, a temperatura do eutético.

O estudo da solidificação pode ser feito também por meio das isotérmicas do diagrama de equilíbrio como é representado na fig. VI.14.

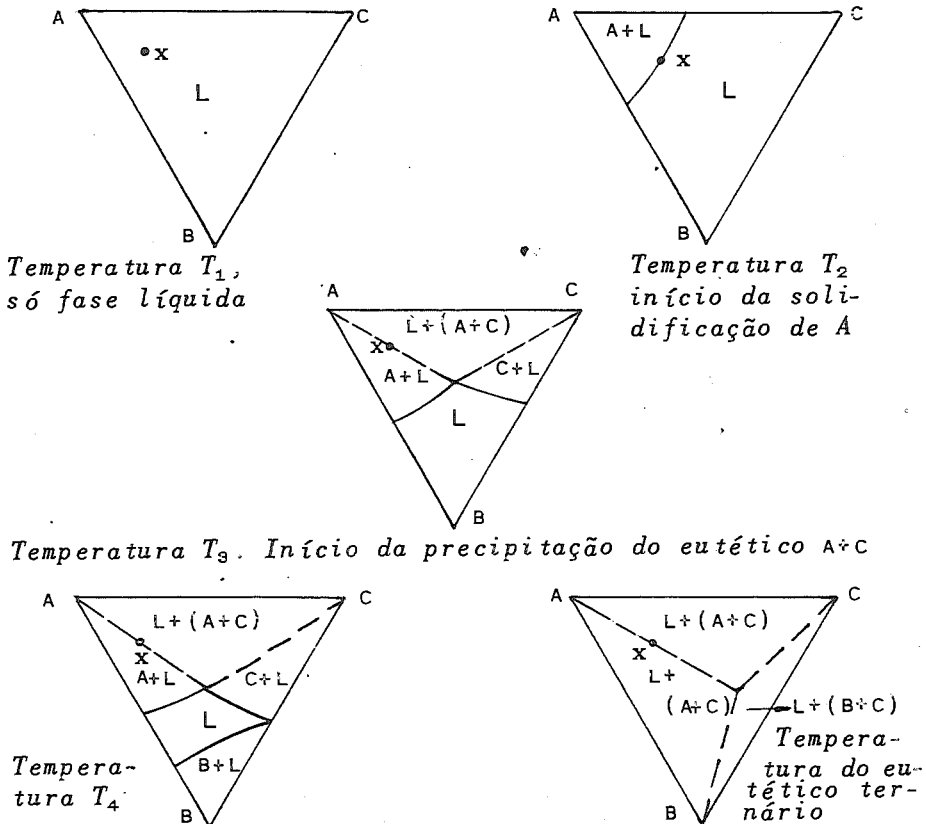


Fig. VI. 14. - Estudo da solidificação de uma liga ternária, por meio das secções isotérmicas

APLICAÇÃO DA REGRA DAS FASES A ESSE SISTEMA

A regra das fases para um sistema ternário, não sendo considerada a pressão - fixa-se uma pressão como no caso dos diagramas binários - é representada também pela fórmula:

$$F = C - P + 1$$

À temperatura T_1 - fig. VI.13 - a liga apresenta uma só fase e três componentes:

$$P = 1 \quad \text{e} \quad C = 3$$

Portanto, $F = 3 - 1 + 1 = 3$

e o sistema apresenta três graus de liberdade. A temperatura e a composição (1) da liga podem variar arbitrariamente.

Atingida a temperatura T_2 o sistema está em equilíbrio apresentando duas fases:

$$P = 2 \quad \text{e} \quad F = 3 - 2 + 1 = 2$$

e o sistema apresenta dois graus de liberdade. Podemos escolher arbitrariamente a temperatura e o teor de um elemento, ou a composição - dois elementos. A liga apresenta uma superfície de início de fusão, ao invés de uma linha, que é o caso das ligas binárias.

Quando se inicia a precipitação do eutético binário, a temperatura T_3 , o sistema apresenta três fases e torna-se univariante - um grau de liberdade.

A cada temperatura a composição da liga fundida fica determinada, e vice-versa.

À temperatura do eutético ternário o sistema é invariante:

$$F = 3 - 4 + 1 = 0$$

A composição do eutético é determinada assim como seu ponto de fusão.

Os sistemas ternários apresentam como os binários

(1) - Na composição consideram-se dois elementos e o terceiro fica determinado.

vários tipos, tais como: isomorfo - fig. VI.8, com eutético - estudado mais detalhadamente aqui - fig. VI.13, com peritético, com fases intermediárias.

SISTEMAS DE MAIS DE TRÊS COMPONENTES

Êsses diagramas são praticamente de representação gráfica impossível.

Com quatro componentes o sistema é representado por um tetraedro, cujos vértices representam os metais puros - fig. VI.15. As diferentes ligas binárias são representadas pelas arestas, as ternárias pelas faces e as quaternárias pelos pontos internos da figura geométrica.

