

1º SIMPÓSIO SÔBRE METAIS NÃO FERROSOS

CONTRIBUIÇÃO TÉCNICA

CLASSIFICAÇÃO DOS METAIS NÃO FERROSOS

Édio Vieira de Azevedo

RESUMO

É apresentada uma classificação, baseada nos diagramas de equilíbrio binários. Para melhor justificar e facilitar a compreensão da classificação o autor aborda os diversos tratamentos térmicos possíveis, mostrando as diversas transformações que podem ocorrer nos metais não ferrosos. Assim, tratados assuntos do endurecimento por envelhecimento, recozimento nas suas diversas fases e ainda alguma coisa sobre transformações martensíticas.



CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS NÃO FERROSAS

Édio Vieira de Azevedo\*

Geralmente a utilização dos metais puros é bastante restrita quanto às suas aplicações. Isto se deve ao fato das propriedades mecânicas, físicas e químicas serem bem mais limitadas nos metais puros do que nas ligas. Assim, quando almejamos uma série de propriedades, a utilização das ligas sobrepuja a dos metais puros.

O estudo das ligas não ferrosas é normalmente ilustrado com diagramas binários. O diagrama faz melhor apresentação das propriedades, das possibilidades de tratamentos térmicos, enfim, do seu comportamento durante as diversas fases de trabalho.

Uma liga não ferrosa, normalmente possui mais de dois elementos na sua composição. O seu diagrama verdadeiro deveria ser apresentado num campo espacial, o que complica por demais a sua compreensão, principalmente para um iniciante. Felizmente, existem vários processos mais simplificados para o seu estudo por exemplo o de estudarmos uma liga de determinada composição de dois ou mais elementos, fazendo variar apenas dois deles. Tudo se passa como se tivéssemos feito um corte no diagrama espacial, reduzindo-o a um plano, ou seja, ao estudo de uma liga binária. Neste caso, podemos levar em consideração a temperatura e a concentração possível de dois elementos, reduzindo o diagrama na sua forma mais simples, como o apresentado na figura 1. Naturalmente, teremos poucos casos com essa simplicidade, conforme teremos oportunidades de verificar.

Continuando com a idéia da simplificação para facilitar o estudo dessas ligas, (principalmente nas ligas comerciais de alumínio), costuma-se apresentar a seguinte classificação para fins didáticos e comerciais:

- I - Ligas trabalháveis } não tratáveis termicamente
- } tratáveis termicamente
- II - Ligas de fundição

\* Prof. Catedrático de Metalurgia Física da EE.UFMG.

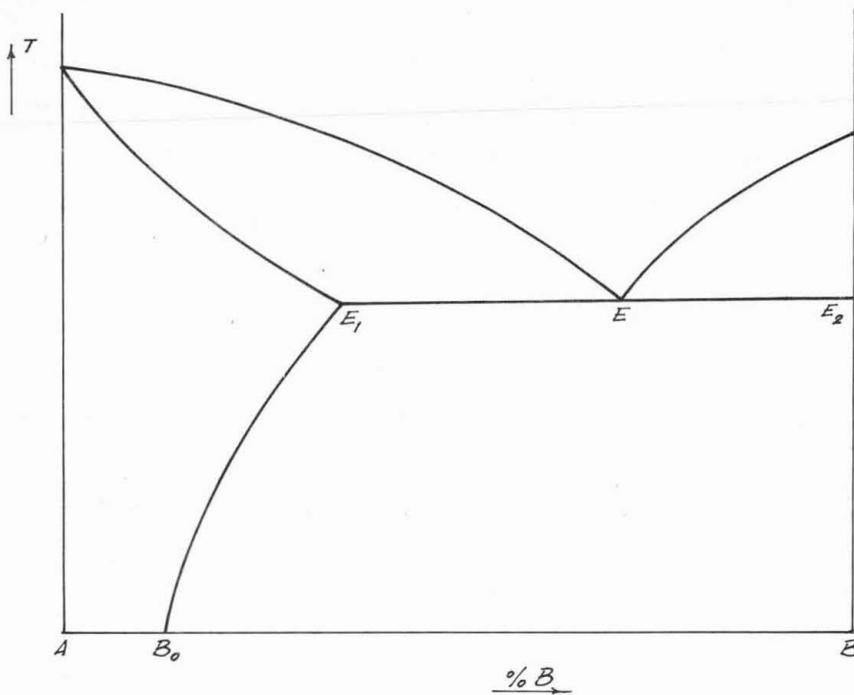


Fig. 1

Normalmente os livros textos, depois de apresentarem a classificação acima fazem a descrição de várias ligas, dando suas composições e propriedades.

Apesar da maioria delas serem ligas ternárias ou mesmo quartenárias, podemos imaginar que elas se enquadram num diagrama binário simplificado, e com isto estudá-las nestes diagramas.

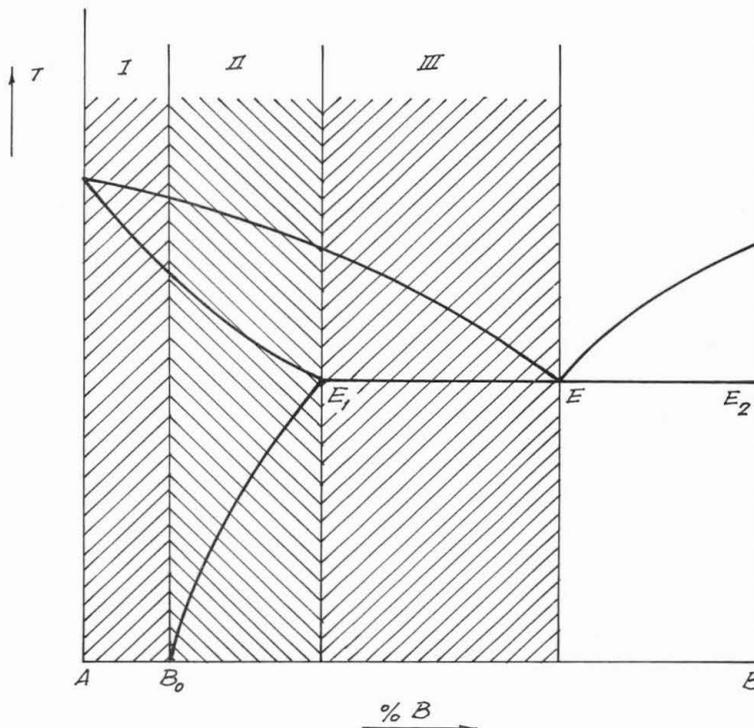


Fig. 2

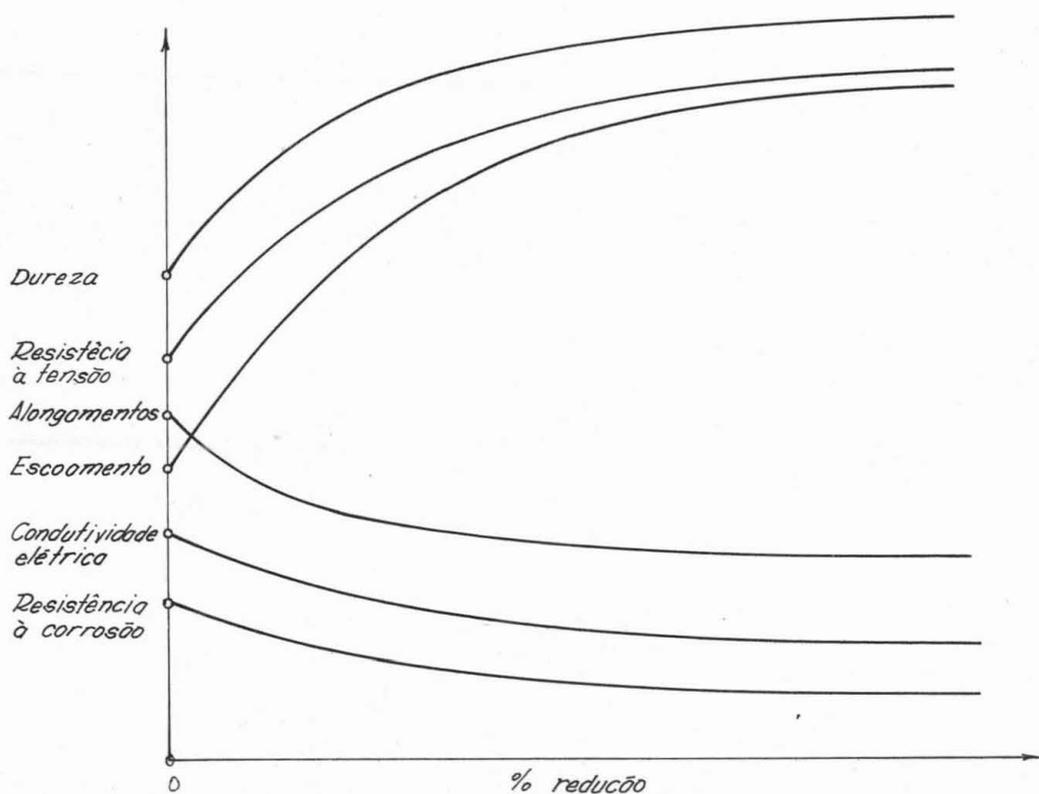
Assim, apresentamos a nossa proposição, que na verdade é a própria classificação anterior, conforme veremos:

- I - Ligas trabalháveis não tratáveis termicamente.
- II - Ligas trabalháveis tratáveis termicamente.
- III - Ligas de fundição. (Figura 2)

Não vemos, de início, diferença entre uma e outra classificação. Entretanto julgamos essa forma de apresentação, mais simples, mais objetiva e de maior facilidade de apreensão. De Acôrdo com o nosso pensamento, gostaríamos de expôr os principais tratamentos que cada grupamento pode receber e sua conceituação, para coroar melhor a nossa justificativa.

Grupamento I - Ligas trabalháveis não tratáveis termicamente.

Estas ligas não apresentam, no resfriamento, transformações de fase no estado sólido. É óbvio que, não sofrendo transformações em suas malhas cristalinas, suas propriedades mecânicas não podem ser modificadas simplesmente por um tratamento térmico. Entretanto uma deformação plástica altera a estrutura da liga. Devemos pois esperar mudanças nas propriedades com a modificação estrutural proveniente da deformação plástica. Diz-se que uma liga está encruada quando se observa uma variação de suas propriedades devida a uma deformação plástica. A figura 3 apresenta esquematicamente o efeito de deformação sobre as propriedades dos metais.



Observa-se que a velocidade na variação das propriedades diminui à medida que o encruamento aumenta. A figura mostra também que o espaçamento entre a resistência à tração e o limite de escoamento diminui à medida que aumenta a redução da área.

O material ao ser deformado, devido a um trabalho mecânico, torna-se encruado adquirindo certas propriedades, muitas delas desejáveis, outras não. Neste último caso, somente um tratamento térmico adequado é possível para sua recuperação. Esse tratamento é denominado recristalização. Para melhor entendimento do mesmo é costume dividi-lo em três estágios:

1º estágio - Recuperação: Quando a carga que produziu a deformação plástica é retirada, todas as deformações elásticas existentes deveriam desaparecer, entretanto isto raramente acontece.

Nos metais policristalinos, onde os cristais são orientados diferentemente, acontece que alguns deles permanecem deformados elásticamente. Isto por que os cristais em sua volta não permitem o seu retorno ao estado inicial, resultando um estado de maior energia interna. Podemos retirar essa energia quando alguns dos elementos a prisionadores dos cristais deformados elásticamente são removidos.