Representa pois um diagrama de composição no qual as temperaturas não podem ser indicadas.

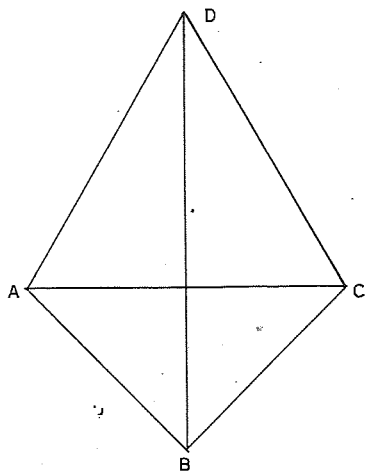


Fig. VI.15. - Diagrama de composição de uma liga quaternária

Pode ser empregado um tipo de diagrama a duas dimensões como o representado na fig. VI.16 para a liga Fe-Cr-Ni-C.

As proporções de Cr e Ni são mantidas constantes, e o ferro e carbono variam. Êle não permite conhecer a composição das fases presentes nem sua quantidade, mas mostra a temperatura em que ocorrem as mudanças de fase e sua natureza.

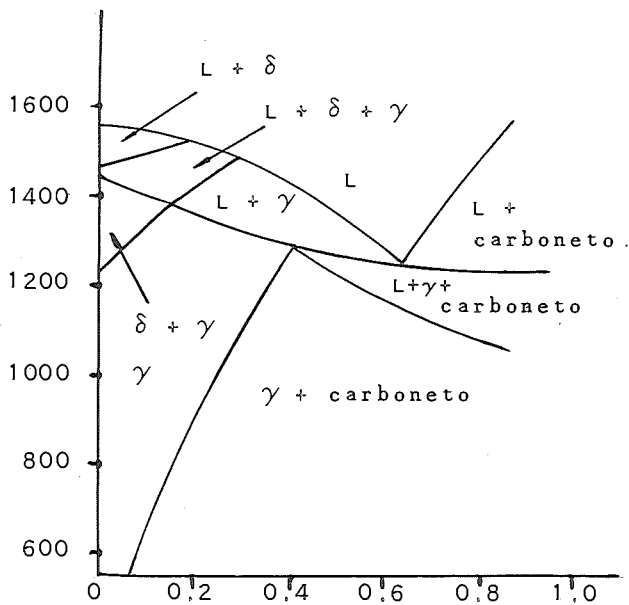


Fig.VI.16. - Diagrama parcial aproximado de uma liga (Fe-Cr18%-Ni8%)-C.

PARTE II

BREVES NOÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DAS LIGAS BINÁRIAS E DE DIVERSOS TIPOS DE DIAGRAMAS

CAPÍTULO VII

INTRODUÇÃO - SOLUÇÃO SÓLIDA COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Introdução

As ligas são associações íntimas de um metal com outros metais e ou metalóides. (1)

Quando dois metais são associados, há um ajustamento de seus átomos, para que seja atingido um equilíbrio termodinâmico estável, isto é, seja atingida a mínima energia livre do sistema.

Essas associações podem ser do tipo de solução sólida ou de compostos ou fases intermetálicas.

Os diagramas de equilíbrio estudados na primeira parte deste trabalho não dão por si uma indicação do porque de os metais se apresentarem com solubilidade total ou parcial e neste caso qual o máximo de solubilidade de um elemento no outro, etc.

Os primeiros trabalhos tentando dar uma explicação a êsses fenômenos, e que apresentaram resultados, foram devidos a William Hume-Rothery.

(1) - De um modo geral são consideradas ligas as associações que possuem propriedades metálicas.

As diferentes estruturas ou associações que podem aparecer em uma liga são estudadas a seguir.

Solução sólida

Solução sólida é uma liga homogênea de substâncias na qual os cristais formados têm todos a mesma composição química.

Essas soluções podem ser de dois tipos:

a) SUBSTITUCIONAL - nos cristais de metais puros cada ponto do reticulado cristalino é centro de oscilação de uma mesma espécie de íon - fig. VII.1. No caso de uma liga, alguns dos centros de oscilação do reticulado do solvente podem estar ocupados por átomos diferentes, sendo que essa distribuição não é necessariamente uniforme. Esta é a solução sólida denominada substitucional (fig. VII.2.). Em um plano poderíamos representar essa distribuição conforme a fig. VII.3. A grande maioria das soluções sólidas metálicas pertence a este tipo.

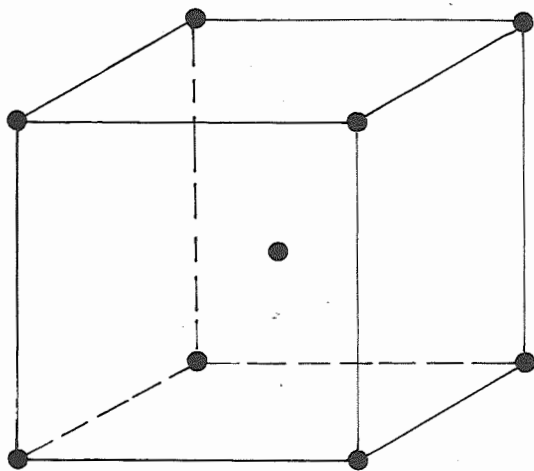


Fig.VII.1. - Reprodução da célula do cristal de um metal puro solidificado no sistema cúbico de corpo centrado.

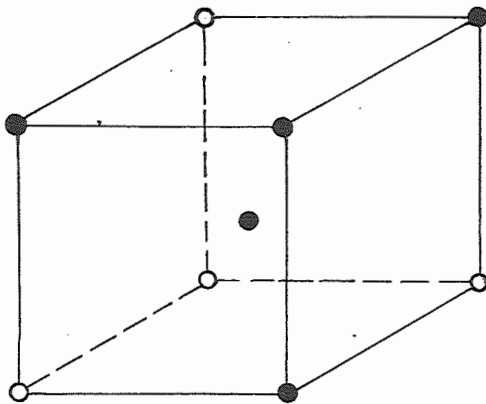


Fig.VII.2. - Reprodução da célula do cristal de uma liga formada por solução substitucional

● - íons do metal A ○ - íons do metal B

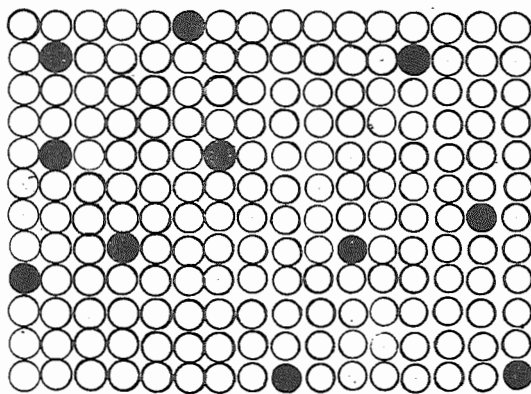


Fig.VII.3. - Solução sólida substitucional. Representação da distribuição iônica num plano

Em condições especiais - os átomos adicionados são mais atraídos que os similares - podemos encontrar o reticulado de uma liga em que a distribuição dos íons dos metais em presença é perfeitamente homogênea. Apresenta então o chamado super-reticulado, super-estrutura cristalina ou ainda estrutura ordenada - fig. VII.4. O conjunto dá idéia de dois reticulados independentes, um de átomos do soluto, e outro de átomos do solvente, interpenetrantes - fig. VII.5.

b) INTERSTICIAL - no caso dos íons do soluto não oscilarem em tórno dos centros de oscilação do reticulado do solvente, mas sim, tomarem posição nos espaços entre êsses centros, teremos o caso chamado de solução sólida intersticial - fig. VII.6 e VII.7.

Fases ou compostos intermetálicos

Quando a estrutura formada em uma liga apresenta algumas características de compostos químicos, é denominada de composto intermetálico, e, se apresenta capacidade de formar solução com um ou os elementos da liga ou outro composto intermetálico, toma a denominação de fase intermetálica.

Os compostos intermetálicos na sua maior parte não apresentam uma combinação química baseada nas valências dos elementos que os constituem. Não são portanto compostos químicos e apresentam em geral, então, algumas propriedades metálicas.

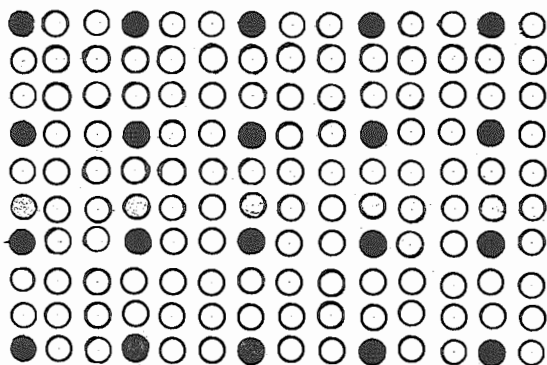


Fig.VII.4. - Solução sólida substitucional ordenada

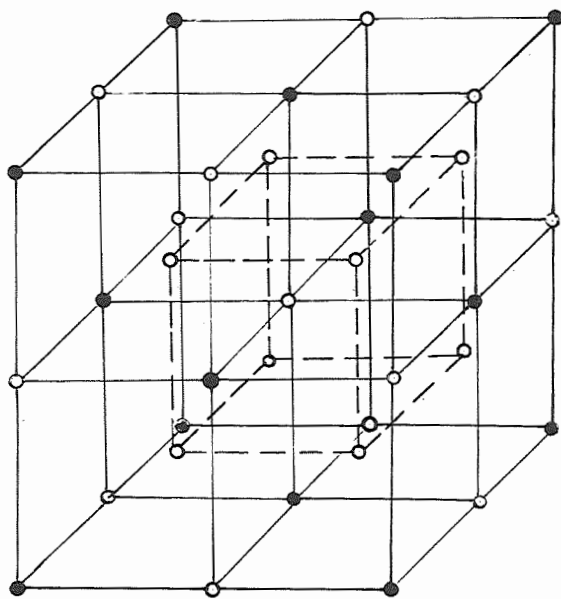


Fig.VII.5. - Solução sólida substitucional ordenada Super-reticulado.