Quando aquecemos um material sua resistência mecânica diminui. Baseado neste princípio, podemos liberar o material deformado elásticamente quando a energia necessária para seu retorno ao estado inicial for igual ou maior do que a resistência oferecida pelo material que o aprisiona. Da mesma forma, o limite elástico é menor em temperaturas mais altas. Assim, pode ocorrer uma deformação plástica, dissipando o esforço de aprisionamento. Essa deformação plástica adicional pode aumentar a resistência à tração e a tensão de escoamento dentro de certo limite, porém os mais importantes efeitos do tratamento nesse primeiro estágio é a liberação das tensões de aprisionamento e a estabilização do material. Daí a denominação de recuperação a esse estágio do recozimento. (Figura 4)

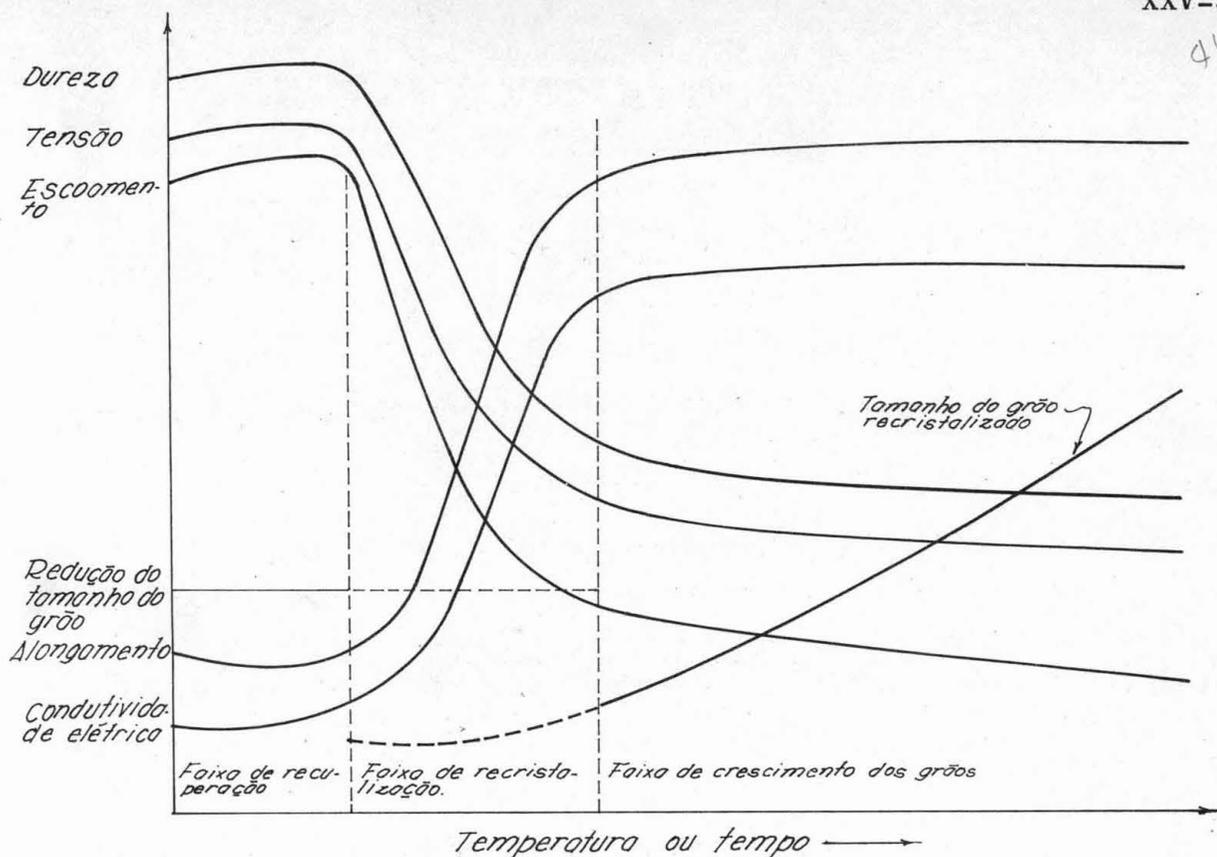


Fig. 4

2º estágio - Recristalização: Uma liga encruada, apresentando malha distorcida está naturalmente fora de equilíbrio. A energia interna existente, à temperatura ambiente, (como a mobilidade dos átomos é pequena nessa temperatura) é insuficiente para o retôrno ao equilíbrio, ou seja, para eliminar a distorção. Quando aquecemos a liga, aumentamos a mobilidade dos átomos o que torna mais fácil o retôrno ao equilíbrio.

Quando uma dada temperatura é atingida, na qual a mobilidade atômica é suficiente para o retôrno ao equilíbrio, com o auxílio da energia interna, dizemos que está é a temperatura de recristalização.

Essa energia interna, acrescida do movimento dos átomos produz um reajuste na malha. O primeiro arranjo é subcristalino. Dentro de alguns cristais distorcidos muitas porções não distorcidas se formam com pequenas diferenças de orientações. Essas se aglomeram de pois, uma a uma, para formar um ou uns poucos cristais. O primeiro estabelecimento dêste processo é denominado poligonização.

Em resumo, os núcleos de recristalização se formam inicialmente nas partes mais distorcidas dos cristais, onde a energia in

terna é máxima. Quando uma energia externa é adicionada em forma de calor, são essas partes as primeiras a atingir os requisitos necessários para o movimento dos átomos, facilitando o rearranjo entre si para constituírem os núcleos.

Quanto mais energia fôr adicionada em forma de calor, pontos de menor energia interna serão também atingidos, isto é, os átomos das partes menos distorcidas do cristal serão capazes de se movimentarem para novas posições continuando o processo da recristalização.

A temperatura de recristalização é variável para o mesmo material. A recristalização tem lugar somente quando a energia na malha é suficiente para sobrepor a resistência ao movimento dos átomos. Como somente parte dessa energia é fornecida pelo calor, a restante sendo a da própria malha, é evidente que quanto maior fôr a energia interna devido à deformação, menor será a quantidade necessária de energia externa. Podemos também afirmar que quanto maior fôr a quantidade de energia externa recebida, isto é, temperatura mais alta, maior número de posições podem ser nucleadas ao mesmo tempo.

Um material que sofreu maior deformação, contém maior energia interna; requer, pois, uma temperatura mais baixa para recristalizar-se.

Por outro lado, uma temperatura mais baixa requer um tempo maior para recristalização. A temperatura de recristalização é pois função da deformação sendo também relacionada com o ponto de fusão da liga e afetada pela presença de átomos estranhos na solução sólida. (Figura 5) Esta variação de temperatura de recristalização com a deformação sofrida, ponto de fusão da liga e presença de átomos estranhos na solução sólida.

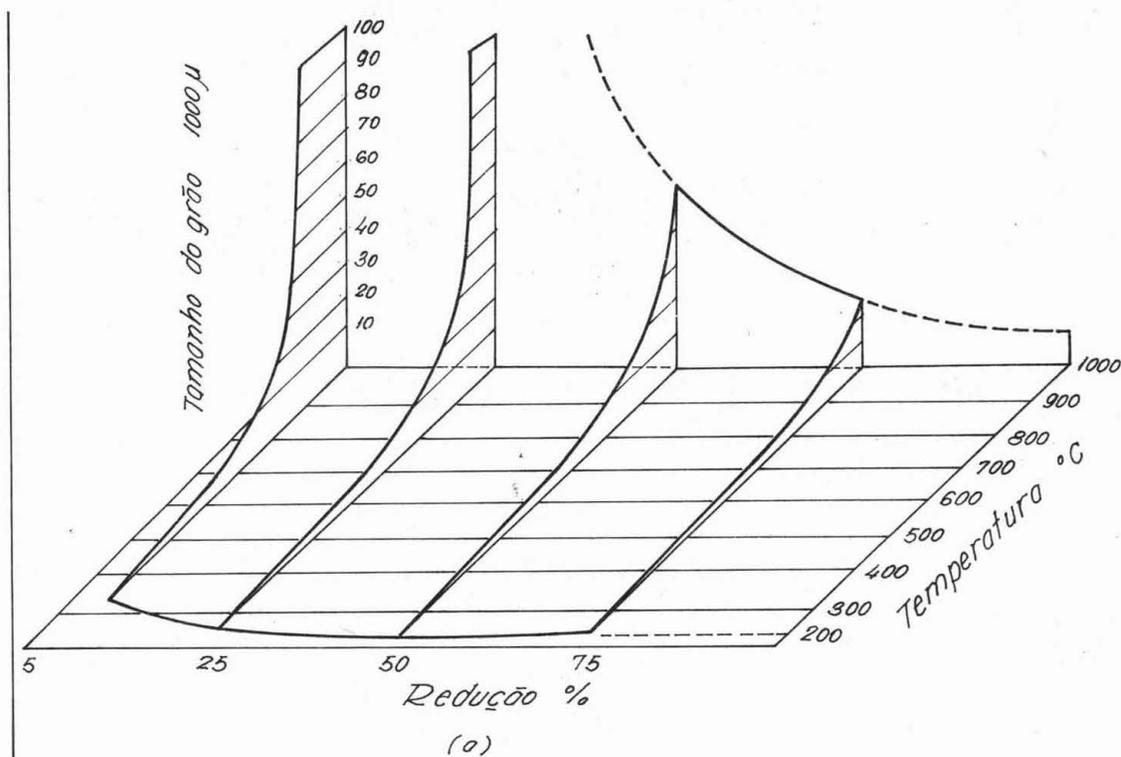


Fig. 5

3º estágio - Crescimento dos grãos: Qualquer agregado cristalino tende para o estado de menor nível energético, o que corresponde a formar um cristal único. Os cristais menores, de maior nível energético, tendem a desaparecer auxiliando o crescimento dos maiores. Teoricamente, qualquer material recozido, durante um tempo suficientemente longo torna-se um cristal único. Existe, naturalmente, um tamanho limite de grão, acima do qual o crescimento é tão pequeno e lento que torna-se desprezível.

São três os fatores mais importantes que controlam a recristalização: porcentagem de deformação, temperatura e tempo. Esses fatores não são independentes; existe uma interligação muito forte entre eles. (Figura 6).

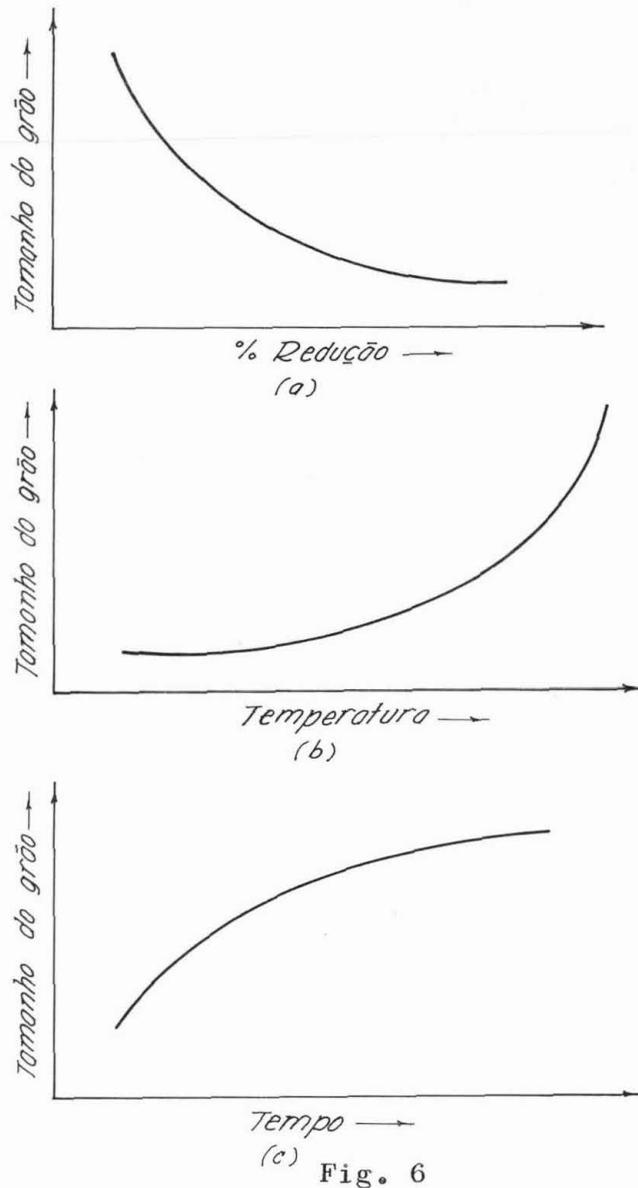


Fig. 6

Uma quantidade mínima de deformação é necessária antes que a recristalização tenha lugar. Êste mínimo varia com o metal e condições de recozimento; em geral é da ordem de 2 a 8% de deformação.

Há um mínimo de temperatura abaixo da qual a recristalização não tem lugar. Acima dessa temperatura mínima, inicia-se a recristalização e em seguida o crescimento dos grãos sendo mais rápido quanto maior fôr a temperatura.