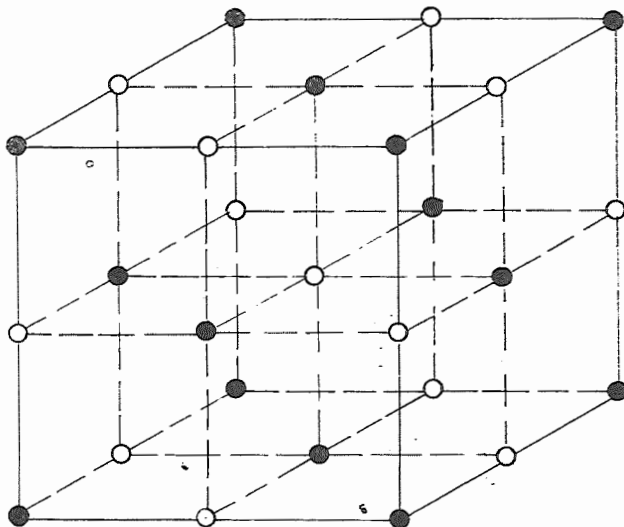


Fig.VII.6. - Reprodução da célula do cristal de uma liga formada por solução intersticial

● - íons do elemento A ○ - íons do elemento B

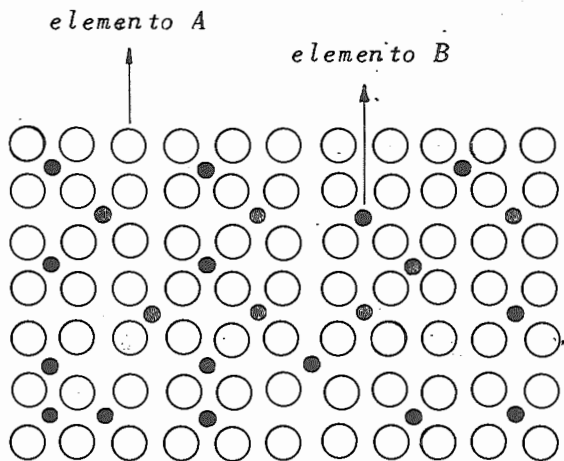


Fig.VII.7. - Solução sólida intersticial
Representação da distribuição iônica num plano

CAPÍTULO VIII

FATÔRES QUE INFLUEM NA SOLUBILIDADE SUBSTITUCIONAL

a) SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO

Nos sistemas isomorfos a solubilidade sólida dos elementos em presença é total.

A adição de um elemento ao outro não modifica o sistema de cristalização, a fase formada apresentando-se no mesmo sistema cristalino. Esse fenômeno ocorre em ambas as extremidades do diagrama, donde se conclui a primeira regra da formação das ligas:

A solubilidade completa de dois elementos só é possível quando ambos se apresentam cristalizados no mesmo sistema de estrutura cristalina.

Todos os sistemas isomorfos apresentam então esta particularidade. É uma condição necessária mas não suficiente para que haja completa solubilidade no estado sólido.

b) DIÂMETRO ATÔMICO

Os diâmetros atômicos (1) dos diversos elementos são variáveis e é evidente que a substituição de átomos de um elemento (solvente) por átomos de outro elemento (soluto) - solução substitucional - no reticulado cristalino, vai fazer variar a distância entre os centros de oscilação, distorcendo o reticulado.

Se os átomos do soluto são maiores que os do solvente, há com a dissolução uma expansão do reticulado

(1) - Define-se diâmetro atômico como sendo a menor distância entre centros de oscilação no reticulado cristalino de um metal puro, segundo W.L.Bragg. Esta definição foi aplicada aos metais por V.M.Goldschmidt.

do solvente, ocorrendo o inverso, quando os átomos do soluto são menores. Essa variação de dimensões pensava-se ser proporcional ao teor do soluto - lei de Vegard-fig. VIII.1 - porém estudos mais acurados feitos por Hume-Rothery, Axon e Raynor, mostraram que êsse fenômeno é antes uma exceção do que regra no caso das soluções metálicas.

Os reticulados cristalinos comportam-se como não podendo sofrer uma deformação muito elevada: atingido um certo limite, o sistema de cristalização é modificado.

Hume-Rothery, Mabbott e Channel-Evans foram os primeiros a visualizar êsse limite crítico de deformação, estudando ligas de cobre e de prata.

Se a diferença de diâmetros dos átomos é menor do que 14% do diâmetro do átomo do solvente, pode haver solubilidade completa, dependendo dos outros fatores; em caso contrário, isto é, se a diferença fôr maior do que 14%, a solubilidade é restrita.

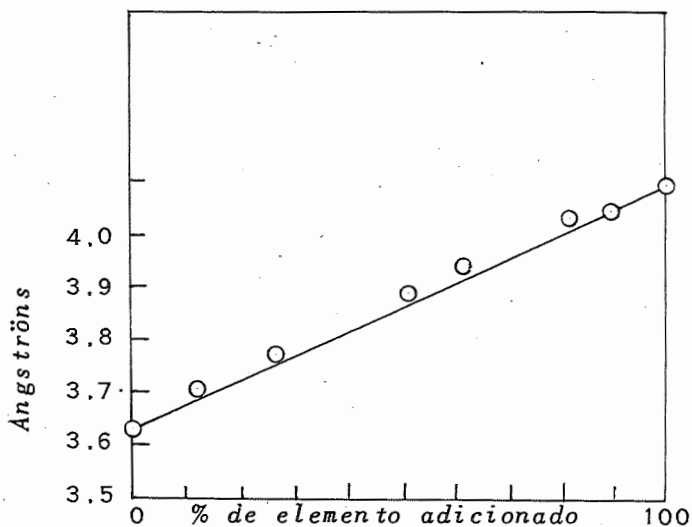


Fig.VIII.1. - Lei de Vegard - variação do parâmetro do reticulado com o aumento da porcentagem do soluto

Tabela I

| Liga Sistema crista- lino | diâmetros atômicos | | diferença dos diâmetros em % | solubilidade | | NOTAS |
|------------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------|-------|
| | Cu | outro metal | | no cobre | do cobre | |
| Cu - Ni cub cub | 2.55 | 2.49 | 2.6 | 100 | 100 | |
| Cu - Pd cub cub | - | 2.74 | 7.4 | 100 | 100 | |
| Cu - Pt cub cub | - | 2.77 | 8.6 | 100 | 100 | |
| Cu - Ag cub cub | - | 2.88 | 13 | restrita | restrita | (a) |
| Cu - Pb cub cub | - | 3.49 | 36.8 | restrita 0.002 a 0.005 | restrita 0.007 | |
| Cu - Ca cub cub | - | 3.93 | 64.0 | restrita | restrita | |
| Cu - Zn cub hex | - | 2.66 | 4.3 | restrita 38.4 | restrita 2.3 | (b) |

(a) Solução restrita por estar a diferença de diâmetros próxima a 14 %.

(b) Solução restrita por serem de sistemas cristalinos diferentes.

Introduzindo uma pequena quantidade de um elemento em outro, ocorre uma variação das constantes do reticulado, e forma-se uma solução sólida primária. Para maiores quantidades introduzidas, forma-se acima de um certo limite, uma estrutura diferente, uma fase intermediária.

Na tabela I são dados alguns exemplos da influência do fator diâmetro atômico, para ligas de cobre.

c) VALÊNCIA DOS METAIS

Assim como as propriedades gerais de um metal são correlacionadas com a valência, assim também a solubilidade mútua de dois metais no estado sólido é função do número de elétrons periféricos.

Uma primeira regra que foi deduzida experimentalmente é que em geral os metais de menor valência dissolvem maior quantidade de metais de valência superior do que o inverso, ou em outras palavras: os metais de menor valência são melhores solventes dos de maior valência do que o contrário.

Outra regra é que, em geral, quanto maior a diferença de valência entre solvente e soluto, mais restrita é a solubilidade sólida.

Já foi explicado como a introdução de átomos de diâmetros diferentes no reticulado do solvente causa uma variação do mesmo, até que, atingido um certo limite, o desequilíbrio sendo muito grande, há uma modificação do sistema cristalino.

No caso do número de elétrons, maior ou menor por átomo, introduzido no reticulado, ocorre fenômeno semelhante: há uma variação da energia dos elétrons, até que, atingido um certo limite, a estrutura torna-se instável, havendo tendência para formação de outra.

Na tabela II vemos alguns dados a respeito de ligas de cobre e de prata, demonstrados também pelas investigações de Hume-Rothery e colaboradores.

Tabela II

| elemento | valência | diâmetro atômico | solubilidade | | relação $\frac{e}{a}$ (*) |
|----------|----------|------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|
| | | | % atômica no cobre | % atômica do cobre | |
| Cu | 1 | 2,551 | 100 | 100 | 1,0 |
| Zn | 2 | 2,659 | 38,4 | 2,3 | 1,48 |
| Ga | 3 | 2,437 | 20,3 | pequena | 1,41 |
| Ge | 4 | 2,445 | 12,0 | " | 1,36 |
| As | 5 | 2,50 | 6,9 | " | 1,27 |
| | | | % atômica na prata | % atômica da prata | |
| Ag | 1 | 2,882 | 100 | 100 | 1,0 |
| Cd | 2 | 2,972 | 42,5 | 5 | 1,43 |
| In | 3 | 3,24 | 20,0 | pequena | 1,40 |
| Sn | 4 | 3,016 | 12,2 | " | 1,38 |
| Sb | 5 | 2,898 | 7,2 | " | 1,28 |

(*) $e = n^\circ$ de elétrons; $a = n^\circ$ de átomos.