Há também necessidade de certo tempo para a recristalização seja completa. Êste tempo é inteiramente dependente da temperatura. Iniciando o crescimento dos grãos quanto maior o tempo de permanência nesta temperatura, maior será o grão. Com o prolongamento de tempo a velocidade de crescimento dos grãos vai diminuindo cada vez mais.

O tamanho do grão do material antes do encruamento, influencia o tamanho do grão depois do recozimento. Mais grosseiro o grão original maior o grão depois do recozimento.

Elementos de liga geralmente refinam ligeiramente o tamanho do grão depois do recozimento.

Outro fator que se deve considerar é o tempo necessário para aquecer o material até atingir a temperatura de recozimento. Na prática industrial, esse tempo deve ser bom acima do mínimo para recristalização. Se o aquecimento for muito lento, o material recristaliza completamente durante o aquecimento e o crescimento ocorre durante o equilíbrio do recozimento. Se ao contrário, o aquecimento for muito rápido, o material atinge a temperatura bem acima da temperatura de recristalização sem dar início à mesma, resultando um grão mais fino.

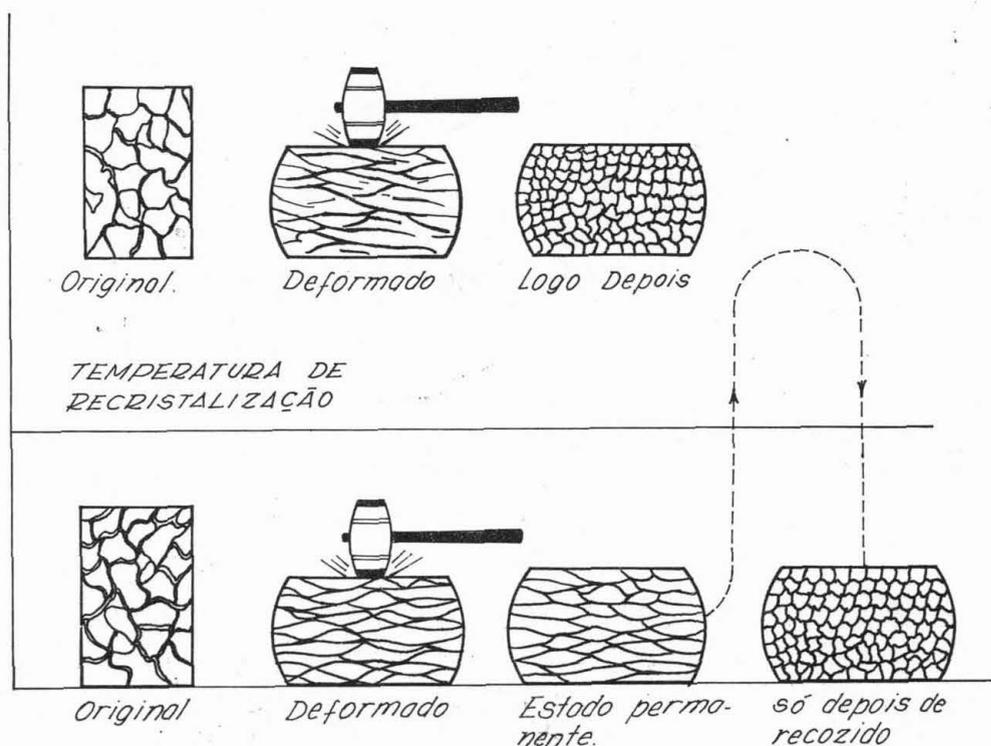


Fig. 7

Trabalho a quente e trabalho a frio - Se uma deformação é efetuada em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização, a denominamos trabalho a frio. Entretanto, se efetuarmos uma deformação acima da temperatura de recristalização a denominamos trabalho a quente. Não existe relação com os termos usuais quente e frio. A escolha da temperatura de recristalização como ponto de referência é bastante lógica, do ponto de vista de produção. Abaixo da temperatura de recristalização, a liga torna-se mais dura, menos dútil com o trabalho mecânico adicional e exige mais potência para sua deformação. Por outro lado, o trabalho a frio permite ao engenheiro utilizar peças de menores dimensões com maior resistência.



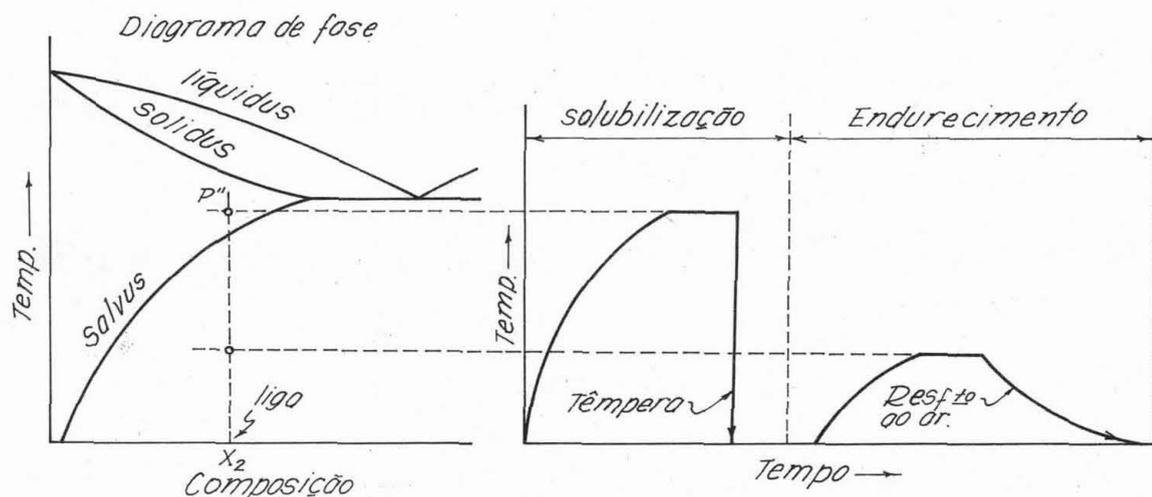
endurecimento por solubilização.

Fig. 9

Na verdade, somente com a técnica dos raios X foi possível melhor explicar o fenômeno, mostrando a existência de modificações estruturais, donde atualmente o nome mais aceito ser o do endurecimento estrutural.

Mecanismo do endurecimento estrutural

1ª Etapa - Solubilização. A liga é previamente aquecida acima da linha "solvus" até o ponto  $P''$ ; ou seja até à região de uma única fase, e mantida nesta temperatura até sua completa homogeneização.

2ª Etapa - Têmpera. A liga depois de solubilizada e homogeneizada é resfriada rapidamente, com a finalidade de obter uma solução supersaturada na temperatura ambiente.

3ª Etapa - Envelhecimento. A liga é submetida a um revenido, o que é a mesma coisa dizer que se procura a volta ao estado de equilíbrio físico-químico.

Solução supersaturada  $X_2$   $\longrightarrow$  Solução saturada  $X_0$  +  
Composto  $\theta$  .

Nesse caminho de volta ao equilíbrio físico-químico encontramos algumas estações marcantes do fenômeno, que nada mais são do que modificações estruturais. Assim, divide-se esta 3ª Etapa em três estágios para melhor esclarecimento.

1º - Estágio do envelhecimento. Formação da Zona GP I.

Nêste estágio, há uma migração dos átomos do soluto na matriz com a formação de pequenos núcleos ou agrupamentos de átomos de cobre, não mais que uns 100 em cada direção, sôbre os planos (100) de uma solução rica em alumínio. Êste agrupamento é denominado zona Guinier-Preston ou melhor GP I, em homenagem aos dois primeiros investigadores que, independentemente um do outro, verificaram a existência dessa zona, com o auxílio dos raios X. (Figura 10a)

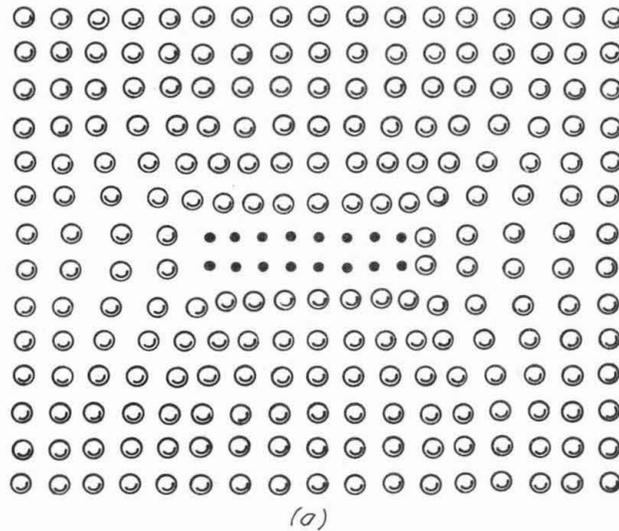


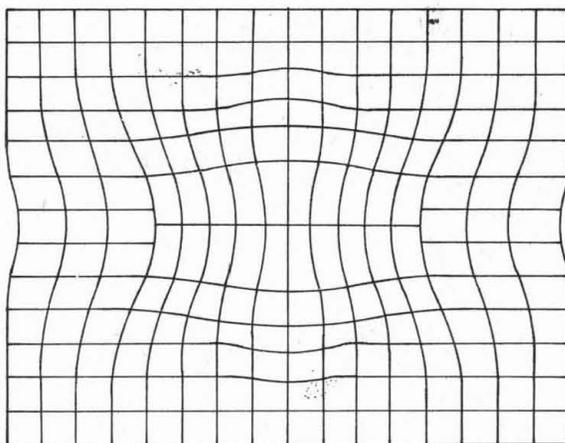
Fig. 10

Êsses agrupamentos são completamente coerentes com a matriz (existe um alinhamento um a um entre as duas espécies de átomos). Como existe uma diferença entre os dois raios atômicos, completa coerência exige que se forneça uma energia de deformação elástica para sua nucleação. Entretanto, a energia necessária, para formação de nova superfície entre as matrizes de alumínio e cobre, é pequena. Essas zonas GP I são responsáveis para a primeira dureza máxima de uma liga Al-Cu com 4% de Cu, envelhecida a 130°C, representada na figura II.

IIº - Estágio do envelhecimento. Formação da zona GP II.

A segunda estrutura de transição, a zona GP II, é um precipitado de estrutura cristalina tetragonal, em forma de disco com um diâmetro aproximado de 1500 Å ou menos e 150 Å de espessura. Êste precipitado é coerente com a matriz alumínio ao longo do diâmetro da zona, porém incoerente na direção da espessura. A composição média

dessa estrutura é a mesma que a composição da estrutura de equilíbrio do  $\text{CuAl}_2$ . As distorções produzidas pelas zonas Gp II na matriz de alumínio são deformações de cisalhamento ao longo das superfícies radiais, onde a zona é coerente com a matriz e deformações de compressão ao longo da espessura da zona, onde ela é incoerente com a matriz. A dureza máxima é atingida com a formação das zonas GP II, por que elas são em números maiores e produzem maiores distorções que quaisquer outras estruturas de transição. Fig. 10b.