A relação $\frac{e}{a}$, é denominada "concentração eletrônica" (1)

(1) - A concentração eletrônica é calculada da seguinte maneira: consideremos o caso da liga Cu - Zn no máximo de solubilidade.

(continua)

A solubilidade máxima de um elemento em outro (solubilidade limite das fases α - soluções sólidas terminais -) ocorre sempre para valores muito aproximados da mesma concentração eletrônica.

As variações existentes para as concentrações eletrônicas parecem ser devidas aos outros fatores que intervêm na solubilidade, principalmente diâmetro atômico, já estudado, e afinidade química.

A regra da concentração eletrônica é válida com grande aproximação para os metais divalentes e trivalentes considerados como solutos. Para elementos de maior valência, aparece o efeito mais marcante da afinidade química: potencial eletroquímico.

Notamos no quadro que a relação - átomos para elétrons - é válida quando consideramos o solvente como o metal de menor valência - monovalente nesse caso.

Notamos também a pequena solubilidade dos metais monovalentes nos de maior valência.

d) AFINIDADE QUÍMICA

Quando há uma diferença entre os potenciais eletroquímicos do soluto e do solvente, há tendência para a formação de fases intermediárias, também denominadas compostos intermetálicos.

Quando portanto um metal fortemente eletronegativo é juntado a outro fortemente eletropositivo, para formar uma liga, as soluções sólidas serão restritas pela formação das fases intermediárias.

Os metais em geral formam estes compostos com os elementos dos grupos IV B, V B e VI B da tabela periódica dos elementos, descoberta por Mendeleief - Tab-III.

Temos praticamente 60 átomos de cobre com um elétron de valência cada um e 40 átomos de zinco, com dois elétrons de valência cada um.

$$60 + 40 = n^{\circ} \text{ de átomos} = 100$$

$$60 + (40 \times 2) = n^{\circ} \text{ de elétrons} = 140$$

relação $\frac{n^{\circ} \text{ de elétrons}}{n^{\circ} \text{ de átomos}} = 1,4$ e assim nos outros casos.

Estas fases em geral são duras e quebradiças e quase sempre se apresentam formando compostos químicos definidos por suas valências e apresentam poucas propriedades metálicas. São os chamados compostos intermetálicos normais.

Outros compostos, denominados compostos intermetálicos de valências anormais, também se formam, e em número muito maior que os anteriores.

Assemelham-se aos metais quanto as suas propriedades e são em geral formados nas ligas de metais de transição e dos últimos grupos da tabela periódica de elementos.

Êstes compostos muitas vêzes podem dissolver um ou ambos os metais que formam a liga, em maior ou menor proporção.

Os metais monovalentes como o cobre, a prata e o ouro, e os metais de transição - êstes sendo considerados para a formação dos compostos intermetálicos como tendo valência zero - apresentam, com exceções, uma série de relações entre elétrons e átomos, conforme o composto intermetálico formado, como pode ser visto na tabela IV.

Tabela III

| | 1A | 2A | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A | 8 | | | 1B | 2B | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 0 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 1 H 1,008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4,002 |
| 2 | 3 Li 6,94 | 4 Be 9,02 | | | | | | | | | | | 5 B 10,82 | 6 C 12,00 | 7 N 14,008 | 8 O 16,000 | 9 F 19,000 | 10 Ne 20,18 |
| 3 | 11 Na 23,00 | 12 Mg 24,32 | 13 Al 26,97 | | | | | | | | | | | 14 Si 28,06 | 15 P 31,0 | 16 S 32,06 | 17 Cl 35,46 | 18 Ar 39,94 |
| 4 | 19 K 39,10 | 20 Ca 40,08 | 21 Sc 45,10 | 22 Ti 47,90 | 23 V 50,95 | 24 Cr 52,01 | 25 Mn 54,93 | 26 Fe 55,84 | 27 Co 58,94 | 28 Ni 58,69 | 29 Cu 63,57 | 30 Zn 65,38 | 31 Ga 69,72 | 32 Ge 72,60 | 33 As 74,91 | 34 Se 78,96 | 35 Br 79,92 | 36 Kr 83,7 |
| 5 | 37 Rb 85,48 | 38 Sr 87,63 | 39 I 88,92 | 40 Zr 91,22 | 41 Cb 93 | 42 Mo 96,0 | 43 Tc 97,8 | 44 Ru 101,7 | 45 Rh 102,91 | 46 Pd 106,7 | 47 Ag 107,88 | 48 Cd 112,41 | 49 In 114,76 | 50 Sn 118,70 | 51 Sb 121,76 | 52 Te 127,61 | 53 I 126,92 | 54 Xe 131,3 |
| 6 | 55 Cs 132,91 | 56 Ba 137,36 | 57-71 TERRAS RARAS | 72 Hf 178,6 | 73 Ta 181 | 74 W 184 | 75 Re 186,31 | 76 Os 191 | 77 Ir 193,1 | 78 Pt 195,23 | 79 Au 197,2 | 80 Hg 200,6 | 81 Tl 204,39 | 82 Pb 207,2 | 83 Bi 209,00 | 84 Po (210) | 85 At (212) | 86 Rn 222 |
| 7 | 87 Fr (223) | 88 Ra 226 | 89 Ac (227) | 90 Th 232,12 | 91 Pa 231 | 92 U 238,1 | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| TERRAS RARAS | 57 La 138,92 | 58 Ce 140,13 | 59 Pr 140,92 | 60 Nd 144,27 | 61 Pm (146) | 62 Sm 150,43 | 63 Eu 152,0 | |
| | 64 Gd 157 | 65 Tb 159,2 | 66 Dy 162,46 | 67 Ho 163,5 | 68 Er 166 | 69 Tm 169,4 | 70 Yb 173,04 | 71 Lu 175,0 |

Tabela IV

| $\frac{\text{elétron}}{\text{átomo}} = \frac{3}{2}$ | | $\frac{\text{elétron}}{\text{átomo}} = \frac{21}{13}$ | $\frac{\text{elétron}}{\text{átomo}} = \frac{7}{4}$ | |
|---|----------------------------------|---|---|-------------------------------------|
| Cubo de Corpo centrado | Cubo complexo (mangans β) | Hexagonal compacto | Latão γ | Hexagonal compacto |
| CuBe | Cu ₅ Si | Cu ₃ Ga | Cu ₅ Zn ₈ | CuZn ₃ |
| CuZn | AgHg | Cu ₅ Ge | Cu ₅ Cd ₈ | CuCd ₃ |
| Cu ₃ Al | Ag ₃ Al | AgZn | Cu ₅ Hg ₈ | Cu ₃ Sn |
| Cu ₃ Ga | Au ₃ Al | AgCd | Cu ₉ Al ₄ | Cu ₃ Ge |
| Cu ₃ In | CoZn ₃ | Ag ₃ Al | Cu ₉ Ga ₄ | Cu ₃ Si |
| Cu ₅ Si | | Ag ₃ Ga | Cu ₉ In ₄ | AgZn ₃ |
| Cu ₅ Sn | | Ag ₃ In | Cu ₃₁ Si ₈ | AgCd ₃ |
| AgMg | | Ag ₅ Sn | Cu ₃₁ Sn ₈ | Ag ₃ Sn |
| AgZn | | Ag ₇ Sb | Ag ₅ Zn ₈ | Ag ₅ Al ₃ |
| AgCd | | Au ₃ In | Ag ₅ Cd ₈ | AuZn ₃ |
| Ag ₃ Al | | Au ₅ Sn | Ag ₅ Hg ₈ | AuCd ₃ |
| Ag ₃ In | | | Ag ₉ In ₄ | Au ₃ Sn |
| AuMg | | | Au ₅ Zn ₈ | - Au ₅ Al ₃ - |
| AuZn | | | Au ₅ Cd ₈ | Cu ₃ Sb e |
| AuCd | | | Au ₉ In ₄ | Ag ₃ Sb |
| FeAl | | | Mn ₅ Zn ₂₁ | são muitas |
| CoAl | | | Fe ₅ Zn ₂₁ | vêzes |
| NiAl | | | Co ₅ Zn ₂₁ | errônea- |
| NiIn | | | Ni ₅ Be ₂₁ | mente in- |
| PdIn | | | Ni ₅ Zn ₂₁ | troduzi- |
| | | | Ni ₅ Cd ₂₁ | das nesta |
| | | | Rh ₅ Zn ₂₁ | lista mas |
| | | | Pd ₅ Zn ₂₁ | sua rela- |
| | | | Pt ₅ Be ₂₁ | ção elé- |
| | | | Pt ₅ Zn ₂₁ | trons pa- |
| | | | Na ₃₁ Pb ₈ | ra átomos |
| | | | | é de 8:4 |

CAPÍTULO IX

FATORES QUE INFLUEM NA SOLUBILIDADE INTERSTICIAL

Nós já vimos que a solução sólida intersticial ocorre quando os átomos do soluto penetram no reticulado do solvente, ficando em equilíbrio entre os seus átomos - figuras VII.6 e VII.7.

Para que este tipo de solução ocorra é necessário que sejam satisfeitas algumas condições. Este tipo de solução foi estudado profundamente por G.Hägg.

Seja "a" o parâmetro do reticulado do metal solvente do sistema cúbico de face centrada. Assim, o diâmetro atômico será dado por $a \frac{\sqrt{2}}{2}$ - menor distância interatômica no reticulado.