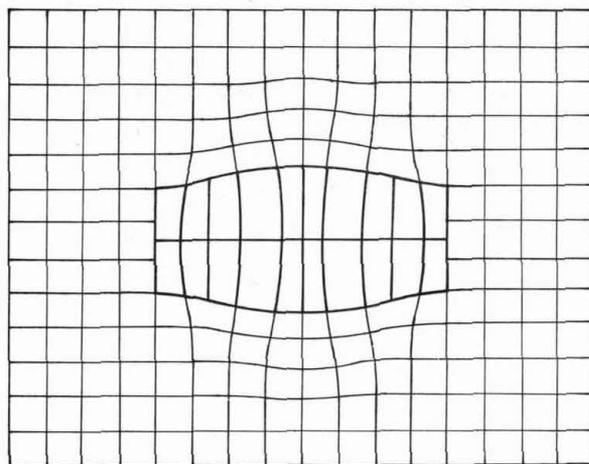


(b)

Fig. 10b

### III<sup>o</sup> - Estágio do envelhecimento. Formação da fase $\Theta'$ .

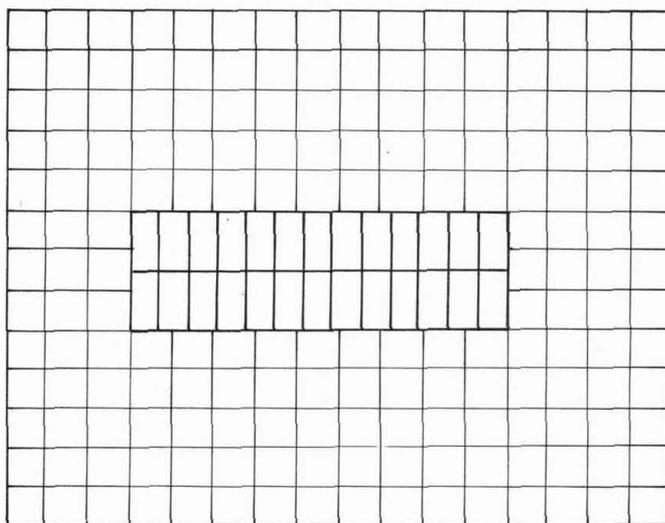
Da estrutura anterior ordenada GP II nasce uma terceira estrutura metaestável, denominada  $\Theta'$ . Nada mais e do que um embrião da fase final de equilíbrio, pois é realmente uma nova fase livre da matriz, próxima da estrutura final do equilíbrio. Essa fase em muitos casos é visível ao microscópio. Com o seu aparecimento inicia também o amaciamento da liga e por isto é denominado este estágio de super-envelhecimento.



(c)

Fig. 10c

4ª. Etapa - Precipitação: Finalmente atingimos o fim do caminho de equilíbrio com a formação da fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ), com uma malha tetragonal.



(d)

Fig. 10d

5ª Etapa - Coalescência: Depois de iniciada a precipitação da fase final  $\theta$ , podemos obter o crescimento desta fase, com a queda sensível da dureza, com o correr do tempo, numa dada temperatura.

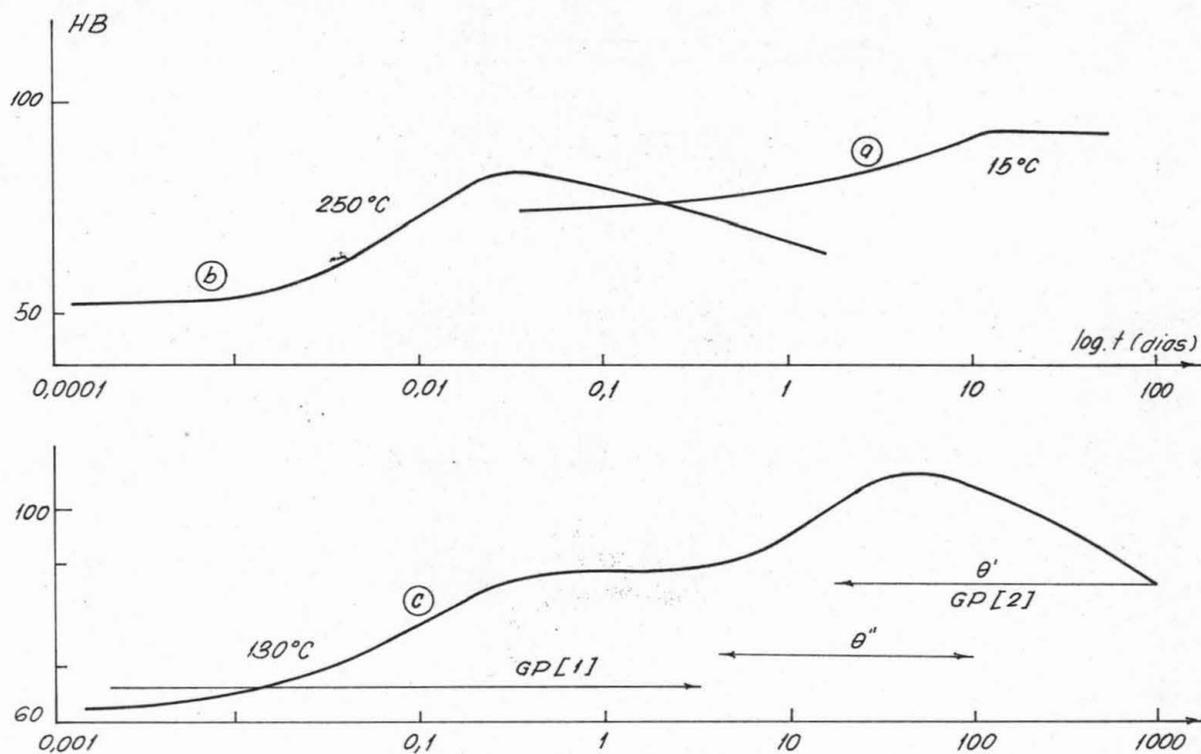


Fig. 11

A figura 12 mostra as modificações das propriedades de uma liga de Cu-Be, com 2% de Be, envelhecida a 300°C, em função do tempo. (Figura 12)

A tabela 1 mostra a variação das várias estruturas de transição de uma liga de Al, em função do teor de Cu e da temperatura.

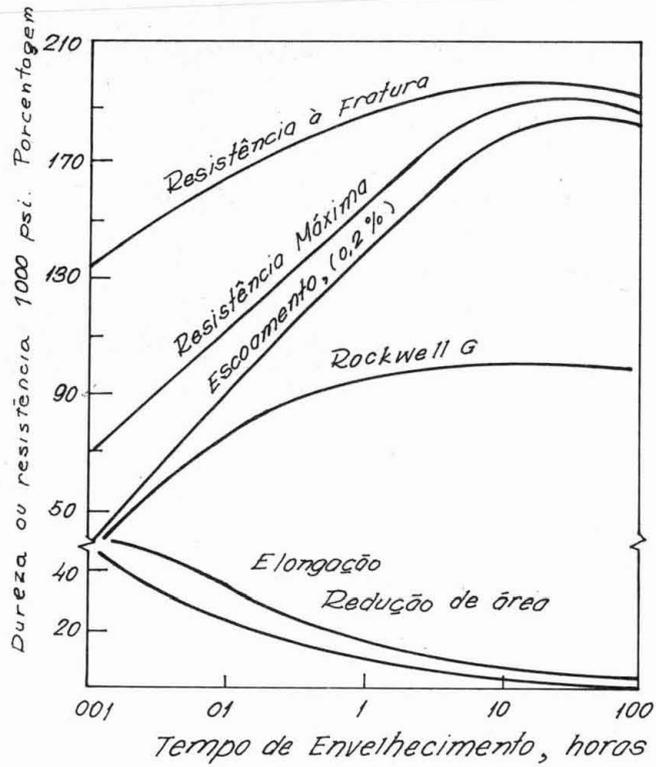


Fig. 12

Temperatura de Envelhecimento	2% Cu	3% Cu	4% Cu	4,5% Cu
110	GP [1]	GP [1]	GP [1]	GP [1]
130	Variável	GP [1]	GP [1]	GP [1]
165	—	$\theta'$ + pouco GP [1]	GP [1] + GP [2]	
190	$\theta'$	$\theta'$ + muito pouco GP [2]	GP [2] + pouco $\theta'$	GP [2]
220	$\theta'$	—	$\theta'$	$\theta'$
240		—	$\theta'$	—

Tabela I

Grupamento III - Ligas de fundição

## 1. Mecanismo de solidificação

Os metais se solidificam sempre sob uma forma cristalina. A solidificação se inicia com a formação de pequenos cristais, em todos os pontos em que o metal atinge a temperatura de solidificação. Estes pequenos cristais assim formados, também chamados núcleos ou centros de cristalização, desenvolvem-se pela solidificação de novas partículas que vêm depositar-se sobre eles, efetuando-se esta deposição segundo direções preferenciais, denominadas eixos de cristalização. Estes eixos são em número de três, ortogonais entre si. Cada eixo, atingindo certo desenvolvimento, passa a emitir outros, e assim por diante até toda a massa se tornar sólida.

Ao conjunto de cada eixo principal com seus eixos secundários dá-se o nome de dendrita, devido à semelhança com a ramificação das árvores (dendron, em grego). O crescimento da dendrita é limitado pelo encontro de seus eixos com os das dendritas vizinhas e, terminada a solidificação, cada dendrita constitui um pequeno cristal de contornos irregulares, denominado grão. A dendrita é, pois, um grão primário em formação.

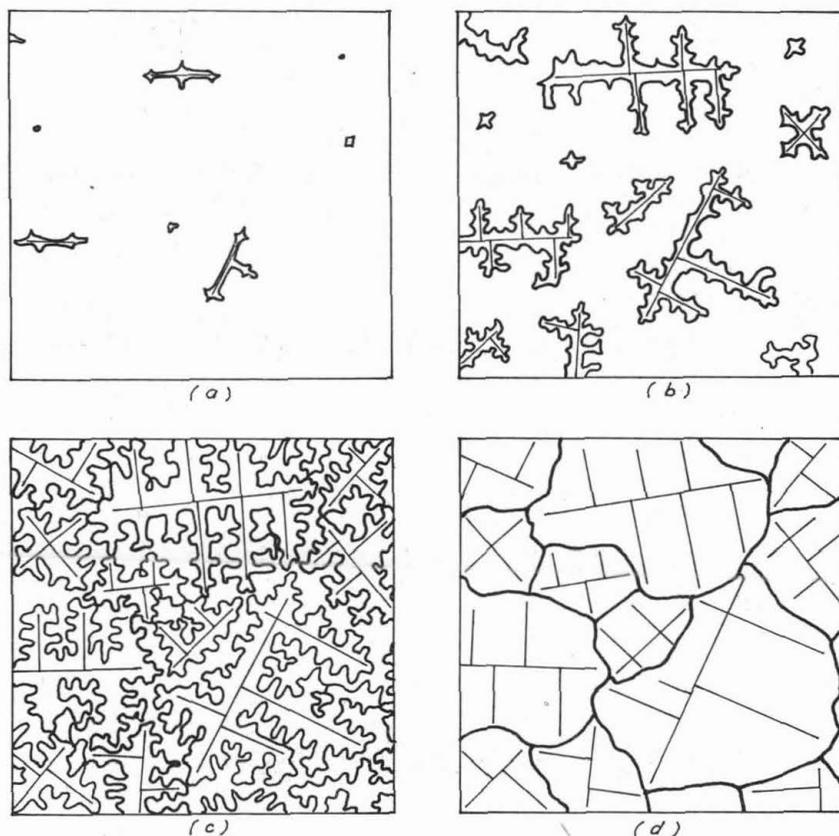


Fig. 13

A figura 13 mostra esquematicamente o processo de cristalização desde o núcleo até à cristalização final. Os primeiros núcleos de cristalização geralmente têm diferentes orientações, que são conservadas pelas dendritas durante o seu crescimento e formação, resultando cristais com as mais diversas orientações.

Nos metais puros e nas ligas metálicas que apresentam uma solução sólida única, a ação de alimentação para a formação e crescimento das dendritas não é muito perfeita. O que acontece é que, à medida que as dendritas vão se formando, há uma contração de volume, cabendo à parte líquida restante ir alimentado êstes "germens" de crescimento, que são as dendritas, até o final da solidificação. Entretanto, devido à insuficientes fluidez do líquido e ao "deficit" de volume ocasionado pela contração que vai ocorrendo com a solidificação, os vazios entre os cristais deixam de ser alimentados adequadamente. Com isso, aparecerão vazios na peça solidificada, constituindo isto um sério defeito de fundição.

Nas ligas que contêm uma quantidade apreciável de eutético, a solidificação se dá em dois estágios: no primeiro, ocorre a solidificação do pro-eutético, durante um certo intervalo  $T$  de temperatura; no segundo estágio ocorre a solidificação final, do eutético, à temperatura eutética,  $T_E = \text{constante}$ . Como se pode facilmente perceber, neste caso a ação de alimentação é mais perfeita. Conforme a figura 14; durante a formação dos cristais primários ou pro-eutéticos, até a temperatura eutética, a alimentação é efetuada pelo líquido restante, que flui muito mais facilmente, pois sua temperatura de solidificação é bem mais baixa (temperatura eutética). Figura 14.