O espaço existente para que um átomo do soluto permaneça entre os átomos do solvente é

$$a - \frac{a\sqrt{2}}{2} = a \left(\frac{2 - \sqrt{2}}{2} \right) = 0,293 a$$

que deve ser o diâmetro do átomo do soluto para preencher os vazios do reticulado do solvente.

A relação entre os diâmetros do soluto d , e do solvente D , é então

$$\frac{d}{D} = \frac{0,293 a}{a \frac{\sqrt{2}}{2}} = 0,41$$

O diâmetro do soluto deve ser da ordem de 41% do diâmetro do solvente para que ocorra este tipo de solu-

ção, mantendo o reticulado do sistema cúbico de face centrada. Já foi mostrado por alguns pesquisadores que se o diâmetro excede 0,59, o sistema torna-se complexo (1).

Se o diâmetro fôr muito menor, a posição dos átomos do soluto é diferente: localizam-se nos centros dos pequenos cubos observados na figura VII.6.

Nos sistemas hexagonais compactos, também há formação dêste tipo de solução, sendo muito mais raros nos sistemas cúbicos de corpo centrado.

Para que haja formação de uma liga de tipo metálico, intersticial, o elemento solvente deve ser um dos metais de transição da classificação periódica dos elementos e o soluto um dos seguintes: Boro, Hidrogênio, Nitrogênio, Carbono e Oxigênio.

Uma das principais ligas do tipo industrial é a do ferro com o carbono.

A relação entre seus diâmetros atômicos é 0,61 e portanto formam uma fase de estrutura cristalina complexa, que é a cementita.

Existem outros metais que apesar de apresentarem estruturas convenientes e relações de diâmetros também convenientes dissolvem o carbono em baixas proporções - níquel e cobalto - ou praticamente não o dissolvem - platina e paládio.

(1) - Existem exceções no caso de ligas de boro com vanádio e titânio. A generalização da regra de Hägg é feita baseada em outros fatos (bib. 23).

BIBLIOGRAFIA

1. *Findlay, Alexander* - The phase rule and its applications. 4ed. New York, Dover Publications, 1951
2. *Ricci, John E.* - The phase rule and heterogeneous equilibrium. New York, D. Van Nostrand, 1951
3. *Wetmore, F.E. and Le Roy, D.J.* - Principles of phase equilibria. New York, McGraw-Hill, 1951
4. *Hutgren, Ralph* - Fundamentals of physical metallurgy New York, Prentice Hall, 1952
5. *Rhines, F.N.* - Diagramas de equilíbrio de ligas metálicas. São Paulo, Escola Politécnica, 1945
6. *Heyn, E. e Bauer, O.* - Metalografia. Madrid, Labor 1948
7. *Sauvert, Albert* - The metallography and heat treatment of iron and steel. New York, McGraw-Hill, 1935
8. *Bailey, A.R.* - A text-book of metallurgy. New York MacMillan, 1954
9. *Butts, Allison* - Metallurgical problems. New York, Mc-Graw-Hill, 1943
10. *Samans, Carl H.* - Engineering metals and their alloys. New York, MacMillan, 1953
11. *A.S.M. Metals handbook.* 1948
12. *Desch, Cecil* - Metallography. London, Longmans Green, 1948
13. *Glazunov, A.* - Métallographie: les diagrammes d'équilibre, 1951
14. *Masing, G.* - Ternary systems: introduction to the theory of three component systems; translated by B.A. Rogers. New York, Reinhold, 1944

15. *Beynon, C.E.* - The physical structure of alloys. London, Edward Arnold, 1945
16. *Raynor, G.V.* - Introduccion a la teoria electronica de los metales; versão por Rafael Duran Gonzalez. S.L.p., E. Tecnos, s.d.p.
17. *Cottrell, A.H.* - Le moderne teorie della scienza dei metalli; tradução de Paulo Spinedi. 1951
18. *Seitz, F.* - The physics of metals. New York, McGraw-Hill, 1943.
19. *Hume-Rothery, William* - Electrons, atoms, metals and alloys. London, Iliffe, 1955
20. *Prado, Luiz Cintra do* - A estrutura das ligas e a teoria eletrônica dos metais. (IN Boletim ABM v. 5, n. 17, p. 435)
21. *Smith, Morton C.* - Alloys series in physical metallurgy. New York, Harper, 1956
22. *Vasconcelos, Manoel Viana de* - Diagramas de equilíbrio das ligas binárias. Recife, E.T., 1951
23. *Hume-Rothery, W. and Raynor, G.V.* - The structure of metals and alloys. New York, Chemical Pub., 1954
24. *Doan, Gilbert E.* - The principles of physical metallurgy. New York, McGraw-Hill, 1953

Serviço de Publicações da E.E.S.C.

Supervisão:

Alfredo Américo Hamar

Composição em Vari-Typer:

José Otavio da Rocha

Operação em Multilith:

Arnaldo Giongo