O líquido eutético flui entre os cristais primários, e enchendo os vazios entre êstes cristais. Assim, terminada a solidificação, a liga se apresenta mais densa, sem poros ou vazios. Isto é especialmente observado nas ligas de alumínio e magnésio, as quais apresentam alta contração na solidificação, requerendo, portanto, uma boa alimentação. A quantidade mínima de eutético, que uma liga deve ter, depende da sua contração. Uma liga de alta contração deve conter um mínimo de 20% de eutético; para uma liga de baixa contração, 10% ou 5% podem ser suficientes.

Quando a quantidade de eutético em uma liga ultrapassa um certo limite, tornar-se mais difícil a alimentação. Uma liga de composição muito próxima da eutética se solidifica praticamente à tempe

ratura constante, e a contração de todo o material vai se realizando simultâneamente, como no caso do metal puro. Apesar disto, as condições de solidificação de uma liga eutética são bem melhores que no caso de um metal puro, pois a contração da liga eutética é menor e o líquido eutético tem maior fluidez que o metal puro à temperatura de solidificação.

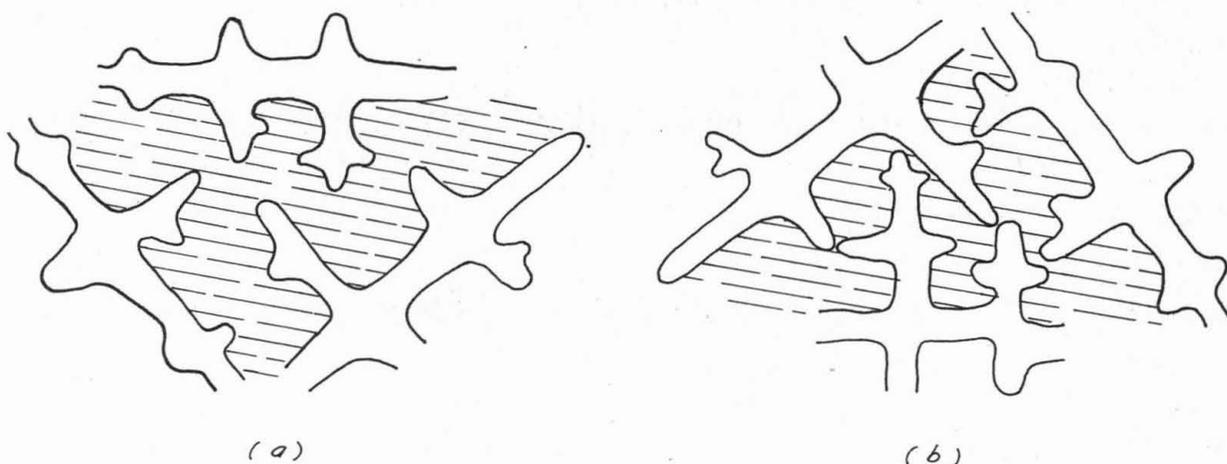


Fig. 14

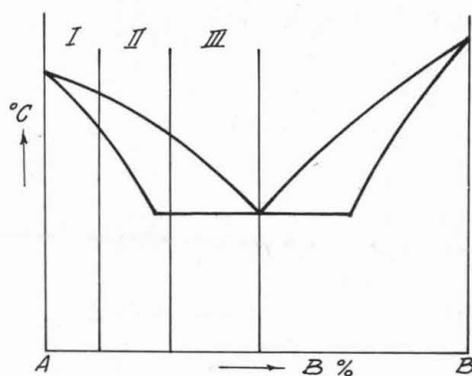


Fig. 15

Pode-se dizer que, de modo geral, quanto maior fôr o intervalo de temperatura de solidificação de uma liga, mais "sadia" será a sua fundição. Exemplificando, no diagrama da figura 15, teremos a seguinte ordem de preferência para se obter uma peça fundida melhor: a liga II é a melhor delas; I é inferior a II, porém melhor que III; III é melhor que os metais puros A ou B.

Comparando ainda dois diagramas como os das figuras 16, vemos que a liga I da figura 16 é inferior à liga de composição II da figura 10b, pois o intervalo de temperatura de solidificação é maior para a liga II. Dizemos que o bronze de estanho (liga II) dá melhor fundição que a (liga I) liga cobre-alumínio.

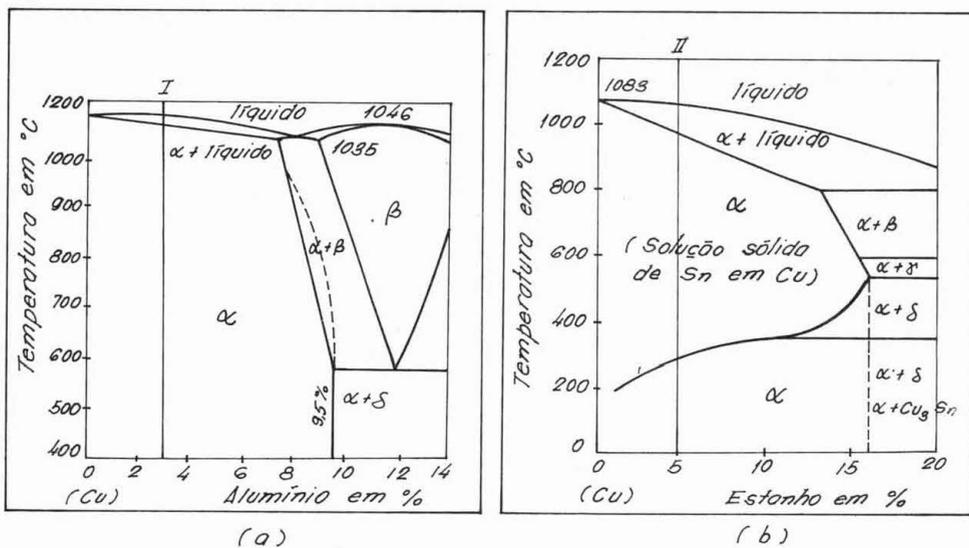


Fig. 16

## 2. Heterogeneidades das ligas

Uma liga é constituída por um conjunto compacto de grãos não tendo nenhuma forma exterior geométrica regular que corresponda a uma orientação cristalina constante, no seu interior. O crescimento dos cristais, segundo os diversos eixos das dendritas, depende das condições de solidificação, razão porque a forma e o tamanho dos grãos são bastante variáveis. O número de centros de solidificação é tanto maior quanto mais favoráveis sejam as condições de transmissão do calor latente do líquido, à temperatura de solidificação. É o caso da fundição em coquilhas ou moldes metálicos, em que se verifica a presença de dendritas pequenas. Inversamente, uma solidificação lenta (caso de moldes de areia) conduz a grãos maiores e, conseqüentemente, obtém-se uma liga de propriedades mecânicas inferiores.

Durante a solidificação de uma liga, ocorre a formação de uma fase sólida de composição química diferente da fase líquida, podendo aparecer, ainda fases heterogêneas, denominadas segregações. Segundo a extensão destas heterogeneidades, distinguem-se as micro-segregações e as macro-segregações, existindo ainda a heterogeneidade e estrutural. Todos êsses fenômenos são consequências das condições da operação de fundição.

Micro-segregação ou estrutura zonada - Estudemos a solidificação da liga X%, na figura 17, supondo uma difusão perfeita no estado líquido e nula no estado sólido.

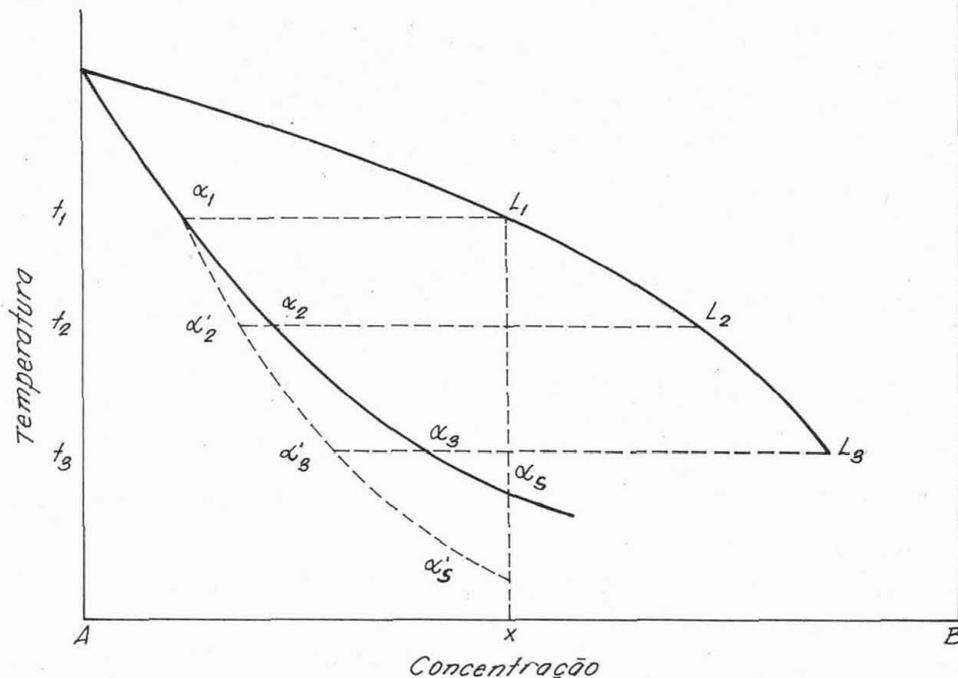
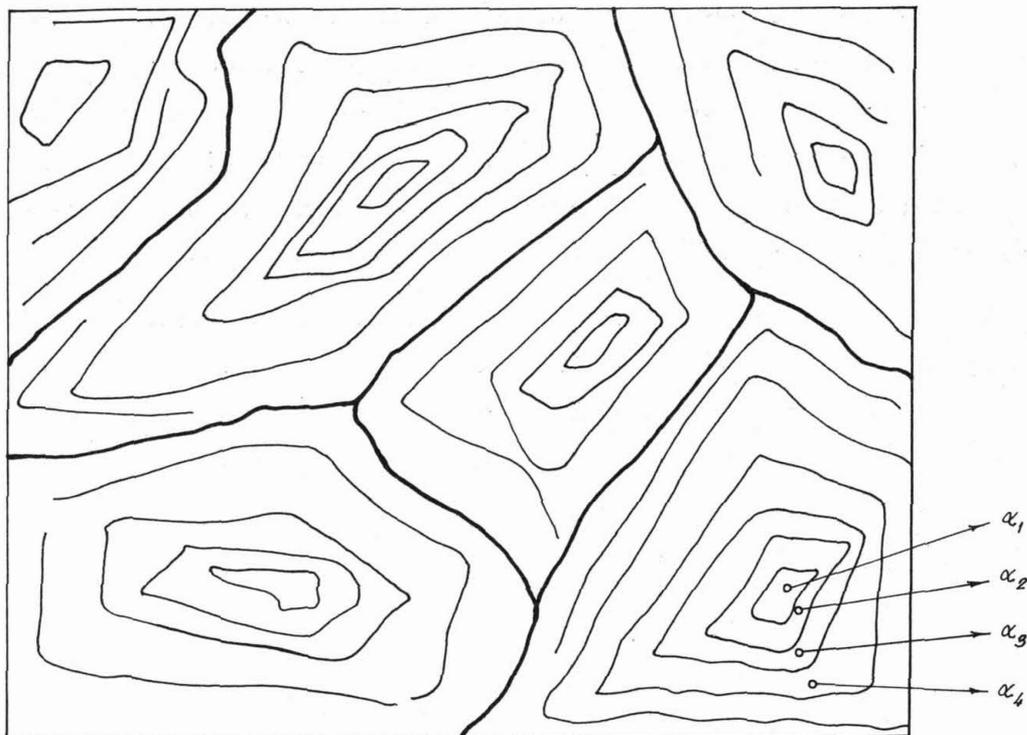


Fig. 17

A cada instante, o líquido se solidifica como se êle estivesse no início da solidificação, independentemente do sólido já existente. Como não existe difusão no estado sólido, os cristais sólidos formados a cada temperatura terão a composição correspondente à fase sólida àquela temperatura. Na liga X, à temperatura  $t_2$ , as porções de cristais sucessivamente formados possuem composições que variam de um modo contínuo entre a composição inicial  $\alpha_1$ , dos primeiros cristais, até a composição de equilíbrio  $\alpha_2$  do sólido à temperatura  $t_2$ ; os pontos representativos das composições das diversas camadas sólidas depositadas estão portanto, dados, em função da temperatura de formação, pela curva  $\alpha_1 \alpha_2$ . A composição média dos grãos à temperatura  $t_2$ , não mais será  $\alpha_2$ , porém será intermediária entre  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . O ponto representativo da fase sólida suposta homogênea

zada será  $\alpha'_2$ , diferente de  $\alpha_2$ .



A massa da fase líquida será sempre maior que a prevista pelo resfriamento teórico. A temperatura final de solidificação fica então mais baixa, ou seja, no ponto  $\alpha'_s$  em que a vertical, que passa por X, encontra a linha "solidus real"  $\alpha_1 \quad \alpha'_2 \quad \alpha'_3 \quad \alpha'_s$ . A liga assim solidificada é heterogênea.

Na prática, existe uma difusão parcial no estado sólido. A difusão é praticamente completa nas temperaturas elevadas e praticamente nula quando a temperatura cai abaixo de um certo valor, variável para cada liga considerada. Além disso, a difusão parece ser menos completa, quando se aumenta a velocidade de resfriamento; porém, paradoxalmente, para velocidades maiores os grãos obtidos são menores e os pontos de composição extrema são mais próximos, o que favorece a difusão. Dados os fatores contraditórios, não existe uma regra prática a respeito do efeito da velocidade de resfriamento sobre a micro-segregação.

A heterogeneidade pode resultar, igualmente, das transformações no estado sólido: é chamada micro-segregação secundária. Como no caso anterior, a heterogeneidade é devida a uma difusão insuficiente, no estado sólido.

Macro-segregação - É uma heterogeneidade criada em uma massa sólida proveniente da solidificação de um líquido praticamente

homogêneo. Para tanto, é necessário que durante a solidificação os elementos da liga se desloquem. Este deslocamento pode ter duas origens

1a) deslocamento por difusão na fase líquida: num lingote, os diversos pontos da massa líquida apresentam afastamentos de temperatura, tanto maiores quanto maior fôr o lingote, e, por conseguinte, a composição da fase líquida não é a mesma em todos os pontos. Haverá difusão no líquido, com tendência à homogeneização das concentrações; a concentração do líquido mais quente vai tender para a do líquido mais frio, isto é, mais fusível. Assim, a composição das regiões que ficam mais tempo quentes, que se solidificam em último lugar, tende para a composição das ligas mais fusíveis. Em outras palavras, as regiões que se solidificam em último lugar se enriquecem dos elementos mais fusíveis. Esta segregação denominada "normal", é devida à existência de um gradiente de temperatura; ela se manifesta apenas no início da solidificação, enquanto existe continuidade na fase líquida.

2a) Deslocamento mecânico de uma fase em relação à outra:

a - deslocamento do sólido no líquido - No início da solidificação, os cristais sólidos flutuam na massa líquida, podendo se deslocar e se acumular na parte superior ou inferior do molde, de acordo com a sua densidade em relação ao líquido: as últimas regiões a se solidificarem são mais ricas em elementos leves. Esta segregação é chamada "vertical".

b - Deslocamento do líquido no sólido - No fim da solidificação, os cristais mais ou menos entrosados ficam imobilizados, mas o líquido pode se deslocar sob influências diversas (pressão dos gases liberados, ações capilares), e chegar aos espaços exíguos existentes entre os cristais já formados. Assim, as zonas primeiramente solidificadas podem se enriquecer de elementos mais fusíveis; ao contrário, as últimas regiões a se solidificarem são pobres destes elementos e apresentam vazios intercrystalinos. Esta forma de segregação é denominada "inversa", pois tem uma ação contrária à da segregação normal.

A macro-segregação provém de uma solidificação progressiva e é devida essencialmente à existência de um gradiente de temperatura entre o centro e a periferia do metal. Qualquer que seja o seu mecanismo, a macro-segregação é diminuída com uma solidificação mais

rápida e com a utilização de ligas de pequeno intervalo de solidificação.

### Heterogeneidade Estrutural

Resulta das diferenças de tamanho e orientação das dendritas, segundo a posição no molde. Se a temperatura se mantivesse uniforme em toda a massa da liga, durante sua solidificação, os cristais se originariam em todos os pontos, sem qualquer orientação preferencial. Entretanto, não é isso o que ocorre, aparecendo, portanto, a heterogeneidade dos grãos. A figura 19 mostra as três regiões distintas:

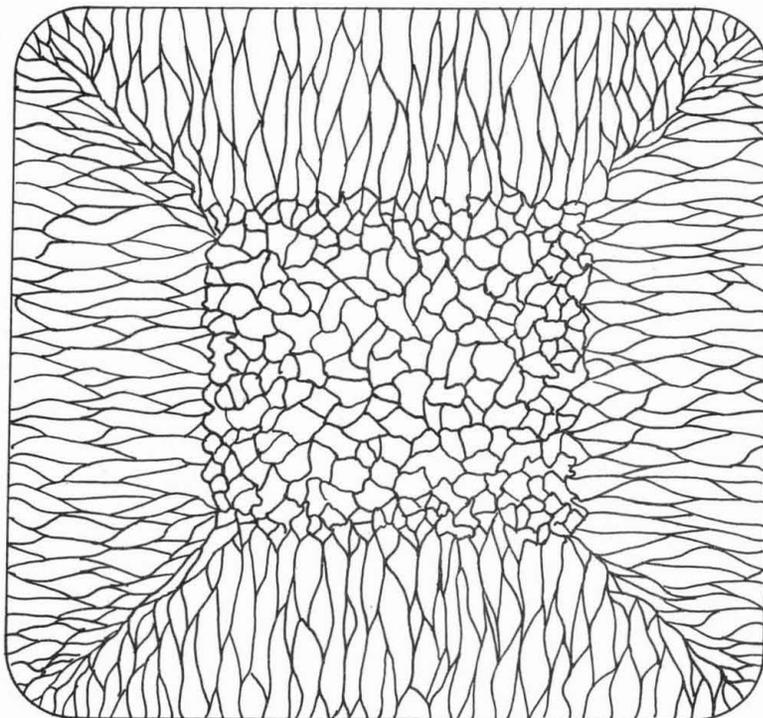


Fig. 19

a) Zona da pele - o metal em contato com a parede fria do molde se solidifica rapidamente, não havendo segregação. Esta região possui uma cristalização muito fina.

b) Zona de granulação orientada - o material que se solidifica em seguida o faz menos rapidamente; os cristais são portanto maiores, os eixos primários das dendritas são sensivelmente normais às paredes do molde; o líquido que é repellido mais para o centro é rico em elementos fusíveis.

c) Zona de granulação não orientada - à medida que a solidificação se processa, o gradiente de temperatura se torna mais fraco, originando-se assim dendritas cujos eixos primários são dispostos irregularmente em todas as direções.

## DIAGRAMAS BINÁRIOS MAIS COMPLEXOS

O diagrama binário supersimplificado apresentado até agora, como base para uma classificação, nunca ocorre na prática. Lembremos por exemplo os diagramas dos bronzes já apresentados na figura 16. Assim, pensamos ser sem valor prático tal classificação, uma vez que aquilo apresentado não tem existência. Entretanto, é exatamente o que gostaríamos de tentar justificar, mostrando que as transformações que porventura possam existir em nada prejudicam a classificação acima.

Como sabemos além da solubilização dada pela linha "solvus" já representada, podemos ainda verificar outras transformações, tais como, "ordem-desordem" e "transformação martensítica".

## Transformação "ordem-desordem"

Este tipo de transformação geralmente tem lugar quando uma solução sólida, com uma distribuição aleatória de átomos, se transforma numa distribuição ordenada, cada átomo tomando posições definidas. Ela tem lugar em temperaturas baixas e é expressa pelas formulas de composição  $AB$  ou  $AB_3$ .

A estrutura ordenada tem geralmente a mesma estrutura cristalina que a da fase aleatória, variando apenas os arranjos atômicos. Em alguns casos, apresenta-se uma pequena variação do parâmetro da malha em relação à estrutura desordenada.

Como exemplo, podemos citar o caso da liga Au-Cu (fig. 20). A composição  $Cu_3Au$  corresponde um máximo a  $400^{\circ}C$  quando aparece uma transformação de uma solução sólida desordenada (c.f.c.) para uma ordenada com a mesma estrutura cristalina. Neste caso pode haver dois tipos de orientação, conforme indica a fig. 21 (d) (d') (e). Estas reações são por demais lentas e somente com período de meses é que se estabelece a fase em equilíbrio, ordenada. O mesmo pode acontecer com a composição AuCu, conforme as figuras 21 (b).

Nos latões temos transformações  $\beta$  em  $\beta'$ . A fase  $\beta$  apresenta uma estrutura c.c.c., desordenada, enquanto, a fase ordenada  $\beta'$ , apresenta a mesma estrutura; porém, agora os átomos de Cu e Zn tomam posições definidas, ou seja nos vértices e no centro respectivamente, figura 27.

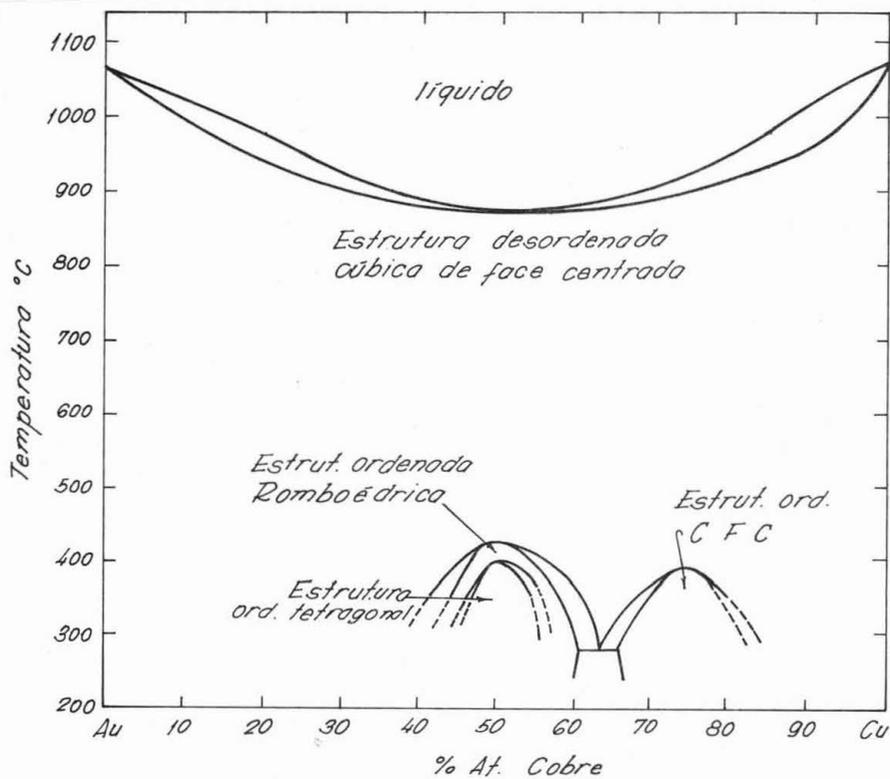


Fig. 20

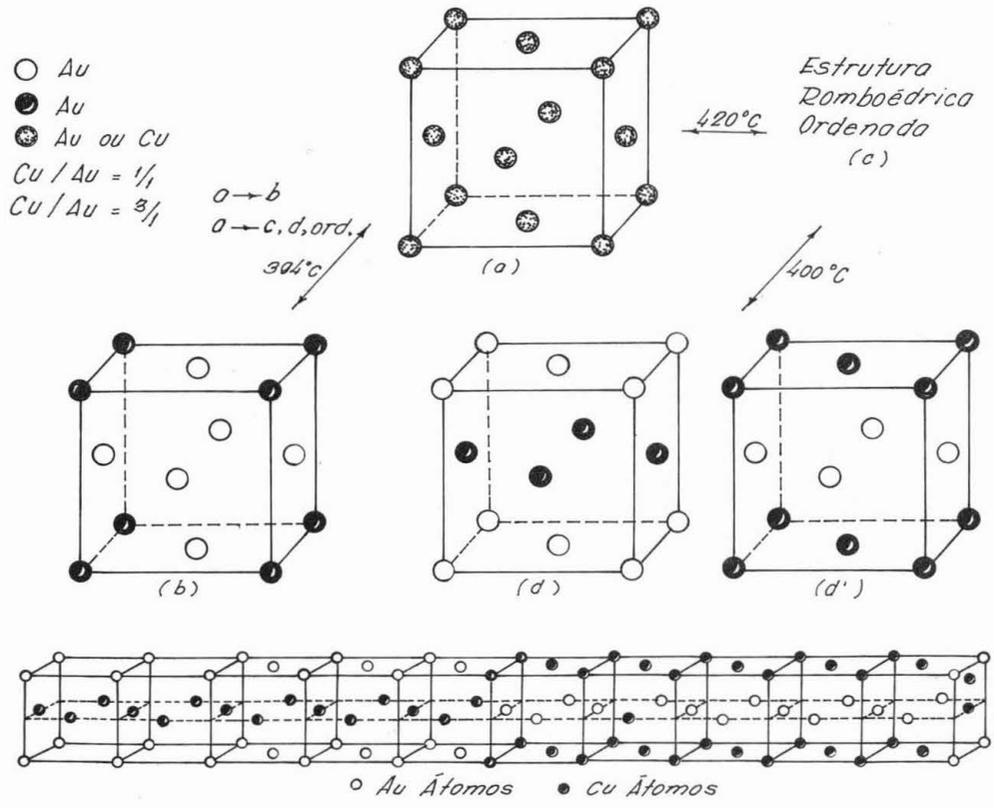


Fig. 21 b

De um modo geral as propriedades são pouco afetadas, tendo como exceção a condutividade elétrica, a qual é caracteristicamente bem mais alta na fase ordenada.

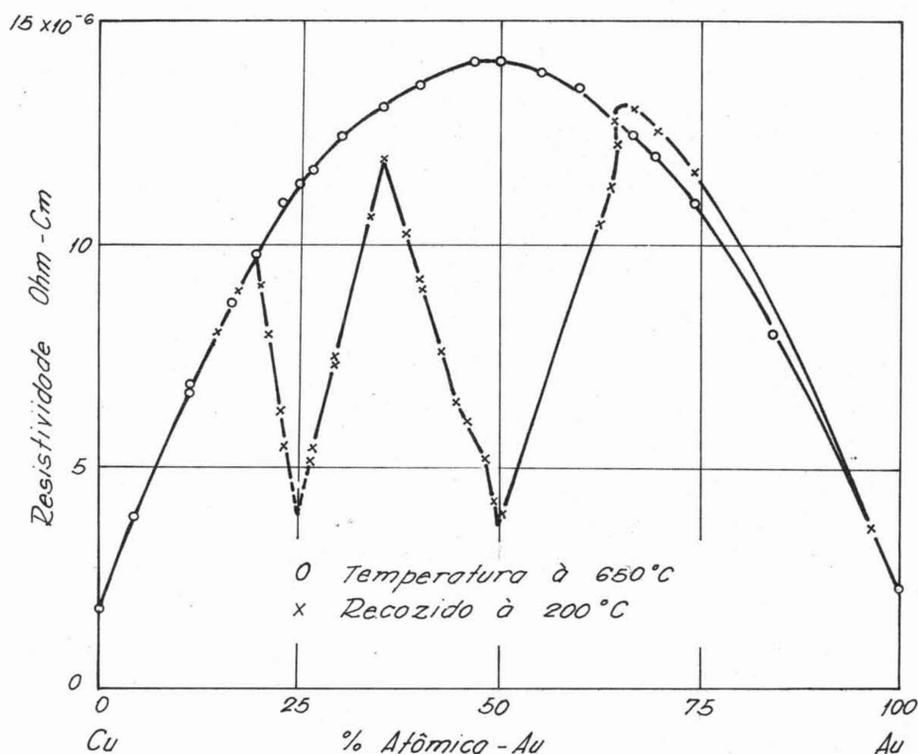


Fig. 22

Tratando-se de uma fase ordenada, o encruamento é observado, dando, assim, propriedades anisotrópicas bem definidas no caso da plasticidade. Geralmente, são menos dúteis; por êste motivo, é de bom alvitre executarmos as transformações mecânicas a quente, ou seja com a fase  $\beta$  e nunca  $\beta'$ .

Podemos pois, no caso da classificação, não levar em conta êste fato, pois isto de nada altera as propriedades comerciais das ligas e esta faixa de composição é bem limitada. Não altera, portanto, o conceito inicial sôbre a justificativa da classificação em apreço.

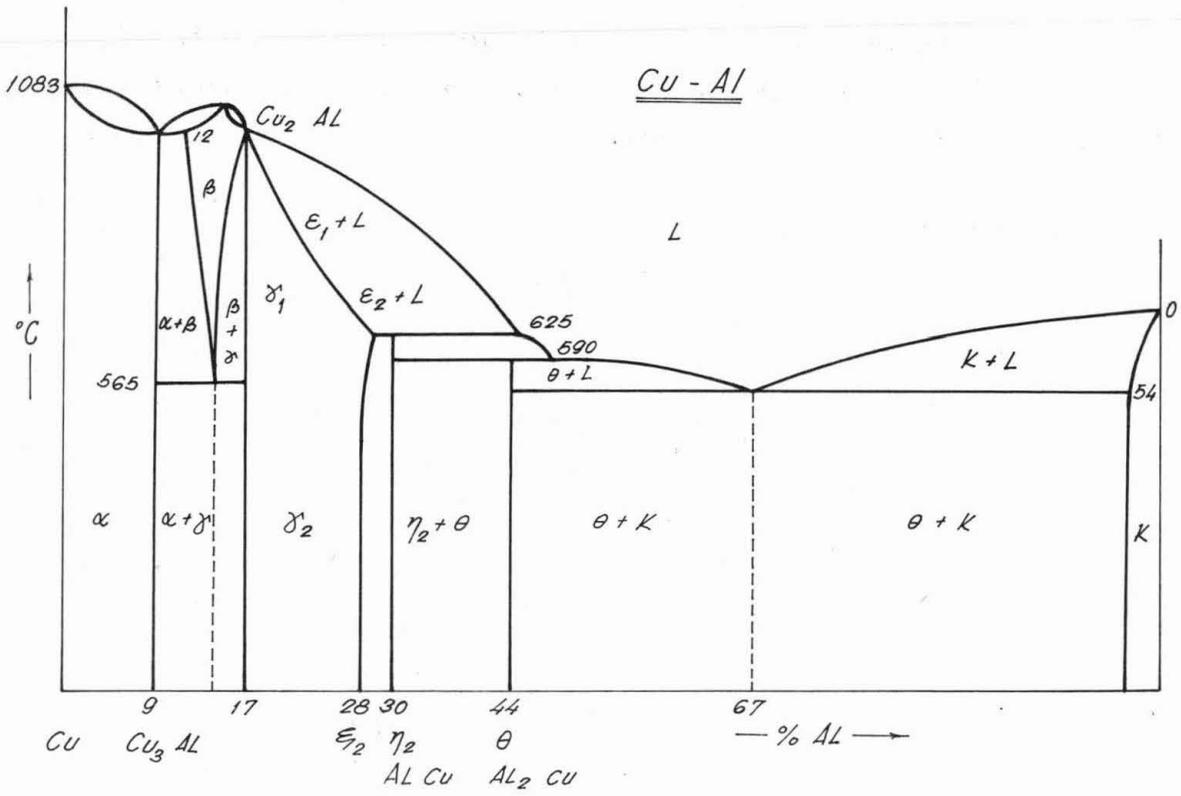


Fig. 23

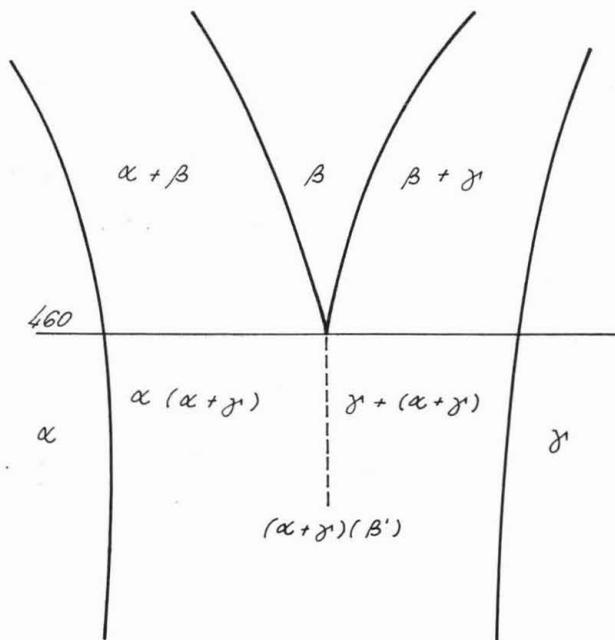


Fig. 24

## Transformações martensíticas

Na transformação martensítica os movimentos atômicos e envolvidos são muito pequenos, enquanto a força impulsora é muito grande. Assim, a transformação se dá num curto espaço de tempo (cêrca de 1/3 velocidade do som). Os movimentos atômicos ocorrem na malha numa distância menor que um parâmetro da própria malha. Assim, as transformações martensíticas se dão em temperaturas onde a mobilidade atômica é pequena tornando impossível a sua difusão. Em muitos casos, quando tem lugar a transformação, deformações aparecem na malha mãe, tornando-a mais resistente à transformação. A transformação neste caso somente pode continuar se a força impulsora for aumentada ou se alguma das deformações for removida. Flutuações térmicas podem produzir um dos dois ou ambos os efeitos necessários, resultando uma transformação martensítica isotérmica. Na maioria dos casos a martensita isotérmica é praticamente sem influência na transformação total. A transformação começa numa temperatura denominada  $M_s$  e termina numa temperatura bem mais baixa, a qual é denominada  $M_f$ . As temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  são independentes da velocidade de resfriamento porém são características de cada composição da liga.

Uma transformação martensítica não produz apreciável mudança nas propriedades práticas das ligas, quando passamos de uma estrutura para outra. Naturalmente, que no caso das ligas Fe-C, o mesmo não acontece, quando existe em solução elementos intersticiais, dando uma dureza bem maior à fase martensítica.

A explicação mais simples de transformação martensítica pode ser vista pela concepção de Bain, para um caso de transformação de uma estrutura c.f.c. para uma tetragonal.

A figura 25 mostra que a transformação altera apenas a relação c/a da tetragonalidade da malha. O mesmo podemos conceber com outras malhas, conforme mostra a figura 26.

O caso mais típico é o da liga Al-Cu, conforme podemos verificar na figura 23, com um ponto eutetóide a 13,1% de Cu.

Assim, podemos obter uma estrutura martensítica  $\beta'$  com as ligas de composição menor que 13,1% de Cu e outra estrutura martensítica  $\gamma'$  para as ligas de composição superior a 13,1% de Cu. Ambas martensitas são transformações da fase  $\beta$  c.c.c. em estrutura h.c., sendo que a fase  $\beta'$  sofre uma distorção maior.

Transformações idênticas ocorrem nas ligas Cu-Sn e Cu-Zn.

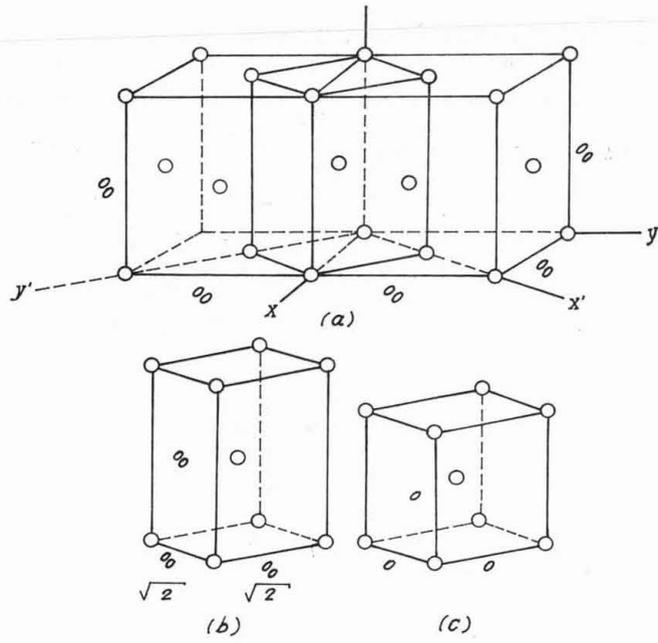


Fig. 25

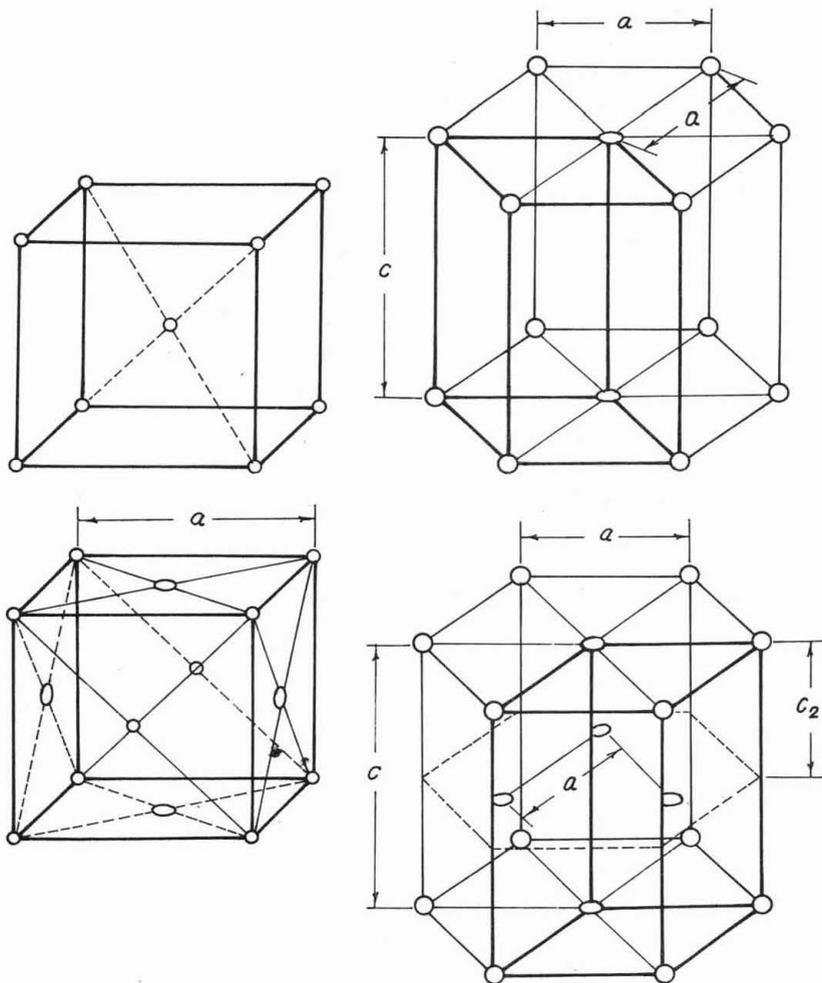


Fig. 26

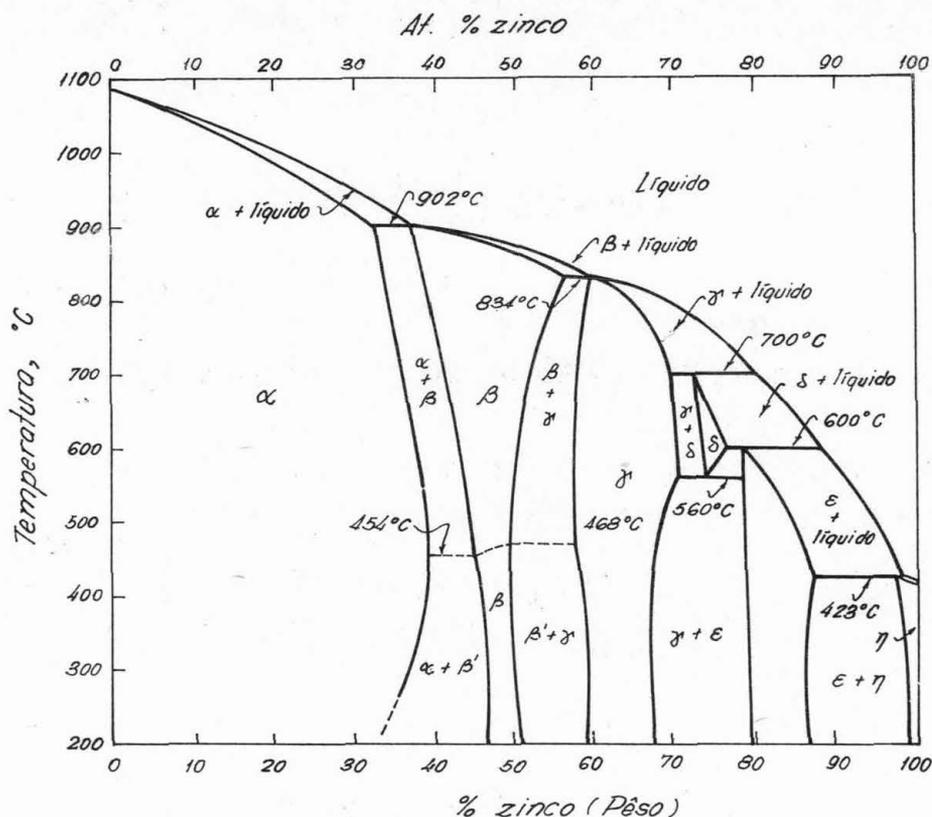


Fig. 27

Entretanto, também nesses casos, as transformações não afetam as propriedades práticas das ligas, nem em seus processos de conformação. Procuramos sempre trabalhar numa região de uma única fase durante as transformações mecânicas. Essas ligas são mais consideradas ligas de fundição. Seu tratamento visa outros objetivos, pois êle pouco ou nada influi em suas propriedades.

#### CONCLUSÃO

Conforme tivemos oportunidade de mostrar, quando selecionamos buscamos uma liga devemos pensar nas propriedades práticas de utilização. Assim a classificação exposta satisfaz plenamente os diversos casos. Sua simplicidade de utilização leva os técnicos a melhor entenderem os sistemas de diagramas, e usarem um raciocínio mais lógico na escolha da liga.

Apesar de serem idéias simples, parece-nos serem conceitos importantes e satisfatórias nos trabalhos de utilização das ligas.

Referencias Bibliográficas:

Mondolfo and Zmeskal - Engineering Metallurgy

Mc Graw-Hill Book Co., Inc-1955

Van Vlak - Elements of materials science

Addison Wesley - 1964

C. Ernest Birchenall - Physical Metallurgy

Mc Graw-Hill Book Co., Inc-1959

Charles S. Barrett - Structure of Metals

Mc Graw-Hill Book Co., Inc-1952

H.W.Hayden, William G. Moffatt, John Wulff

The Structure and Properties of Materials - Mechanical  
Behavior

John Wiley & Sons, Inc-1965

SR. ÉDIO VIEIRA DE AZEVEDO<sup>(1)</sup> - Classificação dos Metais Não Ferrosos

DEBATE:

Bondesan<sup>(2)</sup>

- Primeiramente eu queria congratular-me com o Prof. Édio pelo excelente trabalho apresentado que conseguiu expôr quase t<sup>o</sup>da a metalografia de não ferros em uma hora. Gostaria de fazer uma pergunta.

Tivemos aqui um problema com uma liga 2024 que estava armazenada durante 20 ou 30 anos. Foi submetida ao tratamento de solubilização e não se conseguiu qualquer alteração na estrutura. Desejaria saber a que o Sr. atribuiria isso.

Édio

- Primeiramente é necessário nos assegurarmos de que realmente se trata da liga suposta 2024, ou outra qualquer armazenada tão longo tempo. No caso da liga 2024 poderia haver uma deficiência de temperatura e de tempo para completa solubilização, ou excesso de temperatura causando queima, pois, para essa liga é muito estreita a faixa de temperatura de solubilização.

Uma liga que perdeu seu envelhecimento pode ser reaquecida e ser solubilizada de novo. Naturalmente que a temperatura de solubilização é importante; stem que ir acima do solvus mas não pode atingir o solidus real.

Florentino<sup>(3)</sup>

- Prof. Édio, eu queria que o Sr. explicasse um pouco melhor, a relação que existe entre diversos tratamentos térmicos na liga; vamos supor Al, e o sistema de equilíbrio dos mesmos. Porque, na fase de recozimento, se não me engano, que o Sr. chamou de recristalização, parece que não chega a uma recristalização -chega a um desequilíbrio dos cristais.

- Édio - Recristalização é exatamente aquele fenômeno em que se dá a formação de novos grãos equiaxiais, durante o aquecimento, substituindo a estrutura fibrosa orientada do material encruando. Isto corresponde a um tratamento de ligas do 1º grupo. O termo recristalização apenas deve ser usado no caso de corrigir encruamento.
- Aparteante - Pelo que eu pude entender, o fenômeno de zoneamento é responsável pela microporosidade. É fato?
- Édio - Não. Falei que o zoneamento provoca a micro-segregação, o que é proveniente da falta de difusão.  
Mencionei que a microporosidade ocorre no caso da liga de fundição, conforme mostrado nas figuras 14 e 15. Este defeito é proveniente da falta de líquido de alimentação, durante a contração da solidificação.
- Aparteante - Quer dizer que o zoneamento não provoca a microporosidade?
- Édio - Não. O defeito de zoneamento pode ser corrigido simplesmente por um recozimento, o que não ocorre com a microporosidade.
- Garcia do Ó<sup>(4)</sup> - A minha observação se prende ainda a esse fato que o Sr. explicou; é sobre a facilidade maior de fundição da liga II em relação à liga III e à liga I, da figura 15. Agora, eu particularmente, trabalho em fundição, tenho modesta experiência no assunto a fundição de bronze. E nós fazemos bronze de Al, por exemplo, o bronze com 9% de Al. E, fazemos ligas também, Bronze-Estanho. Por exemplo:- a liga 80.10.10. Agora, o que nós temos veri-

ficado, praticamente, em fundição, é que a alimentação da liga 80.10.10 é muito mais dificil que as de Bronze de Alumínio, seja BA93 como nós chamamos, 9% de Al ou BA1144, são as ligas de Al-Cu-Ni, ou seja, uma liga BA114, uma liga de Cu com 11% de Al, e Ferro, 4% no máximo. Eu não posso concordar, práticamente, com a classificação de dificuldades, ou menor ou maior facilidade de fundição da liga II com maior intervalo de solidificação. Eu acredito, explicação modesta que eu daria a isso, seria justamente o caso de uma liga II, o tempo necessário para solidificação do material que está ainda em estado líquido, é relativamente, bem maior que o caso da liga I e o caso da liga III. Então devido a êsse fato, criam-se zonas intermediárias chamadas pastosas; isso eu falo como um homem de fundição, não como um homem de metalurgia física da qual o Sr. é um eminente representante. Então há formação de zona pastosa que dificulta a alimentação das peças fundidas provocando porosidade. Eu gostaria que o Sr., talvez tendo mais conhecimento do que eu, pudesse explicar-me a razão prática porque acontece, no caso como bronze-alumínio, ela não apresenta êsse problema de microporosidade. E no caso de uma liga 80.10.10 (80 de Cu; 10 de Zn; 10 de Sn) apresenta o problema de microporosidade?

Édio

- O problema é um pouco diverso. No caso da liga binária Cu-Al, o problema abordado cai exatamente dentro da faixa designada como liga II, da figura 15. No caso da liga ternária 80.10.10, a explicação é mais complexa e não tenho em mãos o diagrama ternário para uma melhor justificativa.

- 1) Édio Vieira de Azevedo  
Prof. Catedrático de Metalurgia Física da EEUFMG
- 2) Ciro Bondesan dos Santos  
Pesquisador do Dpto de Aeronaves - IPD/CTA  
s. José dos Campos
- 3) Florentino da Cunha Mello  
Pesquisador do Depto de Materiais - IPD/CTA  
S. José dos Campos
- 4) Alvaro Manoel Pereira Garcia do Ó  
Eng<sup>o</sup> Metalurgista da Cia Siderúrgica Nacional  
de Volta Redonda - Rio de Janeiro